

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14385

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

Postupak za konverziju alifatičnih ugljovodonika.

Prijava od 12 juna 1937.

Važi od 1 maja 1938.

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

Ovaj se postupak naročito odnosi na pretvaranje ili konverziju pravolančanih ugljovodonika u ciklične ugljovodonike, odnosno ugljovodonike sa zatvorenim lancem.

U bližem smislu, pronalazak se bavi postupkom, koji obuhvata upotrebu naročitih katalizatora i naročitih radnih uslova u pogledu temperature, pritiska trajanja reakcije, pod kojima se alifatički ugljovodonici mogu efikasno pretvarati u aromatične ugljovodonike.

Pri prostoj pirolizi čistih ugljovodonika ili mešavina ugljovodonika, kao što se mogu naći u frakcijama petroleuma ili drugih prirodno nalazećih se ili sintetički proizvedenih ugljovodoničkih mešavina, obavlja se reakcije, koje imaju za posledicu stvaranje aromatika od parafina i olefina, ali su one tako krajnje komplikovanog karaktera da se ne mogu pravilno i lako regulisati.

Opšte je poznata činjenica da se, pri termičkom razlaganju ugljovodoničnih jedinjenja ili ugljovodoničnih mešavina relativno uskog opsega tački ključanja, a i kada se pri tome javljaju posredne ili prelazne reakcije, uvek javlja uopšte znatan gubitak vodonika, težnja ka izdvajanju ugljenika i za opšte proširenje opsega tački ključanja u ukupnoj količini tečnih proizvoda, upoređujući to prema karakteristikama izvornog materijala. Pod osrednjim ili blagim radnim uslovima, koji obuhvataju relativno niske temperature i pritiske i kratko trajanje izlaganju krakirajućim uslovima i okolnostima, moguće je donekle

regulisati krakirajuće reakcije tako, da se one ograničavaju na primarno razlaganje, pri čemu je gubitak vodonika minimalan, dok je proizvodnja nisko ključajućih frakcija maksimalna, i sastoji se od jedinjenja, koja predstavljaju razlomke prvobitnog jedinjenja velike molekularne težine.

Ukoliko se radni uslovi pirolize poštavaju, upotrebljavajući sve više temperature i sve duže trajanje izlaganja piroličnim uslovima, postoje progresivno povećanje u gubitku vodonika i sve veći broj sekundarnih reakcija, koje obuhvataju ponovno spajanje primarnih radikala radi stvaranja polimera, a i nešto ciklizacije da se stvore nafteni i armoatoci, ali stvarni mehanizam, kojim se sve to obavlja u takvim slučajevima, toliko je komplikovane prirode, da je vrlo malo pozitivnog saznanja prikupljeno o tome, iako su vršena opsežna eksperimentisanja po tome predmetu i mnogobrojne teorije predlagane. Uopšte, može se reći, da počevši sa parafinskim ugljovodonicima, koji predstavljaju najveći stepen zasićenja, ta se jedinjenja progresivno menjaju u olefine, naftene, aromatičke i najzad u ugljenik i vodonik i druge lake i nezagušljive gasove. Iz gornjih navoda ne treba zaključiti da je pri tome postignut kakav veliki uspeh pri pretvaranju makojeg datog parafinskog ili kojeg drugog alifatičnog ugljovodonika u aromatični ugljovodonik sa istim brojem ugljenikovih atoma i putem navedenih progresivnih stupnjeva. Ako je štogod i učinjeno, obično je to bilo sa malim dobitkom željenih jedinjenja, bez velikog praktičnog zna-

čenja.

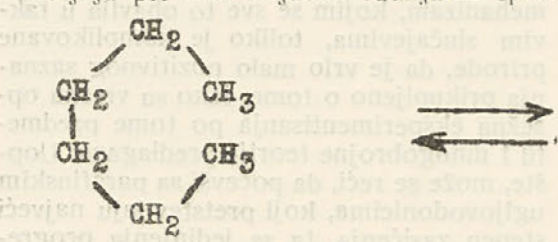
Istraživanje katalizatora, koji bi specifično regulisali i pospešavali željene konverzije reakcije između ugljovodonika bilo je praćeno sa uobičajenim teškoćama na koje se nailazi pri traženju katalizatora za druge tipove reakcija, pošto ne postoje osnovni zakoni ili pravila, koji bi pretskazivali efikasnost katalitičnog materijala, te je ceo ovaj zanat na manje više empiričkoj osnovi. Upotrebljavajući katalizatore čak i u vezi sa konverzionim reakcijama između čistih ugljovodonika, a naročito u vezi sa pretvaranjem relativno teških destilata i ostataka, kojih ima dosta za krakiranje, postoji opšta težnja kod razlagajućih reakcija da se obavljaju vrlo velikom brzinom, što iziskuje primenu vrlo kratkih vremenskih faktora i vrlo tačno regulisanje temperature i pritiska, da bi se izbeglo prekomerno razlaganje. Nailazi se i na druge teškoće pri održavanju efikasnosti upotrebljenog katalizatora u pirolizi, pošto se obično javlja vrlo brzo taloženje ugljeni-
nog materijala na površinama i u porama katalizatora.

Prednji kratki pregled rada ugljovodonične pirolize daje se radi prikaza opšte pozadine, prema kojoj se jako ističe ovde izloženo poboljšanje u tim postupcima, koje je plod ovog pronalaska, i koje se može primeniti na tretiranje čistih parafinskih ili olefinskih ugljovodonika, ugljovodoničnih mešavina, koje sadrže znatne procen-
te parafinskih ugljovodonika, kao što su relativno usko odvajane frakcije pri destilaciji petroleuma, i anologne frakcije, koje sadrže nezasićene a takode i zasićene pravolančane ugljovodonike; te se frakcije dobijaju pri krakirajućim radnjama spro-

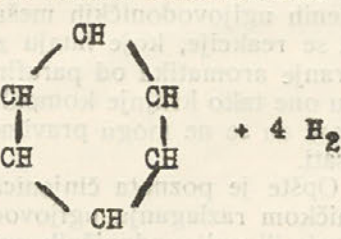
vedenim na težim frakcijama petroleuma.

U jednom specifičnom izvođenju, ovaj se pronalazak sastoji u pretvaranju alifatičnih ugljovodonika, obuhvatajući tu ugljovodoničke parafinske i olefinske prirode, u aromatične ugljovodonike, podvrgavajući one prve na povišenoj temperaturi u vsini od 400° do 700° C., dodiru sa katalitičnim materijalom za određeno vreme u iznosu od 6 do 50 sekundi; katalitični materijal se pri tome sastoji poglavito od refraktornog nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, koji nosi male proporcije jedinjenja elementa izabranih između onih, koji se nalaze u levoj koloni pete grupe periodične tabele, koja jedinjenja imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost.

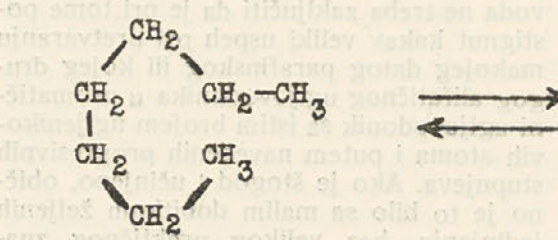
Prema ovom pronalasku, alifatički ili pravolančani ugljovodonici sa šest ili više ugljenikova atoma u lančanom poretku u svome sastavu, specifično se dehidrogeniraju na takav način, da lanac ili ugljenikovi atomi pretrpe ciklizaciju ili zatvaranje u krug uz proizvodnju, u najprostijem obliku, benzena od normalnog heksana ili normalnog heksena i raznih alkil-derivata benzena ili aromatičkih jedinjenja, mogu žine. Pod pravilno regulisanim uslovima trajanja dodira, temperature i pritiska, vrlo velike količine, u iznosu od 75% do 90% benzena ili aromatičkih jedinjenja, mogu se dobiti, što je daleko iznad uspeha koji su ikada bili postignuti u ovom radu sa ili bez upotrebe katalizatora. Radi prikaza i primera vrste reakcija za konverziju ugljovodonika, koje se mogu specifično pospešavati pod najradnije primenjivanim radnim uslovima i ovde naznačenim katalizatorima, dajemo sledeće konstruktivne jedna-



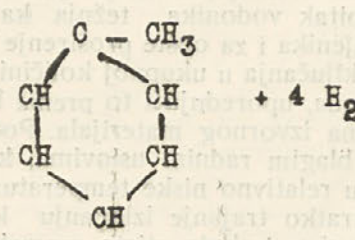
Normalni heksan



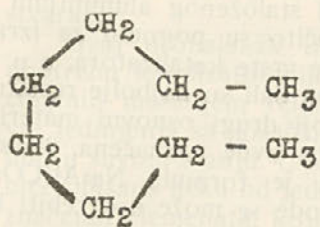
Benzen



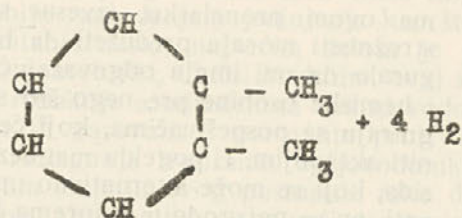
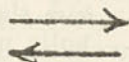
Normalni heptan



Toluen



Normalni oktan



O-ksilen

čine.

U prednjoj tabeli strukturnih formula primarnih parafinskih ugljovodonika, te su formule prikazane u skoro zatvorenom prstenu umesto u uobičajenom lančastom poretku u cilju prikaza mogućih radnji, koje tu dolaze u obzir. Nikakav pokušaj nije činjen da se prikaže moguće međupostajanje mono-olefina, diolefina, heksametilena ili alkiliranih heksametilena, koji se mogu stvoriti gubitkom raznih iznosa vodonika. Nije poznato za sada da li se zatvaranje prstena vrši na mestu gubitka jednog vodonikovog molekula, ili da li se dehidrogenacija nekog lančanog ugljenika obavlja tako, da se kao prvo ciklično jedinjenje pojavljuje neki aromatik, kao što je benzin ili jedan od njegovih derivata. Gornje tri jednačine relativno su prostog karaktera, i prikazuju uopšte vrstu reakcija, koje se obavljaju, ali u slučaju normalnih parafina ili mono-olefina veće molekularne težine nego prikazni oktan a takođe i u slučaju jedinjenja sa razgranatini lancem, koja sadrže razne zamenjujuće alkil-grupe u raznim položajima duž šesto-ugljeničkog lanca, obavlja se daleko komplikovanije reakcije. Na primer, u slučaju primarnog jedinjenja, kao što je 2, 3-dimetilheksan, glavni dobijeni proizvod je verovatno o-ksilen, mada se nuzgredno proizvode još i određene količine jedinjenja, kao što su etil-benzen, što pokazuje postojanje izomerizacije dve zamenjujuće metil-grupe. U slučaju nonana, koji su predstavljani jedinjenjem 2, 3, 4-trimetilheksanom, postoji stvaranje ne samo mesitilena, već takođe i 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 6 ugljenikovih atoma u pravolancanom poretku. U slučaju parafinskih ugljovodonika, koji sadrže manje od šest ugljenikova atoma u pravoliniskom poretku, može se javljati i delimično stvaranje aromatika usled primarne izomerizacije reakcije, mada će očevidno opseg tih reakcija varirati znatno prema tipu jedinjenja i radnim uslovima. Postupak se vrlo

lako može primenjivati na parafine od heksana pa sve do dodekana i na njihove odgovarajuće olefine. Sa povećanjem molekularne težine preko te tačke, procenat nepoželjenih pobočnih reakcija teži da se povećava, te se i količine željenih alkiliranih aromatika smanjuje u istoj srazmeri.

Ovaj se pronalazak karakteriše upotrebom naročite grupe složenog katalizatorskog materijala, koji sadrži kao osnovne katalizatore izvesne refraktorne okside i silikate, koji samo po sebi imaju nešto malo specifičnog katalitičkog dejstva u dehidrogenacionim i ciklizacionim reakcijama, ali koji se vrlo mnogo poboljšavaju u tome smeru dodavanjem izvesnih pospešivača ili sekundarnih katalizatora u malim proporcijama. Taj osnovni noseći materijal najradije je čvrste i refraktorne prirode, sposoban da se odupre vrlo ostrim radnim uslovima, koje katalizator mora da otpri u pogledu temperature za vreme rada i za vreme regeneracije putem vazduha ili drugim oksidišućim gasnim mešavinama, pošto se jedanput zagadi ugljeničnim talogom usled duge upotrebe. Kao primer materijala, koji se može upotrebiti u zrnatom obliku kao nosač za najradije upotrebljavanje katalitične supstance, može se pomenuti sledeće:

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

Mora se naglasiti da na polju kataliza postoje vrlo malo pravila koja bi pomogla određivanju, koji bi materijal mogao katalisati neku određenu reakciju. Najveći deo katalitičnog rada obavljao se na čisto empiričkoj bazi, čak iako ponekad izvesne grupe elemenata ili jedinjenja pokazuju da su manje više jednovremeni pri pospešavanju izvesnih tipova reakcija.

Što se tiče osnovnog katalitičnog materijala, koji se najradije upotrebljava pre-

ma ovom pronalasku, izvesne se predostrožnosti moraju preduzeti da bi se osiguralo da oni imaju odgovarajuće fizičke i hemiske osobine pre nego što se impregniraju sa pospešivačima, koji će ih načiniti aktivnijim. U pogledu magnezijum oksida, koji se može alternativno upotrebljavati, on se najzgodnije priprema kalcinisanjem minerala magnezita, koji se obično nalazi u masivnom ili zemnom obliku a vrlo retko u kristalnom obliku, i tada su kristali obično romboedralni. U mnogim prirodnim magnezitima, magnezijum oksid je delimično zastupljen sa više procenata ferro-oksida. Mineral je vrlo čest i lako se dobavlja u velikim količinama i po pristupačnoj ceni. Čisto jedinjenje počinje da se raspada i da stvara oksid već na temperaturi od 350° C., mada brzina raspadanja dostiže praktičnu vrednost na mnogo većim temperaturama, obično u visini od 800° C., do 900° C. Magnezit je srodan dolomitu, koji je mešani karbonat kalcijuma i magnezijuma, ali koji ne daje tako dobar materijal kao relativno čisti magnezit, bar što se ovog postupka tiče. Magnezijum karbonat pripremljen taloženjem ili kojim drugim hemiskim načinom, može se alternativno upotrebiti u mesto prirodnog minerala, i to kao mnogo reaktivniji sastojak nosača, koji se sastoji od rasprostrućeg materijala relativno inertnog karaktera, a u nekim slučajevima može omogućiti proizvodnju katalizatora mnogo veće efikasnosti i dužeg trajanja. Nije potrebno da magnezit bude pretvoren potpuno u oksid, ali po pravilu najradije se pretvaranje vrši u iznosu od najmanje preko 90%, a to će reći, da u njemu ima manje od 10% zaostalog karbonata u kalciniranom materijalu.

Aluminijum oksid, koji se obično najradije upotrebljava kao osnovni materijal za izradu katalizatora za ovaj postupak, može se dobiti od prirodnog aluminijum-oksidge minerala ili ruda kao što su boksit ili karbonata, kao što je davsonit, putem pravilne kalcinacije, ili se može pripremiti taloženjem aluminijum hidrata iz rastvora aluminijum sulfata ili raznih stipsa uz dehidraciju taloga aluminijum hidroksida putem toplote, i obično je poželjno a i korisno, da se taj materijal još tretira sa vazduhom ili drugim gasovima ili na koji drugi način, da se učini aktivnim pre upotrebe.

U prirodi se nalaze dva hidratizirana oksida aluminijuma, i to boksit čija je formula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, i diaspor, $Al_2O_3 \cdot H_2O$. U oba ta oksida seskvi-oksidge gvožđa može delimično zamenjivati aluminijum oksid. Ta dva minerala, ili odgovarajući oksidi,

proizvedeni od staloženog aluminijum hidroksida, naročito su pogodni za izradu ovde naznačene vrste katalizatora, a u nekim slučajevima dali su najbolje rezultate, bolje nego ikoji drugi osnovni materijal, čija je upotreba ovde naznačena. Mineral davsonit, čija je formula $Na_3Al(CO_3)_3 \cdot 2Al(OH)_3$ takode se može upotrebiti kao izvor za aluminijum oksid.

U krajnjem stupnju pripreme aluminijum oksida kao osnovnog katalizatora, najbolja je praksa da se on zagreva za izvesno vreme na temperaturama, koje padaju približno u opseg koji se primenjuje za kalciniranje magnezita, to jest, od 800 do 900° C. Taj opseg verovatno ne odgovara potpunom dehidratisanju hidroksida, ali izgleda da daje katalitični materijal vrlo velike jačine i poroznost, tako da se može odupirati za dugo vreme razornom dejstvu perioda službe i regeneracije prilikom upotrebe. U slučaju glina, koje služe kao osnovni katalizatorski materijal za nošenje pospešivača, najbolji materijal je onaj, koji je bio tretiran kiselinom da bi postao više silikatniji. Taj se materijal može zgrudvati ili formirati na makoji bilo način pre ili posle dodavanja pospešavajućeg katalizatora, pošto on već sadrži priličan procenat sitnog materijala. Dodavanje izvesnih pospešivača, međutim, vrši izvesno vezujuće dejstvo, tako da se obrađeni materijal može upotrebiti bez bojazni od strukturnog razaranja za vreme službe.

Naša ispitivanja definitivno su pokazala da se katalitična efikasnost materijala, kao što je aluminijum oksid, magnezijum oksid, i gline, koji sami po sebi mogu imati izvesnu katalitičnu potenciju, jako povećava prisustvom jedinjenja najradije upotrebljivanih elemenata u vrlo malim količinama, obično u visini manjoj od 10% po težini nosećeg materijala. Najobičnija 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 se načine aktivni katalizatori od prostog materijala, obuhvataju obično jedinjenja a naročito oksidge elemenata u levoj koloni pete grupe periodične tabele, ubrajajući tu vanadijum, kolumbijum i tantal. Uopšte, skoro sva jedinjenja najradije upotrebljivanih elemenata imaju izvesnu katalitičnu aktivnost, mada po pravilu oksida, a naročito nižih oksida daju najbolje katalizatore. Katalizatorske kompozicije mogu se pripremiti upotrebljavajući rastvorljiva jedinjenja tih elemenata u vodenim rastvorima, iz kojih se apsorbuju pripremljenim nosećim zrnevljem ili iz kojih se oni mogu staložiti na

noseći materijal putem isparivanja rastvarača.

Ovaj pronalazak takođe obuhvata i upotrebu katalizatorskih kompozicija, načinjenih mešanjem relativno nerastvorljivih jedinjenja sa nosačima bilo u mokrom, bilo u suvom stanju. U sledećim stavovima biće opisana neka od jedinjenja napred naznačenih elemenata, koja su rastvorljiva u vodi i koja se mogu upotrebiti za dodavanje katalitičnog materijala nosećem materijalu. Poznati oksidi tih elemenata takođe su pobrojani.

Vanadijum:

Mogu se upotrebiti katalizatori, koji sadrže 2 do 5 od sto po težini nižih oksida vanadijuma, kao što su seskioksid V_2O_3 i tetraoksid V_2O_4 . Nešto monoksida, VO, može biti prisutno u nekim slučajevima. Naznačeni oksidi naročito su efikasni kao katalizatori za ovde naznačene vrste reakcija, ali se pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već se mogu upotrebljavati i druga vanadijumova jedinjenja. Rastvori amonijum i alkalno metalnih vanadata mogu se upotrebiti za dodavanje vanadijumovih jedinjenja nosećem materijalu, a takođe i rastvorljivi vanadil-sulfati i vanadijum nitrat i karbonat. Vanadati zemno-alkalnih metala mogu se mehanički izmešati a takođe i halidi vanadijuma. Oksidi kao takvi, ili proizvedeni redukcijom ili razlaganjem drugih vanadijumovih jedinjenja, najradije se ipak upotrebljavaju.

Kolumbijum:

Pravilno pripremljeni noseći materijal može se izmeljati i prosejati da se dobije zrnavlje, koje prolazi kroz relativno gusto sito sa približno 1,6 do 8 rupa na santimetar, i to se zrnavlje izloži mogućnosti da upije jedinjenje, koje će na kraju krajeva dati željeno jedinjenje kolumbijuma prilikom zagrevanja do podesne temperature, mešajući to zrnavlje sa vrelim vodenim rastvorima rastvorljivih kolumbijumovih jedinjenja, kao što su na primer, mešani fluorid kolumbijuma i kalijuma, čija je formula $CbOF_2 \cdot 2KF \cdot H_2O$, i koji je dovoljno rastvorljiv u vodi da se može upotrebiti kao izvor kolumbijumskog katalizatora. Druga rastvorna jedinjenja, koja se mogu upotrebiti za dobijanje katalitičnog taloga, koji sadrži kolumbijuma, jesu razni kolumbati alkalnih metala. Još i druga jedinjenja kolumbične kiseline ili kiseline, obuhvatajući i soli zemno-alkalnih i teških metala, mogu se rasprostrti po nosećem materijalu pomoću mehaničkog mešanja u mokrom ili suvom stanju. Po pravilu, niži

oksidi su najbolji katalizatori. Oksid koji se dobija raspadanjem jedinjenja kao što je pentahidroksid, najvećim delom je u obliku pentoksida, Cb_2O_5 . Međutim, ovaj se oksid redukuje u određenom iznosu vodonikom ili gasovima i parovitim proizvodima razlaganja tretiranih ugljovodonika u prvom stupnju ovog postupka, tako da su glavni katalizatori za najveći deo perioda službe očevidno niži oksidi i to CbO_2 , CbO_3 i CbO .

Tantal:

Tantalova jedinjenja, kao na primer, pentoksid, Ta_2O_5 i tetraoksid Ta_2O_4 , a verovatno i moguće i seksioksid Ta_2O_3 , koji nastaju razlaganjem pentoksida, naročito su efikasni kao katalizatori za ovde naznačeni tip reakcija, ali se ovaj pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može iskorišćavati i makoje od katalitično aktivnih tantalovih jedinjenja. Tantalov fluorid i dvogubi fluorid tantalata i kalijuma, čija je formula TaK_2F_7 , rastvorljivi su u vodi i mogu se vrlo zgodno upotrebiti u vodenom rastvoru kao krajnji izvor oksida, koji se stvaraju prženjem staloženog hidroksida, da se stvori pentoksid, i delimičnim razlaganjem tog oksida pomoću vodonika i drugih gasova i para u dodiru sa katalizatorom pri normalnom izvođenju ovog postupka. Tantalov pentoksid može se staložiti iz rastvora dvogubog fluorida upotrebom amonijum ili alkalno-metalnih hidroksida ili karbonata kao taložnika, posle čega se hidrat prži da se stvori pentoksid, koji zatim biva donekle redukovano, kao što je to napred bilo rečeno.

Najuobičajeniji način za dodavanje pospešavajućeg materijala najradije upotrebljavanom osnovnom katalitičnom materijalu, koji je pravilno pripremljen i ima veliki adsorpcioni kapacitet, jeste da se pripremljeno zrnavlje, koje prolazi kroz sito od 1,6 do 8 rupa na santimetar, razmuti u rastvorima soli, koje će dati željena pospešavajuća jedinjenja pri prženju pod podesnim uslovima. U nekim slučajevima, zrnavlje se može samo razmešati u mlakim rastvorima soli dok se rastvorena jedinjenja ne zadrže na noseće deliće usled adsorpcije ili okluzije, posle čega se zrnavlje izdvoji od suviška rastvarača putem taloženja ili filtriranjem, zatim se ispere vodom da se otkloni suvišak rastvora, pa se zatim prži da bi se dobio željeni ostatak pospešivača. U slučaju izvesnih jedinjenja relativno slabo rastvorljivih, može biti potrebno da se rastvor dodaje u sukcesivnim delovima osnovnom nosećem materijalu, uz međuvremeno za-

grevanje da se otkloni rastvarač, kako bi se dobila željena količina pospešivača staloženog na površini i u porama osnovnog katalizatora. Temperature, koje se primenjuju za sušenje i kalciniranje posle dodavanja pospešivača iz rastvora, zavisiće potpuno od individualnih karakteristika dodatih jedinjenja tako da se ne mogu dati opšte granice temperature za ovaj stupanj postupka.

U nekim slučajevima, pospešivači se mogu staložiti iz rastvora dodavanjem taložnika, koji prouzrokuju taloženje talona na katalitično zrncu. Po pravilu postupak mehaničkog mešanja ne primenjuje se rado, mada u nekim slučajevima, kod hidratiziranih ili lako topljivih jedinjenja, ona se mogu mešati sa odgovarajućim proporcijama osnovnog katalitičnog materijala i u njemu se ravnomerno rasprostirati za vreme topljenja ili fluksiranja.

U pogledu relativnih proporcija osnovnog katalizatorskog i pospešivajućeg materijala, može se uglavnom reći da je proporcija pospešivača uopšte manja od 10% po težini cele katalitične kompozicije. Dejstvo na katalitičnu aktivnost osnovnog katalitičnog materijala dodavanjem raznih procenata makrojeg datog jedinjenja ili mešavine jedinjenja, nije stvar proračuna, već je više stvar određivanja putem eksperimenta. Vrlo se često dobri rezultati u povećanju katalitične efikasnosti mogu postići taloženjem svega 1% do 2% pospešivajućeg jedinjenja na površini i u porama osnovnog katalizatora, mada se može uzeti kao opšta prosečna vrednost od oko 5%.

Nadeno je da je od bitne važnosti po proizvodnju velikih količina aromatika od alifatičnih ugljovodonika, kada se upotrebljavaju ovde najradije naznačeni tipovi katalizatora, a u zavisnosti od alifatičnog ugljovodonika ili mešavine ugljovodonika, koji se tretiraju, da se primenjuju temperature od 400°C., do 700°C., trajanje kontakta od približno 6 do 50 sekundi i pritisci koji su približno ravni atmosferskom. Upotreba pritiska nižih od atmosferskog, u iznosu od oko 1/4 atmosfere, može biti od koristi, jer uopšte, niski pritisci potpomažu selektivne dehidrogenacione reakcije ali s druge strane, osrednji nadatmosferski pritisci obično u visini manjoj od 7 atmosfera, teže da povećavaju kapacitet industrijskih postrojenja, tako da se u praksi traži i nalazi kompromis između tih faktora. Trajanje dodira koje se najradije upotrebljava sa normalnim parafinskim ili mono-olefinskim ugljovodonicima sa šest do 12 ugljenikovih atoma u molekulu, iznosi između 6

i 20 sekundi. Biće jasno svima koji su upoznati sa problemom pretvaranja ugljovodonika u prisustvu katalizatora, da faktori temperature, pritiska i trajanja dodira vrlo često moraju biti podešavani prema rezultatima prethodnih eksperimenata da bi se postigli najbolji rezultati u makome datom slučaju. Kriterijum postignutog dobitka u aromatičima, služiće da se utvrde najbolji radni uslovi. U opštem smislu, odnosi između vremena, temperature i pritiska najradije se podeše tako, da se primenjuju prilično oštri uslovi, koji su dovoljni da se osigura maksimalan iznos željenih ciklizacionih reakcija, uz minimum pobočnih reakcija. Ako se upotrebi suviše kratko trajanje dodira, konverzione reakcije neće preći granicu obične dehidrogenacije i dobitak u olefinima i diolefinima predominaće nad dobitkom aromatika.

Mada je ovaj postupak naročito primenljiv na proizvodnju odgovarajućih aromatika od nekog alifatičnog ugljovodonika ili od mešavine alifatičnih ugljovodonika, pronalazak se takode može primenjivati na proizvodnju aromatika od alifatičnih ugljovodoničnih mešavina kao što su destilati od parafinskog ili sirovog petroleuma mešovite osnove. U tome slučaju, aromatični karakter destilata biće uvećan, i po pravilu će se povećati i njegov oktanski broj. Ako se želi i ako se nade za izvodljivo na bazi koncentracije, aromatični proizvodi dobijeni u ugljovodoničnoj mešavini mogu se izdvojiti kao takvi putem destilacije u frakcije odgovarajućih opsega tački ključanja, iza čega se može obaviti i hemijsko tretiranje sa reagensima, koji su sposobni da selektivno sa njima reaguju. Drugi način za koncentraciju aromatika obuhvatio bi upotrebu selektivnih rastvarača kao što su tečni sumpor dioksid, alkoholi, furfural, hloreks itd., itd.

Pri izvođenju ovog postupka, opšta je procedura da se ugljovodonik ili mešavina ugljovodonika ispari, posle čega se pare zagreju do podesne temperature u granicama, koje su napred naznačene, pa se zatim provode kroz stacionarne mase zrnastog katalitičnog materijala u vertikalnim cilindričnim tornjevima ili grupama cevi, koje sadrže katalizator i koje su paralelno povezane. Pošto su reakcije endotermične, može biti potrebno da se dodaje nešto toplote spolja, da bi se održala najbolja reakciona temperatura. Posle propuštanja i prolaza kroz katalitičnu zonu, proizvodi se podvrgavaju frakcioniranju da bi se izdvojile frakcije, koje sadrže željene aromatičke proizvode uz izdvajanje

postojanih gasova, nepretvorenih ugljovodonika i ostataka, koji se mogu ukloniti i upotrebiti na ma koji podesan način, zavisno od njihovog sastava. Opšti i ukupni dobitak aromatika može se povećati ponovnim propuštanjem i tretiranjem nepretvorenih pravolančanih ugljovodonika sa svežim materijalom, mada je taj stupanj manje više očevidan i ne sačinjava specifičnu odliku samo ovog pronalaska.

Vrlo važna odlika ovog postupka jeste, da pare, koje se podvrgavaju dehidrogenaciji moraju biti potpuno slobodne od vodene pare, koja može biti prisutna samo u tragovima, pošto prisustvo makojih iole znatnijih količina vodene pare, smanjuje katalitičnu selektivnost katalitične kompozicije, i to u znatnoj meri. S obzirom na empiričko stanje katalitičnog tretiranja, ne nameravamo da damo potpuno objašnjenje razloga za škodljivi uticaj vodene pare na proces i obavljanje ovde opisanog tipa katalitičkih reakcija za ciklizaciju, ali se može nagovestiti da je dejstvo vodene pare upravljeno na delimično hidratisanje — vlaženje — osnovnog nosećeg materijala kao što su aluminijum oksid, i magnezijum oksid, a i nekih od aktivnih katalitičkih jedinjenja i to usled prvenstvene adsorpcije, tako da su time ugljovodonici sprečeni da dostignu ili da budu adsorbovani od katalitički aktivne površine.

Ovde naznačene vrste katalizatora naročito su efektivne pri izdvajanju vodonika iz lančanih jedinjenja i to na fakav način, da se ciklizacija pospešava i potpomaže bez izdvajanja vodonika sa krajnjeg ugljenikovog atoma, tako da se i krajnje i bočne alkilne grupe mogu javljati kao zamenjenici u benzinskom prstenu i bilo je utvrđeno da pod pravilnim radnim okolnostima, oni ne teže potpomaganju niu kakvom znatnom iznosu neželjenih pobočnih retkcija, koje bi vodile ka taloženju ugljenika ili ugljeničnog materijala i sa toga razloga zadržavaju svoju reaktivnost za vrlo dugo vreme. Kada posle duge upotrebe ipak njihova aktivnost počne da se smanjuje, oni se mogu regenerisati prostom oksidacijom pomoću vazduha ili drugim oksidišućim gasovima na osrednje visokim temperaturama, obično u opsegu, koji se primenjuje za dehidrogenacione i ciklizacione reakcije. Ovim se oksidisanjem efektivno uklanjaju svi tragovi ugljeničnog taloga, koji zagađuje površinu katalitičkih delića i smanjuju njenu efikasnost. Karakteristično je za ovde naznačene vrste katalizatora, da se oni mogu uzastopno regenerirati uz vrlo slab i postepen gubitak katalitičnog dej-

stva.

Za vreme oksidisanja vazdahom ili drugim gasnim oksidišućim mešavinama radi regenerisanja delimično utrošenog materijala, postoje činjenice koje ukazuju na to, da kada se upotrebe niži oksidi, oni se u znatnom iznosu, ako ne i potpuno, oksidišu u više okside, koji se spajaju sa osnovnim nosećim materijalom radi stvaranja jedinjenja sa promenljivim sastavom. Docnije se ta jedinjenja razlažu dodikom sa redukujućim gasovima u prvim stupnjevima službe i ponova stvaraju niže okside i regenerišu time stvarni katalizator, usled čega se ponova uspostavlja početna aktivnost.

Prvi primer:

Punjenje, koje se sastoji od normalnog heksana, dobijenog pažljivim frakcioniranjem pensilvanijskog sirovog ulja, nadeneno je da ključa na $68,8^{\circ}\text{C}$., i da ima refraktivni indeks od 1,3768 što vrlo blizu odgovara osobinama čistog jedinjenja. Taj je materijal bio isparen i propušten preko zrnastog katalizatora, koji se sastojao od osnove od aluminijum oksida, koja je nosila majušne porcije po težini vanadijum seskvioksida.

Katalizator je bio pripremljen rastvarajući 15,4 delova po težini amonijum metavanadata u 200 delova po težini vrele vode i dodajući taj rastvor u dva jednaka sukcesivna dela u 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, prosejanog kroz sito sa 4 do 5 rupa na santimetar. Posle dodavanja prve polovine rastvora, zrnevlje je bilo donekle vlažno i bilo je osušeno na temperaturi isparavanja radi otklanjanja suviška vode. Posle zagrevanja, drugi deo rastvora bio je dodat i dehidratisanje ponovljeno. Za vreme zagrevanja izdvajali su se amonijak i voda, ostavljajući vanadijum pentoksid kao talog na aluminijum-oksido zrnevlje.

Završni stupnjevi u pripremi katalizatora obuhvataju zagrevanje na temperaturi od 200 do 250°C ., za vreme od nekoliko časova, unošenje katalizatorskog zrnevlja u neku katalitičnu komoru u kojoj se dovode do potrebne reakcione temperature u struji vazduha pa zatim u izlaganju dejstva vodonika na radnoj temperaturi da se proizvedu niži oksidi, koja se promena manifestuje promenom boje, koja se menja od žute u plavo-sivu.

Dobitak čistog benzena od normalnog heksana, kada se upotrebi temperatura od 510°C ., bitno atmosferski pritisak i trajanje dodira od 17 sekundi, bio je 48% po težini normalnog heksana u punjenju, računajući samo za jedno propuštanje kroz

katalizator. Pravilnim frakcioniranjem proizvoda i ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala, krajnji dobitak benzina iznosio je približno 78%.

Drugi primer:

Normalni heptan tretiran je sa istom vrstom katalizatora kao što je upotrebljen u prvom primeru, samo na temperaturi od 550°C., bitno atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od 10 sekundi. Dobitak toluena pri jednom propuštanju iznosio je 48% po težini i ponovno je utvrđeno da pri propuštanju nepretvorenog normalnog heptana kroz katalizator, ukupni dobitak željenog toluena mogao je biti podignut na kraju do 79%.

Treći primer:

Opšti postupak za izradu katalizatora bio je da se rastvore izmešani fluoridi kalijuma i kolumbijuma u vodi i da se taj rastvor upotrebi kao sredstvo za dodavanje kolumbijumovih jedinjenja nosećem materijalu. Zasićeni rastvor te soli načinjen je u približno 50 delova vode, i taj je rastvor zatim dodat u približno 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio dobijen kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700°C., uz naknadno mlevenje i prosejavanje da se dobije zrnavlje, koje prolazi kroz sito od približno 3 do 5 rupa na santimetar. Upotrebljavajući navedene proporcije, aluminijum oksid je tačno apsorbovao pomenuti rastvor pa je zrnavlje prvo bilo osušeno na 100°C., za vreme od 2 sata posle čega je temperatura bila podignuta na 350°C., u periodu od 8 časova. Posle tog kalcinisanja, zrnavlje je bilo stavljeno u reakcionu komoru i zaostala jedinjenja zagrejana u struji vodonika na oko 500°C., posle čega je zrnavlje bilo spremno za upotrebu.

Normalni heksan je bio isparen i propušan preko zrnastog katalizatora, primenjujući temperaturu od 515°C., bitno atmosferski pritisak i trajanje dodira od 18 sekundi. Dobitak u čistom benzenu pod tim okolnostima bio je naden da iznosi 46% po težini propuštenog i tretiranog heksana. Ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala, krajnji dobitak benzina podignut je na 76%.

Četvrti primer:

Normalni heptan tretiran je sa istom vrstom katalizatora kao i u trećem primeru na temperaturi od 565°C., bitno atmos-

ferskom pritisku i trajanjem dodira od 10 sekundi. Dobitak toluena pri jednom propuštanju iznosio je 46% po težini, i ponovno je naden da se ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala tj. normalnog heptana, krajnji dobitak željenog toluena mogao podići na 76%.

Peti primer:

Zbog relativne nerastvorljivosti skoro svih tantalovih jedinjenja, upotrebljen je postupak mehaničkog mešanja radi praviljenja katalizatorske kompozicije. Tom je prilikom jedan deo po težini tantalovog dioksida bio izmešan sa oko 10 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je dobijen kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700°C., i naknadnim mlevenjem i prosejavanjem da se dobije zrnavlje, koje prolazi kroz sito od 3 do 5 rupa na santimetar. Katalizatorsko zrnavlje nije tretirano sa vodonikom usled poznate teškoće pri redukovanju tantalovog oksida, mada je ipak nešto redukovanja bilo postignuto, kada je ugljovodonični gas bio propušten preko katalitične mase u prvim stupnjevima tretiranja.

Opisani normalni heksan bio je isparen i propušan preko zrnastog katalizatora, koji se sastojao od noseće osnove od aluminijum oksida, koji je nosio oko 4% po težini tantalovog seskioksida, primenjujući pri tome temperaturu od 520°C., bitno atmosferski pritisak i trajanje dodira od 19 sekundi. Dobitak u čistom benzenu pod tim okolnostima iznosio je 45% po težini propuštenog normalnog heksana. Ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala, krajnji dobitak benzina bio je podignut na 75%.

Šesti primer:

Normalni heptan bio je tretiran sa istom vrstom katalizatora kao u petom (V) primeru na temperaturi od 565°C., bitno atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od 14 sekundi. Dobitak u toluenu pri jednokratnom propuštanju iznosio je 45% po težini, i ponovno je utvrđeno da se propuštanjem nepretvorenog normalnog heptana dobitak toluena mogao na kraju popeti na 75%.

Sedmi primer:

Da bi se prikazali rezultati, koji se mogu dobiti pri neposrednoj dehidrogenaciji i cirkulizaciji olefina upotrebljavajući katalizatore prema ovom pronalasku, možemo navesti i opisati pretvaranje

1-heksana u benzol, upotrebljavajući vanadijum oksid na katalizatoru od aluminijum oksida, pripremljenog uopšte na način opisan u prvom primeru. Pare 1-heksana bile su propuštane preko katalizatora na temperaturi od približno 510°C., na atmosferskom pritisku i brzinom, koja je odgovarala upkupnom trajanju dodira od približno 20 sekundi. Jednokratim popuštanjem postignut je dobitak od 72% benzola, koji se rezultat mogao popeti na oko 90% ponovnim tretiranjem nepretvorenog olefina.

Osmi primer:

Kao drugi primer za primenljivost ovde naznačenih vrsta katalizatora i najradije primenjivanih radnih uslova za proizvodnju aromatika od olefina, može opisati primer pretvaranja normalnog heptena u toluen. Upotrebljeni katalizator bio je mešavina kolumbijumovog oksida sa aluminijum oksidom, i bio je pripremljen na način, koji je opisan u trećem primeru. Na temperaturi od 505°C., bitno atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od 18 sekundi bilo je proizvedeno toluena u iznosu od 74% po težini tretiranog normalnog heptena. Ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala krajnji dobitak toluena bio je podignut na 90%.

Patentni zahtevi.

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

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju, na povišenim temperaturama visine od 400° do 700°C., pritiscima od oko 0,25 atmosfera apsolutne, do 7 atmosfera i trajanju dodira od približno 6 do 50 sekundi, dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od većih proporcija po težini nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, odabranog iz grupe koja obuhvata aluminijum oksid, magnezijum oksid, boksit, mont-

morilonitske gline, bentonitske gline, kizelgur, silicijum oksid, šamotske cigle i glaukonit, i koji nosi male proporcije po težini jedinjenja elemenata sadržanih u levoj koloni pete grupe periodične tabele elemenata, koja obuhvata vanadijum kolumbijum i tantal, čija jedinjenja imaju 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 katalizatorima, koji se sastoje od veće proporcije po težini nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, koji nosi manje 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 se sastoje od većih proporcija po težini nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, koji nosi manje proporcije po težini oksida elemenata sadržanih u levoj koloni pete grupe periodične tabele elemenata, koja obuhvata vanadijum, kolumbijum i tantal, 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 katalizatorom, koji se sastoji od veće proporcije po težini aluminijum oksida, koji ima relativno malu katalitičnu aktivnost, i koji nosi manju proporciju po težini nekog od oksida izabranih iz grupe, koja se sastoji od oksida vanadijuma, kolumbijuma i tantala, koji oksidi imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost.

6. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim katalizatorima u obliku pripremljenog zrnavlja, koje prolazi 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 izradenih 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 u iznosu od manje nego 10% 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 6 do 12 ugljenikovih atoma u molekulu, podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od većih proporcija po težini 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 ali-

fatični ugljovodonici podvrgavaju u parovitom stanju i 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, pa se pare zagreju do konverzije temperature, pa tako zagrejane pare zatim provode kroz stacionirane mase čvrstog zrnastog katalizatora, koje su sadržane u vertikalnim cilindričnim tornjevima za tretiranje ili u grupama cevi povezanih paralelno.