

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUŠTRISKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14381

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

Postupak za konverziju alifatičnih ugljovodonika.

Prijava od 14 maja 1937.

Važi od 1 maja 1938.

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

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

U bližem smislu, pronalazak se odnosi na postupak, koji predviđa upotrebu naročitih katalizatora i naročitih radnih uslova u pogledu temperature, pritiska i trajanja reakcije, pod kojima se alifatični ugljovodonici mogu efikasno pretvarati u aromatične ugljovodonike.

Pri neposrednoj pirolizi čistih ugljovodonika ili mešavina ugljovodonika, kao što se nailaze u frakcijama petroleuma ili u drugim prirodnim ili sintetički proizvedenim ugljovodoničkim mešavinama, reakcije, koje se obavljaju i koje proizvode aromatične od parafina i olefina vrlo su komplikovane prirode i ne mogu se baš lako regulisati i podešavati potrebama.

Opšte je poznata činjenica da kad god se, pri termičkom razlaganju ugljovodonika ili mešavina ugljovodonika u relativno uskim granicama, javljaju usputne ili posredne reakcije, pojavljuje se takođe i znatan gubitak vodonika, težnja ka taloženju ugljenika i obično mnogo širi opseg tački ključanja u celokupnoj proizvodnji tečnosti nego što je to bio slučaj u prvobitnom materijalu, koji je uzet za tretiranje. Pri osrednje strogim uslovima za krakiranje koji predviđaju primenu relativno niskih temperatura i pritiska, i vrlo kratko trajanje izlaganja krakirajućim uslovima, moguće je donekle da se krakirajuće reakcije regulišu tako da se ograniče na primarno razlaganje, usled čega se javlja minimalni gubitak vodoni-

ka i maksimalna proizvodnja nisko ključajućih frakcija, koje se sastoje od jedinjenja, koja predstavljaju delove prvobitnih jedinjenja veće molekularne težine.

U koliko se uslovi pirolize pooštavaju primenjujući više temperature i duže trajanje izlaganja pirolitičkim uslovima, pojavljuje se progresivno povećanje gubitka vodonika i veliki broj sekundarnih reakcija, koje imaju za posledicu ponovno spajanje primarnih radikala radi stvaranja polimera, a takode se javlja i ciklizacija radi stvaranja naftena i aromatika; međutim, mehanizam tih reakcija tako je komplikovane prirode, da danas imamo vrlo malo stvarnog obaveštenja o tome, i pored veoma opsežnih i mnogobrojnih eksperimenata, koji su vršeni u vezi sa time i raznih teorija, koje su postale radi njihovog objašnjenja. Ipak se može reći uopšte da se ta jedinjenja, počevši sa parafinskim ugljovodonicima, koji predstavljaju najveći stepen zasićenosti, pretvaraju progresivno u olefine naftene, aromatične i najzad u ugljenik i vodonik i druge lake postojeće gasove. Ne može se, ipak, iz prednjeg izlaganja izvoditi zaključak da je neki naročiti uspeh bio postignut pri pretvaranju makojeg bilo datog parafina ili drugog alifatičnog ugljovodonika u neki aromatični ugljovodonik istog broja ugljenikovih atoma putem napred citiranih progresivnih stupnjeva. Ako se kakav uspeh i postigne ili se tim putem ide, obično se dobijaju vrlo slabi rezultati, nedovoljni da bi imali makakvog praktičnog značenja.

Ispitivanje i tražnja katalizatora, koji

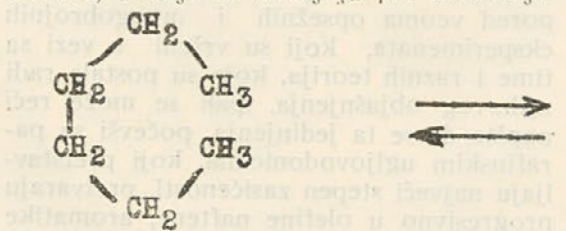
bi specifično regulisali i pospešavali poželjne konverzije reakcije između ugljovodonika bili su praćeni uobičajenim teškoćama na koje se nailazi i pri traženju katalizatora za druge reakcije, pošto ne postoje osnovna načela niti pravila sa pretskazivanjem efikasnosti katalitičnog materijala, i cela se ta veština zasniva manje više na empiriji. Pri upotrebi katalizatora čak i u vezi sa konverzionim reakcijama između čistih ugljovodonika, a naročito u vezi sa pretvaranjem relativno teških destilata i ostataka, kojih ima dosta i služe za krakiranje, postoji opšta težnja, da se razlagajuće reakcije obavljaju vrlo velikom brzinom, usled čega nastaje potreba da se primenjuju vrlo kratki vremenski faktori i vrlo tačno regulisanje temperature i pritiska, da bi se izbeglo opsežno razlaganje. Nailazi se još i na druge teškoće kao što je održavanje postojanosti katalitičnog dejstva upotrebjenog katalizatora u pirolizi, pošto se obično javlja i vrlo brzo taloženje ugljeničkog materijala na površinama i u porama katalizatora.

Prednji kratki pregled zanata pirolize ugljovodonika dat je radi prikaza opšte pozadine, da bi se ukazalo na poboljšanje u tim postupcima, koja su obuhvaćena i sadržana u ovom pronalasku, i koja se mogu primenjavati na tretiranje čistih parafinskih ili olefinskih ugljovodonika, mešavine ugljovodonika, koje sadrže velike procenete parafinskih ugljovodonika, kao što su relativno uske frakcije proizvedene pri destilaciji potroleuma i analognih frakcija, koje sadrže nezasićene a takođe i zasićene pravo-lančane ugljovodonike, i koje se dobijaju pri krakiraju-

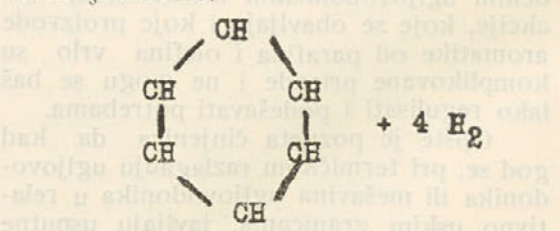
ćim radnjama primenjenim na težim frakcijama petroleuma.

U jednom specifičnom izvodenju, pronalazak se sastoji u pretvaranju alifatičnih ugljovodonika, ubrajajući tu parafinske i olefinske ugljovodonike, u aromatične ugljovodonike, podvrgavajući ih na visokoj temperaturi iznose od 400 do 700°C., dodiru za određeno vreme od 5 do 50 sekundi, dodiru sa katalitičnim materijalom, koji sadrži velike proporcije nosećeg materijala relativno niske katalitične aktivnosti, koji nosi male proporcije jedinjenja elemenata odabranih između onih, koji se nalaze u levoj koloni IV grupe periodične tabele, koja jedinjenja imaju relativno veliko katalitično dejstvo.

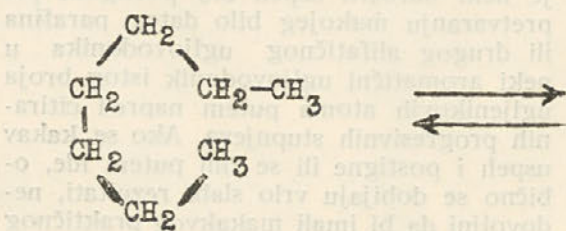
Prema ovom pronalasku, alifatički ili pravo-lančani ugljovodonici sa 6 ili više ugljenikova atoma u lančanom porętku u svome sastavu, specifički se dehidrogenišu na takav način, da lanac ugljenikovih atoma pretrpi promene u pravcu zatvaranja kruga i da se to zatvaranje obavi uz proizvodnju, u najprostijem slučaju, benzena od normalnog heksana ili normalnog heksena, a takođe i raznih alkil-derivata benzena od parafina veće molekularne težine. Pod pravilno regulisanim uslovima trajanja dodira, temperature i pritiska, mogu se dobiti vrlo veliki dobitci, u iznosu od 75% do 90%, benzena ili aromatičkih jedinjenja, što je daleko iznad svih ranije postizvanih rezultata u ovoj veštini sa ili bez upotrebe katalizatora. Radi prikaza i primera vrsta ugljovodoničnih konverzionih reakcija, koje se specifično pospešavaju ovde naznačenom vrstom katalizatora, dajemo sledeće strukturne jednačine:



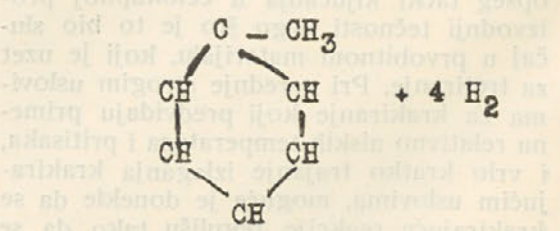
Normalni heksan



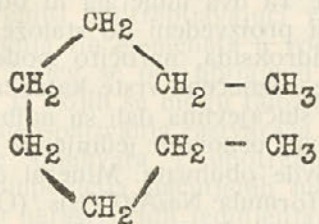
Benzen



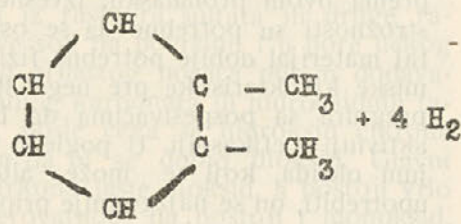
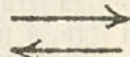
Normalni heptan



Toluen



Normalni oktan



O-ksilen

U prednjoj tabeli strukturnih formula, primarni parafinski ugljovodonici bili su pretstavljeni kao skoro zatvoreni krug umesto uobičajene pravolinijske pretstave i to radi ukazivanja na mogući mehanizam, kojim se reakcije sprovode. Ne čini se nikakav pokušaj da se ukaže na moguće međuvremeno postojanje monoolefina, diolefina, heksametilena ili alkiliranih heksametilena, koji mogu postati gubitkom raznih količina vodonika. Do danas nije poznato da li se zatvaranje prstena javlja gubitkom jednog vodonikovog molekula ili se dehidrogenisanje lančanih ugljenika obavlja tako, da je prvo ciklično jedinjenje, koje se stvara, baš neki aromatik kao što je benzen ili neki od njegovih derivata. Gornje tri jednačine relativno su proste prirode i prikazuju na opšti način vrstu reakcija koje se obavljaju, ali u slučaju normalnih parafina ili monoolefina veće molekularne težine nego oktan, a takođe i u slučaju razgranato lančanih jedinjenja, koja sadrže razne alkilne zamenjujuće grupe u raznim položajima duž šesto-atomnog ugljeničnog lanca, daleko komplikovanije reakcije se obavljaju. Na primer, kod primarnog jedinjenja kao što je 2,3-dimetilheksan, glavni dobijeni proizvod verovatno je o-ksilen, mada se istodobno proizvode i znatne količine jedinjenja, kao što su etilbenzen, što pokazuje obavljanje izomerizacije dve zamenjujuće metil-grupe. Kod nonana, koji su pretstavljeni jedinjenjem 2, 3, 4-trimetilheksanom, javlja se stvaranje ne samo metilena, već takođe i jedinjenja kao što su metil-etilbenzol i razni propilbenzoli.

Iz prednjega se može videti da se opseg ovog pronalaska najradije ograničava na tretiranje alifatičkih ugljovodnika koji sadrže najmanje šest ugljenikova atoma u pravo-lančanom poretku. Kod parafinskih ugljovodnika, koji sadrže manje od šest ugljenikova atoma u pravolinijskom poretku, može se obaviti i nešto stvaranja aromatika i to usled primarnih izomerišućih reakcija, mada će, naravno, opseg tih stvaranja znatno varirati prema vrsti jedinjenja i radnim uslovi-

ma. Postupak se vrlo lako daje primenjivati na parafine od heksana nagore do dodekana i njihove odgovarajuće olefine. Sa povećanjem molekularne težine preko te tačke, procenat neželjenih pobočnih reakcija težji da se povećava, usled čega i dobitak željenih alkiliranih aromatika počinje da se proporcionalno smanjuje.

Ovaj se pronalazak odlikuje upotrebom naročite grupe složenog katalitičnog materijala, kod kojih se kao osnovni katalizatori upotrebljavaju izvesni refraktorni oksidi i silikati, koji sami po sebi imaju vrlo slabo katalitičko svojstvo pri dehidrogenacionim i ciklizacionim reakcijama, ali koji se u mnogome poboljšavaju u tome pogledu, dodavanjem izvesnih pospešivača ili sekundarnih katalizatora u malim proporcijama. Taj osnovni noseći materijal najradije treba da je jedre i refraktorne prirode, tako da je sposoban da se odupire teškoj službi, koju katalizator mora da izdržava u pogledu temperature za vreme rada i regeneracije pomoću vazduha, ili koje druge oksidišuće gasne mešavine, posle njegovog zagađivanja ugljeničnim talozima usled dugotrajne upotrebe. Kao primer za materijal, koji se može upotrebiti u zrnastom obliku kao nosač za najradije upotrebljavane katalitične supstance, mogu se pomenuti sledeći:

- Magnezijum oksid,
- Aluminijum oksid,
- Boksit,
- Bentonitkse gline,
- Montmorilonitske gline,
- Kizelgur,
- Zdrobljeni šamot,
- Zdrobljeni belutak,
- Glaukonit (zeleni pešćar)

Treba naročito istaći, da na polju katalize postoje vrlo malo pravila, koja bi mogla služiti za pretskazivanje koji će materijal katalizirati neku datu reakciju. Najveći deo katalitičkih radova izvođen je na čisto empiričnoj osnovi, čak iako su ponekad izvesne grupe elemenata ili jedinjenja manje više jednovremeni u pospešavanju izvesnih vrsta reakcija.

Što se tiče osnovnog katalitičnog

materijala, koji se najradije upotrebljava prema ovom pronalasku, izvesne predostrožnosti su potrebne da se osigura, da taj materijal dobije potrebne fizičke i hemiske karakteristike pre nego što se impregnira sa pospešivačima da bi postali aktivniji i efikasniji. U pogledu magnezijum oksida, koji se može alternativno upotrebiti, on se najzgodnije priprema kalciniranjem minerala magnezita, koji se najčešće može naći u masivnoj ili zemljasto-voj vrsti a vrlo retko u kristalnom obliku, i onda su mu kristali romboedralni. Mineral je vrlo čest i može se lako dobiti uz vrlo nisku cenu. U mnogim prirodnim magnezitima, magnezijum oksid može biti zamenjeno do iznosa od više procenata fero-oksikom. Čisto jedinjenje počinje da se raspada već na temperaturi od 350° C., kada se stvara oksid, ali brzina raspadanja dostiže praktičnu vrednost tek na znatno višoj temperaturi, obično u visini od 800° C., do 900° C.

Magnezitu je srodan dolomit, koji je mešani karbonat kalcijuma i magnezijuma; mineral dolomit nije tako zgodan za upotrebu kao relativno čisti magnezit, bar što se tiče postupka prema ovom pronalasku. Magnezijum karbonat, pripremljen taloženjem ili drugim hemiskim postupcima, može se alternativno upotrebiti u mesto prirodnog minerala, čime se omogućava njegova upotreba kao aktivni sastojak masa, koje sadrže noseći materijal relativno internog karaktera, a u nekim slučajevima omogućava se proizvodnja katalizatora veće efikasnosti i dužeg trajanja. Nije potrebno da se magnezit potpuno pretvori u oksid, samo se po pravilu najradije to pretvaranje vrši bar najmanje preko 90%, a to će reći, tako da manje od 10% karbonata zaostane u kalciniranom mineralu, odnosno materijalu.

Aluminijum oksid, koji se najradije upotrebljava kao noseći osnovni katalitični materijal za izradu katalizatora za ovaj postupak, može se dobiti od prirodnog minerala aluminijum oksida, ili ruda kao što su boksit, ili od karbonata kao što je davsonit, i to putem pravilne kalcinacije, ili se može pripremiti taloženjem aluminijum hidrata iz rastvora aluminijum sulfata ili raznih stipsa, i dehidratiranjem taloga aluminijum hidroksida pomoću toplote, pri čemu je uobičajeno a i poželjno i korisno, da se on dalje tretira sa vazduhom ili drugim gasovima ili na koji drugi način, radi aktiviranja pre upotrebe.

Dva se hidratirana oksida aluminijuma nalaze u prirodi, i to boksit, čija je formula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ i diaspor, $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Kod oba ova oksida seskvi-oksidi gvožđa može

biti prisutan i delimično zamenjivati aluminijum oksid. Ta dva minerala ili odgovarajući oksidi proizvedeni od staloženog aluminijum hidroksida, naročito podesni za izradu ovde naznačene vrste katalizatora, a u nekim slučajevima dalji su najbolje rezultate od svih osnovnih jedinjenja čija se upotreba ovde obuhvata. Mineral davsonit, čija je formula $Na_2Al(CO_3)_3 \cdot (OH)_3$ jeste drugi mineral, koji se može upotrebiti kao izvor aluminijum oksida.

Najbolja praksa u završnom stupnju pripreme aluminijum oksida za osnovni materijal za katalizator, jeste da se on zagreje za izvesno vreme do temperatura u približno istom opsegu kao što se primenjuje za kalcinaciju magnezita, to jest, od 800° do 900° C. To verovatno ne odgovara potpunom dehidratiranju hidroksida, ali izgleda da daje katalitični materijal vrlo dobre istrajnosti i poroznosti, tako da se može odupirati kroz duge periode službe razoravajućem dejstvu službe i regeneracije, koje on mora da izdrži. U slučaju glina, koje mogu služiti kao osnovni katalitični materijal za nošenje pospešivača, bolji je materijal onaj koji je bio tretiran kiselinom da bi postao više silikatniji. Te se gline mogu obraditi u zrnevlje ili koji drugi oblik na bilo koji način pre ili posle dodavanja pospešivajućeg katalizatora, pošto one obično već sadrže veliki procenat sitnog materijala. Dodavanjem izvesnih od pospešivača, izgleda da se vrši izvesno vezujuće dejstvo na njih, tako da se formirani materijal može upotrebljavati bez bojazni od strukturnog raspadanja za vreme službe.

Naša su ispitivanja takođe definitivno pokazala da se katalitična efikasnost materijala, kao što su aluminijum oksid, magnezijum oksid i gline, koji mogu sami po sebi već imati izvesnu katalitičnu podobnost i sposobnost, može vrlo mnogo poboljšati prisustvom jedinjenja naznačenih elemenata u relativno malim količinama, obično u iznosu manjem od 10% po težini nosećeg materijala. Najuobičajenija praksa je da se upotrebe katalizatori koji sadrže 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 materijala, obično obuhvataju jedinjenja a naročito okside elemenata iz leve kolone IV grupe elemenata periodične tabele, u koje se ubrajaju titan, cirkon, cer, hafnijum i torijum. Uopšte, skoro sva jedinjenja naznačenih elemenata imaju izvesnu katalitičnu sposobnost, 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 kojeg se oni upijaju u zrnaste nosače, ili iz kojih se mogu taložiti na nosače putem isparivanja rastvarača. Pronalazak dalje obuhvata i upotrebu katalizatorskih kompozicija načinjenih mešanjem relativno nerastvornih jedinjenja sa nosačima bilo u mokrom, bilo u suvom stanju. U sledećim stavovima nabrojana su neka od tih jedinjenja naznačenih elemenata, koja su rastvorna u vodi i koja se mogu upotrebiti za dodavanje katalitičnog materijala nosačem materijala. Poznati oksidi tih elemenata takode su pobrojani.

Titan:

Jedinjenja, koja će u krajnjoj liniji dati titanijumske katalizatore pri zagrevanju do odgovarajuće temperature, upijaju u sebe titanijumski materijal mešanjem sa toplim vodenim rastvorom rastvorljivih titanijumovih jedinjenja, kao što je na primer titanijum nitrat, čija je formula $5\text{TiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koji je dovoljno rastvoran u toploj vodi da se može lako upotrebiti kao izvor titanijum oksida. Druga rastvorljiva jedinjenja, koja se mogu upotrebiti za obrazovanje katalitičnih taloga, koji sadrže titanijum, jesu razni titanati alkalnih metala. Druga jedinjenja titanijumovih kiselina, ubrajajući tu i jedinjenja teških i zemno-alkalnih metala, mogu se rasprostrti na nosače putem mehaničkog mešanja u mokrom ili suvom stanju. Niži oksidi su uopšte bolji katalizatori. Oksidi koji nastaju raspadanjem jedinjenja kao što su nitrati i heksahidrati u najvećem iznosu jeste TiO_2 titanijum dioksid. Međutim, ovaj se oksid redukuje vodonikom ili gasovima i parovitim proizvodima, koji nastaju raspadanjem mono-olefina koji se tretiraju u prvim stupnjevima reakcija, tako da je bitan katalizator za najveći deo tretiranja u stvari seskvioksid Ti_2O_3 .

Cirkon:

Rastvorljiva jedinjenja cirkona, koja se mogu upotrebiti kao primarni izvori za katalitični materijal u vodenom rastvoru, obuhvataju slabo rastvorljivi cirkon-amonijum fluorid, tetrahlorid, fluorid, jodid i naročito više rastvorljive selenate i sulfate cirkona. Kristalasti selenat ima formulu $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dok je formula sulfata, koji je od njih dva rastvorljiviji, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kao i kod drugih alternativno po-

desnih elemenata, tetrahidroksid se može staložiti iz rastvora sulfata ili druge rastvorljive soli na površinu i u pore nekog aktivnog zrnastog nosača putem dodavanja alkalnog karbonata ili hidroksidnih taložnika, posle čega se hidroksid cikrona kalcinira da bi se dobio dioksid. Glavni oksid cirkona jeste dioksid, a postoji vrlo malo verovatnoće da postoji i monoksid, pošto se dioksid ne može redukovati vodonikom na osrednjim temperaturama, a bilo je dokazano da ugljen u električnim pećima redukuje dioksid neposredno u metal.

Cer:

Pravilno pripremljeni i aktivisani nosač samelje se i proseje da bi se dobilo zrnevlje relativno male veličine, približno da prođe kroz sito od 1,6 do 8 rupa na santimetar, i to se zrnevlje učini da upije jedinjenja, koja će u krajnjoj liniji dati cerijumova jedinjenja pri zagrevanju do pogodne temperature, putem mešanja sa toplim vodenim rastvorima rastvorljivih jedinjenja cerijuma, kao što je cerijum nitrat, čija je formula $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koji je dovoljno rastvorljiv u toploj vodi da se može lako upotrebiti kao izvor za cerium okside. Druga rastvorljiva jedinjenja, koja se mogu upotrebiti za stvaranje katalitičnih taloga, koji sadrže cera, jesu ceronitrati alkalnih metala, kao što je 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 teških i zemno-alkalnih metala, mogu se rasprostreti na nosećem materijalu pomoću mehaničkog mešanja u suvom ili mokrom stanju. Cerijum ima veći broj oksida. Niži oksidi su po pravilu najbolji katalizatori. Oksidi cera su trioksid CeO_3 , dioksid CeO_2 heptoksid Ce_4O_7 i seskvioksid Ce_2O_3 .

Dioksid postaje pri prženju cero-nitrata, cero-sulfata, cero-karbonata ili cero-oksalata, a takode i prženjem ceri-nitrata, ceri-sulfata ili ceri-hidroksida. Vodonik redukuje dioksid u heptoksid, i vrlo je verovatno da taj oksid više izvesna količina seskvioksida u stvari i jesu aktivni katalizatori.

Hafnijum:

Opšte uzevši, osobine hafnijuma, sa hemiske a donekle i sa katalitičke tačke gledišta, stoje negde između osobina cirkona i tora, mada su u najvećem broju reakcija, hafnijumova jedinjenja ponašaju vr-

lo slično jedinjenjima cirkona. Postoji samo jedan poznati oksid, dioksid hafnijuma HfO_2 i ovaj se oksid ne može lako redukovati, i najverovatnije ostaje u tome stanju i kad se upotrebi u manjim proporcijama kao sastojak katalitičkih kompozicija pri reakcijama za dehidrogenaciju ugljovodonika. Rastvorljiva jedinjenja hafnijumova jesu oksihlorid, čija je formula $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i oksalat, koji je rastvoran u višku oksalne kiseline. Mešanjem ovog rastvora oksalata sa raznim predloženim nosačima i isparivanjem rastvora, dobija se taložni materijal, koji se može pržiti ili kalcinirati da se ostavi talog od dioksida. Katalizatori sa sulfidom hafnijuma mogu se načiniti pržeći kompozicije od relativno internog nosača i hafnijum sulfata na temperaturama oko 500°C . Usled retkosti hafnijumovih jedinjenja, ona se vrlo retko upotrebljavaju u industriji, mada je nadeo da je oksid veoma pogodan i da vrlo povoljno utiče na katalizu reakcija koje ovde dolaze u obzir.

Tor :

Element torijum ili tor daje više jedinjenja, koja se mogu upotrebljavati kao primarni izvori za katalitični materijal za taloženje na ovde opisanu vrstu nosača. Sledeća jedinjenja su dovoljno rastvorljiva u vodi da se mogu upotrebiti u vodenom rastvoru da se zasiti preparirani zrnasti noseći materijal: bromid tora, ThBr_4 , hlorid ThCl_4 , jodid ThI_4 , i nitrat tora $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, koji se naročito zgodno upotrebljava kao tetrahidratisana ili dodekahidratisana so. Od svih napred pomenutih rastvorljivih soli, tetrahidroksid $\text{Th}(\text{OH})_4$ može se taložiti upotrebom karbonata ili hidroksida alkalija, i može se posle toga pržiti ili kalcinirati da bi se dobio dioksid. Fosfati i sulfati pa čak i sulfidi relativno su nerastvorni i mogu se izmešati sa nosećim zrnavljem bilo u mokrom ili suvom stanju. Nitrat se može pržiti da bi se dobio dioksid.

Mada je bilo tvrđeno da postoje i drugi oksidi tora, kao na primer, pentatrioksid, Th_3O_5 i monoksid ThO , a takode i jedan peroksid čija bi formula bila Th_2O_7 , bilo je dokazano da je glavni katalitički oksid u radnjama ovde opisanog tipa, jedino baš obični dioksid. Mora se naročito naglasiti da smatramo da je oksid baš najpovoljniji katalizator, pošto on uopšte pokazuje mnogo veće i selektivnije katalitično dejstvo nego makoje drugo jedinjenje, koje bi se načinilo ili staložilo na noseće površine.

Najopštiji način za dodavanje pospeša-

vajućeg materijala pripremljenom i najradije upotrebljavanom nosećem materijalu, koji, ako je ispravno pripremljen, pokazuje vrlo veliku apsorpcionu sposobnost, jeste da se pripremljeno zrnavlje izmeša sa rastvorima soli, koje daju željena pospešavajuća jedinjenja pri prženju pod povoljnim uslovima. Zrnavlje može imati veličinu prolaska kroz sito od 1,6 do 8 rupa na santimetar. U nekim slučajevima, zrnavlje se može samo razmutiti u rastvore soli, koji su tek mlaki, i držati sve dok se rastvorena jedinjenja nisu sakupila na zrnavlju bilo putem apsorpcije ili okluzije, posle čega se zrnavlje izvadi iz suviška rastvora taloženjem ili cedenjem, pa se ispere sa vodom radi otklanjanja suviška rastvora i pali, odnosno, prži se da bi se dobio talog ili ostatak od željenog pospešivača. U slučaju izvesnih jedinjenja vrlo male rastvorljivosti, može postati neophodno da se rastvor dodaje u sukcesivnim delovima osnovnom upijajućem i nosećem materijalu, uz međuvremeno zagrevanje da bi se ispario rastvarač i da se time postigne željena količina pospešivača staloženog na površini i u porama osnovnog katalizatora. Temperature, koje se primenjuju za sušenje i kalcinaciju, posle dodavanja pospešivača iz rastvora, zavisice poglavito od individualnih osobina jedinjenja koje se dodaje te se ne mogu postaviti opšte granice temperature za ovaj stupanj izvođenja postupka.

U nekim slučajevima, pospešivači se mogu taložiti iz rastvora dodavanjem taložnika, koji će učiniti da se pospešivači stalože na površini i u pore katalitičnog zrnavlja. Po pravilu postupak mehaničkog mešanja najradije se ne primenjuje, mada se u nekim slučajevima, kao što su hidratisana i lako topljiva jedinjenja, ta jedinjenja mogu mešati sa pravilno određenim proporcijama osnovnog katalizatora i ravnomerno se na njih rasprostirati za vreme dok se tope ili rasplinjuju toplotom.

Što se tiče relativnih proporcija osnovnog katalitičnog materijala i pospešavajućeg materijala, može se uglavnom navesti da se pospešavajući materijal dodaje u proporcijama, koje su uglavnom manje od 10% po ukupnoj težini kompozicije. Promene u katalitičnom dejstvu pospešivača na osnovni noseći materijal, koje se postižu menjajući procenat makojeg dodatog jedinjenja ili mešavine jedinjenja, staloženih na noseći materijal, nisu stvar tačnih proračuna, već stvar određivanja putem eksperimenata i probe. Vrlo se često znatna povećanja u katalitičnom dejstvu mogu postići taloženjem sasvim malih procenata, 1% ili 2% nekog pospešavajućeg jedinjenja na površinu i pore nosećeg ma-

terijala, mada je opšta prosečna vrednost oko 5%.

Nadeno je od bitne važnosti po proizvodnju velikih dobitaka aromatika od alifatičnih ugljovodonika, kada se upotrebljavaju ovde naznačene vrste katalizatora, da se upotrebe temperature od 400 do 700° C., trajanje kontakta približno 6 do 50 sekundi i pritisak približno atmosferski, razume se već prema i u zavisnosti od vrste alifatičkog ugljovodonika ili mešavine ugljovodonika, koji se imaju tretirati. Primena pritiska nižeg od atmosferskog, jačine oko 0,25 atmosfera apsolutnih, može imati blagotvorno dejstvo, jer smanjeni pritisci obično potpomažu selektivne dehidrogenacione reakcije, ali se s druge strane smatra, da nešto viši pritisci od atmosferskog, u iznosu manje od 7 atmosfera, teže da povećaju kapacitet industrijskih postrojenja tako da se u praksi traži i primenjuje kompromis između te dve činjenice. Trajanje dodira materijala sa katalizatorom, koje se obično primenjuje kod normalnih parafinskih i mono-olefinskih ugljovodonika sa 6 do 12 ugljenikova atoma u molekulu, iznosi od 6 do 20 sekundi. Oni, koji su upoznati sa zanatom konverzije ugljovodonika u prisustvu katalizatora, razumeće da se faktori temperature, pritiska i trajanja dodira moraju vrlo često menjati i podešavati prema rezultatima prethodnih eksperimenata da bi se postigli najbolji rezultati u makojem datom slučaju. Kriterijum najvećeg dobitka aromatika utvrđivaće najbolje radne uslove. U opštem smislu, odnos između trajanja dodira, temperature i pritiska najradije se tako podešava da se primene prilično strogi radni uslovi, sa dovoljno oštine, da se osigura maksimalna količina željenih ciklizirajućih reakcija uz minimalnu pojavu neželjenih pobočnih reakcija. Ako se primenjuje suviše kratko trajanje dodira, konverziona reakcije neće se protegnuti dalje od običnog dehidrogenisanja, te će dobitak olefina i diolefina predominirati nad dobitkom aromatika.

Mada se ovaj postupak naročito zgodno može primenjivati na proizvodnju odgovarajućih aromatika od alifatičkih ugljovodonika ili mešavina alifatičnih ugljovodonika, pronalazak se takode može primenjivati i na proizvodnju aromatika od alifatičkih ugljovodoničnih mešavina kao što su destilati od parafinskog ili mešovite osnove sirovog petroleuma. U tome slučaju, aromatički karakter destilata biće povećan i po pravilu njegov oktanski broj biće veći. Ako se želi i ako se nade za potrebno i moguće na bazi koncentracije, aromatici proizvedeni u tim ugljovodonič-

nim mešavinama, mogu se izdvojiti putem destilacije u frakcije odgovarajućeg opsega ključanja, posle čega se na njah dejstvuje reagensima, koji su sposobni da selektivno sa njima reagiraju. Drugi način za koncentraciju aromatika jeste upotreba selektivnih rastvarača kao što su tečni sumpcr-dioksid, alkoholi, furfurool, hloreks itd., itd.

Pri izvođenju postupka, opšta procedura je da se ugljovodonici ili njihove mešavine ispare i da se, posle zagrevanja do podesne temperature između napred pomenutih granica, propuštaju kroz stacionarne mase zrnastog katalitičnog materijala u vertikalnim cilindričnim kolonama ili u redovima cevi u paralelnoj vezi, koje su ispunjene katalizatorskom kompozicijom. Pošto su reakcije endotermalne, može biti potrebno da se dodaje toplota spolja, da bi se održala najpovoljnija reakciona temperatura. Posle prolaza kroz katalitičnu zonu, proizvodi se podvrgavaju frakcioniranju da bi se izdvojile frakcije koje sadrže željene aromatičke proizvode uz izdvajanje postojećih gasova, a nepretvoreni ugljovodonici i teži zaostali materijal, koji se takode izdvajaju posebno, odnose se i upotrebljavaju na najpodesniji način, već prema njihovom sastavu. Opšti dobitak aromatika može se povećati ponovnim vraćanjem nepretvorenih pravo-lančanih ugljovodonika radi ponovnog tretiranja zajedno sa svežim materijalom, mada je to manje više očevidan postupak i nije naročita osobina baš samo ovog postupka.

Vrlo je važna odlika ovde opisanog postupka, da pare, koje se podvrgavaju dehidrogenaciji, moraju biti oslobođene od svih tragova vodene pare, pošto prisustvo makojeg znatnog iznosa vodene pare, smanjuje katalitičnu selektivnost katalitične kompozicije, i to u znatnom iznosu. Već s obzirom na empirično stanje katalizatorske veštine, ne nameravamo da ovde izložimo neko potpuno objašnjenje razloga za ovo škodljivo dejstvo vodene pare na tok ovde opisanog tipa kataliziranih reakcija, ali se može napomenuti da je dejstvo vodene pare u smeru prouzrokovanja delimičnog hidratisanja osnovnog nosećeg materijala, kao što je aluminijum i magnezijum oksid, i nekih od aktivnih pospešivača, i to usled preferencijalne adsorpcije, tako da su ugljovodonici u stvari sprečeni da dođu u dodir ili da se adsorbuju aktivnom katalitičnom površinom.

Ovde naznačeni tipovi katalizatora naročito su podesni za efikasno uklanjanje vodonika iz lančanih jedinjenja i to na taj način, da se njihova ciklizacija može pospešavati bez uklanjanja vodonika sa kraj-

njeg ugljenikovog atoma, tako da pri tome i krajnja i pobočne alkil-grupe mogu da se pojavljuju kao zamenjujuće grupe u benzinskom prstenu; pri tome je bilo utvrđeno da pri podesnim radni muslovima, oni ne teže da potpomažu u nekom znatnom iznosu neželjene pobočne reakcije, koje bi vodile taloženju ugljenika ili ugljeničnog materijala, i zbog toga razloga zadržavaju reaktivnu sposobnost kroz relativno vrlo dugo radno vreme. Kada njihova aktivnost počinje da opada usled produžene upotrebe, vrlo se lako daju regenerirati prostim oksidisanjem vazduhom ili drugim oksidišućim gasom na osrednjoj temperaturi, obično između granica upotrebljenih za dehidrogenaciju i ciklizaciju. Ovim se oksidisanjem vrlo efikasno uklone čak i tragovi ugljeničnog taloga, koji zagađuju površinu zrnevlja i smanjuju njihovu efikasnost. Karakteristično je za ovde naznačene vrste katalizatora da se oni mogu neprekidno i uzastopno regenerirati bez skoro ikakvog ili sa vrlo postepenim gubitkom katalitične efikasnosti.

Za vreme oksidacije vazduhom ili kojom drugom oksidišućom gasnom mešavinom prilikom regeneriranja delimično utrošenog materijala, postoji dovoljno indikacija da se može tvrditi da se pri upotrebi nižih oksida, oni pretvaraju u velikom iznosu ako ne i potpuno u više oside, koji se spajaju sa osnovnim nosećim materijalom radi stvaranja jedinjenja najrazličitijeg sastava. Docnije se ta jedinjenja raspadaju dodiranjem sa redukujućim gasovima u prvim stupnjevima službe i ponova stvaraju niže okside te tako regenerišu pravi katalizator a time i prvobitnu katalitičnu aktivnost.

Prvi primer:

Punjenje od normalnog heksana, dobijenog pažljivim fracioniranjem pensilvanskog sirovog ulja, utvrđeno je da je imalo tačku ključanja od $68,8^{\circ}\text{C}$., i refraktivni indeks 1,3768 što vrlo blizu odgovara osobinama čistog jedinjenja. Opšti postupak za izradu katalizatora bio je da se rastvori titanov nitrat u hladnoj vodi i da se taj rastvor upotrebi kao sredstvo za eventualno dodavanje titanijum oksida nekom nosećem materijalu. Zasićeni rastvor titanovog nitrata u 100 delova vode pripremljen je i dodat u oko 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio pripremljen kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700°C ., mlevenjem i prosejavanjem da se dobije zrnevlje prolaska kroz sito od 3 do 5 rupa na santi-

metar. Upotrebljavajući napred naznačene proporcije, aluminijum oksid je tačno upio ceo rastvor, te je zrnevlje bilo prvo sušeno na 100°C ., za oko dva časa, pa je tada temperatura bila popeta na 350°C ., u periodu od osam časova. Posle ovog kalcinirajućeg tretiranja, zrnevlje je bilo stavljeno u reakcionu komoru i titanovi oksidi redukovani u struji vodonika na temperaturi od oko 500°C ., kada je bilo pripravno za upotrebu.

Heksan je doveden u parovito stanje i propušan preko zrnastog katalizatora, koji je bio pripremljen na napred opisani način, primenjivajući pri tome temperaturu od 515°C ., bitno atmosferski pritisak i trajanje dodira od 18 sekundi. Dobitak čistog benzena pod tim uslovima naden je da iznosi po težini 47% normalnog heksana, koji je tretiran. Ponovnim vraćanjem radi tretiranja nepretvorenog materijala, krajnji rezultat u dobitku benzena popet je do 77%.

Drugi primer:

Normalni heptan bio je tretiran sa istom vrstom katalizatora kao u prvom primeru ali na temperaturi od 560°C ., bitno atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od 13 sekundi. Dobitak toluena pri jednom propušanju iznosio je 48% po težini i ponovno je bilo utvrđeno da se vraćanjem nepretvorenog normalnog heptana ukupan dobitak željenog toluena može na kraju popeti na 77%.

Treći primer:

Da se naprave zrnaste katalitične čestice, pripremljen je aluminijum oksid kalciniranjem na temperaturi od oko $815,5^{\circ}\text{C}$., (zrnevlje je imalo veličinu prolaska kroz sito od 4 do 8 rupa na santimetar) i zrnevlje je zatim razmućeno u osrednje zasićeni rastvor cirkonijum sulfata uz dodavanje rastvora natrijum hidroksida radi staloženja cirkonijum hidroksida na zrnevlje od aluminijum oksida. Posle toga je zrnevlje bilo ocedeno, isprano i žareno da se hidroksid pretvori u cirkonijum dioksid, koji je dejstvovao kao katalizator. Normalni heksan je isparen i propušan preko zrnastog katalizatora, pripremljenog kao što je opisano, upotrebljavajući temperaturu od 520°C ., bitno atmosferski pritisak i trajanje dodira od 17 sekundi. Dobitak u čistom benzenu pod tim okolnostima naden je da iznosi 46% po težini od količine tretiranog normalnog heksana.

Ponovnim vraćanjem nepretvorenog materijala radi tretiranja, krajnji dobitak benzena popet je na 76%.

Četvrti primer:

Upotrebljavajući isti katalizator kao što je pripremljen za postupak po primeru III, normalni heptan podvrgnut je konverzionim uslovima, koji su obuhvatali temperaturu od 555° C., atmosferski pritisak i trajanje dodira od 15 sekundi. Dobitak od 50% toluena bio je ostvaren već pri prvom pronalasku preko katalizatora pod tim uslovima, i ponovnim vraćanjem radi tretiranja nepretvorenog materijala, taj je dobitak na kraju popet na oko 75%.

Peti primer:

Opšta procedura za pripremu katalizatora bila je da se ceronitrat rastvori u vodi i da se taj rastvor upotrebi kao sredstvo za dodavanje cerovog oksida nosećem materijalu. 20 delova po težini ceronitrata bilo je rastvoreno u oko 100 delova po težini vode, pa je taj rastvor dodat u 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio pripremljen kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700° C., zatim mlevenjem i sejanjem da se dobije zrnavlje prolaska kroz sito od 3 do 5 rupa na santimetar. Upotrebljavajući navedene proporcije, aluminijum oksid tačno je apsorbovao taj rastvor, pa je zatim zrnavlje prvo bilo sušeno na 100° C., za vreme od oko dva časa, posle čega je temperatura bila podignuta na 350° C. u periodu od osam časova. Posle ovog tretiranja radi kalciniranja, zrnavlje je bilo stavljeno u reakcionu komoru i cerov dioksid redukovao u struji vodonika na oko 500° C., da bi se dobio oksid Ce_2O_3 kada je zrnavlje bilo spremno za službu.

Normalni heksan je bio isparen i propušten preko zrnastog katalizatora koji se sastojao od osnove od aluminijum oksida, koja je nosila oko 4% po težini cero-oksida, pri čemu je primenjivana temperatura od 525° C., bitno atmosferski pritisak i trajanje dodira od 21 sekunde. Dobitak čistog benzena pod tim okolnostima naden je da iznosi 44% po težini tretiranog normalnog heksana. Ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala radi tretiranja, krajnji dobitak benzena popet je na 74%.

Šesti primer:

Normalni heptan bio je tretiran sa istom vrstom katalizatora kao u primeru

V, samo na temperaturi od 570° C., bitno atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od 18 sekundi. Dobitak toluena pri jednokratnom propuštanju naden je da iznosi 44% po težini i ponovno je bilo utvrđeno da se ponovnim tretiranjem nepretvorenog materijala, tj. normalnog heptana, krajnji dobitak željenog toluena može popeti na 74%.

Sedmi primer:

Kao primer za izradu aromatičnih ugljovodonika dehidrogenacijom i ciklizacijom mono-olefina možemo rasmatrati slučaj normalnog heptana. Katalizator je bio pripremljen na isti način kako je bilo opisano u prvom primeru, i pare normalnog heptana bile su propuštene preko zrnastog katalizatora na temperaturi od 500° C., pod bitno atmosferskim pritiskom i trajanjem dodira od 15 sekundi. Jednokratnim propuštanjem dobio se toluen u količini, koja je iznosila 75% po težini tretiranog heptana, i pozitivno utvrđivanje toluena bilo je obavljeno njegovim pretvaranjem u dinitro-jedinjenje koje se je topilo naglo na temperaturi od 65° do 66° C.

Osmi primer:

Ovaj se primer daje da se ukaže na mogućnost izrade benzola od heksena pomoću ovde opisanog postupka. Upotrebljavajući katalizator sa oksidom cirkona, koji je pripremljen na opšti način pripremanja kako je bilo opisano u trećem primeru, normalni heksan je propuštan preko zrnastog katalitičnog materijala na temperaturi od 505° C., pod atmosferskim pritiskom i trajanjem dodira od 18 sekundi. Dobitak benzola bio je približno 70% pri jednokratnom propuštanju, i ovaj se dobitak može povećati do bitno 90% (devedeset od sto) ponovnim tretiranjem nepretvorenog olefina.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za konverziju 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 bitno od velike proporcije po težini nosećeg materijala, koji je relativno slabe katalitične aktivnosti i koji nosi male propor-

cije po težini metalnih jedinjenja, koja imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost i koja su odabrana iz grupe, koja obuhvata jedinjenja elemenata iz leve kolone grupe IV periodične tabele.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju na visokim temperaturama, u iznosu od 400 do 700° C., pritiscima od oko 0,25 apsolutne atmosfere do 7 atmosfere i za dužinu trajanja dodira od približno 6 do 50 sekundi, dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od bitno velikih proporcija po težini nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, koji je odabran iz grupe, koja obuhvata aluminijum oksid, magnezijum oksid, boksit, montmorilonitske gline, bentonitske gline, kizelgur, silicijum, šamotsku ciglu i glaukonit, koji materijal nosi male proporcije po težini jedinjenja elemenata sadržanih u levoj koloni četvrte grupe periodičnog sistema, koja obuhvata titan, cirkon, cer, hafnijum, i tor, koja jedinjenja imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju, pod bitno atmosferskim pritiskom, dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže bitno velike proporcije po težini nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, koji nose male proporcije po težini odabranih jedinjenja, koja imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost.

4. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže bitno velike proporcije po težini nosećeg materijala male katalitične aktivnosti, koji nose male proporcije po težini oksida elemenata sadržanih u levoj koloni četvrte grupe periodičnog sistema, koja obuhvata titan, cirkon, cer, hafnijum i tor, i koji oksidi imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorom, koji sadrži bitno veliku proporciju po težini aluminijum oksida, čija je katalitična aktivnost relativno mala, i koji nosi manju pro-

porciju po težini nekog oksida, odabranog od oksida iz grupe koja obuhvata okside titana, cirkona, cera, hafnijuma i tora, i koji oksidi imaju veliku katalitičnu aktivnost.

6. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim katalizatorima u obliku pripremljenog zrnevlja čija je veličina takva da 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 katalizatorima u obliku naročito obradenih čestica, kao što su dramlje.

8. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže bitno velike proporcije po težini nosećeg materijala relativno niske katalitične aktivnosti, koji nose odabrana jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti, i to u iznosu manjem od 10% a najradije oko 2% do 5% po težini celokupnog katalizatora.

9. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se parafinski ili monolefinski ugljovodonici sa šest do dvanajest ugljenikova atoma u molekula, podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže velike proporcije po težini nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti koji nose relativno male proporcije odabranih jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti.

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

11. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici, koji se imaju pretvarati, ispare, te se pare zagrevaju do konverzije temperature, i tako zagrejavane pare zatim se propuštaju kroz stacionarne mase čvrstih zrnastih katalizatora, smeštene u vertikalnim cilindričnim kolonama za tretiranje ili u redovima cevi paralelno povezanim.