

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14380

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

Postupak za dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika.

Prijava od 11 maja 1937.

Važi od 1 maja 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 17 septembra 1936 (U. S. A.)

Ovaj se pronalazak odnosi naročito na dehidrogenaciono tretiranje alifatičnih ili pravo-lančanih ugljovodonika, koji su ili potpuno zasićeni, kao što je to slučaj sa parafinskim ugljovodonicima, ili pravolančani ugljovodonici, koji mogu biti toliko nezasićeni da imaju dvostruki spoj između ugljovodonikovih atoma, kao što je to slučaj kod olefinskih ugljovodonika. Pronalazak je primarno upućen na tretiranje alifatičnih ugljovodonika, koji imaju manje od 6 ugljenikovih atoma u pravolančanom poretku, ubrajajući tu prema tome etan, etilen, propan, propilen, butane, butilene, pentane i amilene, mada se isto tako može primeniti i na ugljovodonike sa više od šest ugljenikovih atoma.

U određenijem smislu, pronalazak se bavi novim i poboljšanim tipom postupka za regulisano povećanje stepena nezasićenosti ugljovodonika napred naznačene prirode, tako da se, na primer, neki parafinski ugljovodonik može pretvoriti bilo u njegov odgovarajući mono-olefin ili diolefin, bilo da se neki mono-olefinski ugljovodonik pretvori u diolefin sa praktično minimalnim bočnim nepoželjnim reakcijama.

Ovaj se postupak bavi efikasnijom upotrebom alifatičnih ugljovodonika naznačenih tipova i to na taj način, što se oni pretvaraju dehidrogenacijom u jedinjenja reaktivnijeg karaktera, koji se vrlo lako mogu upotrebiti za proizvodjenje polimera i izmešanih ugljovodoničnih derivata, koji su vrlo korisni u petroleumske industriji.

Pri potpunoj upotrebi nafte (petrole-

uma) za stvaranje maksimalnih količina automobilske goriva, javlja se znatna proizvodnja gasovitih parafinskih ugljovodonika, koji su rastvoreni u sirovim uljima, kako se proizvode, i koji se izdvajaju u obliku lakih frakcija pri proizvodnji prvotnog benzina (gazolina), a pored toga, stvaraju se i još i druge količine sličnih parafinskih gasova prilikom iskorišćenja prirodnog gasa i kod industrije benzina iz prirodnih gasova. Ovi su gasovi i suviše isparljivi, da bi se mogli neposredno upotrebiti kao motorno gorivo, sem u naročitim slučajevima, i do danas njihova glavna potrošnja bila je u obliku kućnog goriva. Usled njihovog uopšte nereaktivnog karaktera, vrlo je teško da se oni pretvore u povećane količine ukupnog motornog goriva, sem ako se ne pretvore prvo u odgovarajuće olefinske dvojnice oduzimajući im jedan molekul vodonika. Pošto se to obavi, dobijeni olefini mogu se polimerisati bilo samo dejstvom toplote, bilo toplotom i katalizatorom da bi se dobili polimeri koji ključaju u opsegu tački ključanja benzina (gazolina), i koji imaju vrlo visoku antidetonatorsku vrednost te su izrazito podesni kao primesna tečnost za povećanje antidetonatorske vrednosti prvotnih benzina, koji su obično inferiorniji u tome pogledu.

Primenjuvajući ovaj pronalazak na proizvodnju mono-olefina od prirodnih gasovitih parafina, pronalazak se odnosi na postupke, koji obuhvataju mnogo potpuniju upotrebu proizvedenih gasova u vezi sa proizvodnjom i rafiniranjem petro-

leuma, pošto olefinski gasovi daju se lako polimerisati raznim toplotnim i katalitičnim načinima da bi se proizveli tečni polimeri koji imaju relativno visoki oktanski broj a pri tome ključaju u opsegu tački ključanja benzina, i koji se mogu upotrebljavati bilo kao takvi, bilo da se hidrogenišu u odgovarajuće tečne parafine. Dakle, prema ovom postupku, parafinski ostatak, koji ostaje posle polimerisanja olefina koji su prvobitno bili prisutni u gasnim mešavinama usled krakiranja, može se takode podvrgavati sličnom tretiranju da bi se proizvele naknadne količine olefina, koje se takode mogu polimerisati.

U postupku za proizvodnju diolefina bilo od parafina, bilo od mono-olefina prema ovom postupku, pronalazak je srodan problemu sintetičke gume, i to u tome, što se butadieni i njihovi alkalisani derivati mogu proizvoditi od alifatičnih ugljovodonika sa 4 i 5 ugljovodonikovih atoma, pri čemu se ti butadieni mogu polimerisati da bi se dobili polimeri veće molekularne težine, koji vrlo mnogo naliče na prirodnu gumu.

Pri eksperimentisanju sa načinima i uslovima za konverziju parafinskih ugljovodonika u olefine putem dehidrogenacije, znatan broj katalitičnog materijala bio je isprobn sa većim ili manjim dejstvom, pošto je bilo nadeno uopšte, da se bolji rezultati u pogledu količine olefina bez stvaranja tečnosti i gasova kao nuzgrednih proizvoda, dobijaju upotrebom katalizatora, nego kada se upotrebi samo toplotno dejstvo, i šta više, da se pod odgovarajućim katalitičkim dejstvom, temperatura, pritisak i vremenski faktor znatno snižuju, tako da se mogu upotrebljavati mnogo jeftinija postrojenja uz osiguranje većeg kapaciteta.

U jednom specifičnom načinu izvodenja ovog pronalaska, pronalazak obuhvata tretiranje parafinskih ili mono-olefinskih ugljovodonika radi njihove dehidrogenacije i to podvrgavajući te ugljovodonike na povećanim temperaturama i bitno atmosferskom ili ispod-atmosferskim pritiscima, dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže velike proporcije po težini nosećeg materijala relativno niskog katalitičnog dejstva, koji nosi male proporcije po težini jedinjenja elemenata iz leve kolone četvrte grupe periodične tabele, i to najradije njihove okside, koji imaju relativno visoko katalitično dejstvo u pogledu pospešavanja pravolinijskih dehidrogenacionih reakcija.

Ovaj se pronalazak odlikuje time, što se upotrebljava naročiti katalitički materijal i podesna kombinacija temperature,

pritiska i dužine trajanja dodira u cilju da se reguliše priroda i opseg dehidrogenacije alifatičnih ugljovodonika, radi stvaranja minimalnih količina neželjenih nuzgrednih proizvoda. Temperature od približno 450° do 700°C., mogu se upotrebljavati, pritisci od osrednje nadatmosferskog u visini od 3,5 do 7 atmosfera pa dole do iznosa od 0,25 atmosfere apsolutne, i trajanje dodira približno 0,1 do 7 sekundi predstavljaju radne uslove. Pri dehidrogenaciji parafinskih ugljovodonika radi proizvodnje odgovarajućih mono-olefina, mogu se upotrebljavati temperature u približnom opsegu od 450° do 650°C., atmosferski pritisci i trajanje dodira od 0,5 do 7 sekundi. Kada se proizvode diolefini od mono-olefina, najradije se primenjuju temperature od 500° do 700°C., pri apsolutnom pritisku od 0,25 atmosfera i trajanjem dodira od manje od 1 sekunde. Kada se želi da se proizvode diolefini neposredno od parafina bez prethodnog stupnja, koji obuhvata proizvodnju i segregaciju mono-olefina, mogu se primenjivati radni uslovi između gore naznačenih granica, ali se oni manje-više moraju odrediti prema molekularnoj težini i sastojcima parafina ili mešavine parafina, koji se imaju podvrgnuti tretiranju. Najradije primenjivani uslovi temperature, u ovom slučaju, kreću se između 500° do 700°C., pri sub-atmosferskom pritisku i trajanju dodira od 0,1 do 2 sekunde.

U ovom postupku upotrebljivi katalizatori, koji se najradije primenjuju za selektivnu dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika, iznenađeni su kao rezultat opsežnih istraživanja sa katalizatorima dehidrogenišućeg dejstva na razne tipove ugljovodonika, kao što su oni, koji se nalaze u frakcijama, proizvedenim pri destilaciji i/ili pirolizi petroleuma ili drugih mešavina ugljovodoničnih ulja, koje se u prirodi nalaze. Kriterijum za usvojenje dehidrogenišućeg katalizatora jeste, da on mora izdvajati vodonik bez izazivanja drugih prekida spojeva između ugljenikovih atoma ili izdvajanje ugljenika.

Mora se podvući i naglasiti da je na polju kataliziranja vrlo malo pravila izvedeno, koji bi mogli unapred prореći koji će materijal moći katalizirati neku određenu reakciju. Najveći deo kataliziranja raden je na čisto empiričkoj bazi, mada poneki put izvesne grupe elemenata i jedinjenja pokazuju manje-više istovredna dejstva pri pospešavanju izvesnih tipova reakcija. Na primer, nadeno je da su plemeniti metali, platina i paladijum, sasvim efikasni pri dehidrogenacionim reakcijama, naročito pri dehidrogenaciji naftena radi

stvaranja aromatičnih jedinjenja, ali su ti metali malo skupi i vrlo se lako zagade čak i tragovima sumpora, tako da je njihova upotreba i primena vrlo skućena u reakcijama petroleumskih ugljovodonika.

Ovaj se pronalazak odlikuje upotrebom naročite vrste kompozicije od katalizirajućeg materijala, u kojoj se upotrebljava kao osnovni katalizator ili kao nosač aktivnog materijala, izvesna grupa oksida i silikata, koji sami po sebi mogu imati nešto malo katalitičnog dejstva u dehidrogenišućim reakcijama, ali koji bivaju jako poboljšani u tome pogledu, dodavanjem izvesnih pospešivača ili sekundarnih katalizatora u vrlo malim proporcijama; u ovom slučaju ta grupa obuhvata jedinjenja a najradije okside elemenata iz leve kolone četvrte grupe periodične tabele, ubrajajući tu titan, cirkon, cer, hafnijum i torijum. Osnovni noseći materijal za ta jedinjenja jeste ponajradije čvrstog i netopljivog karaktera, koji može da se odupre izvanredno teškim uslovima, koje katalizatori moraju da trpe u pogledu temperature za vreme službe, a pored toga i pri regeneraciji pomoću vazduha ili kojih drugih oksidišućih gasnih mešavina, kada se taj materijal zagadi ugljeničnim talozima posle duge upotrebe. Kao primer za materijal koji se može upotrebiti u zrnatom obliku kao nosač za najradije primenjivanu vrstu katalizatorskih supstanci, mogu se naznačiti sledeća jedinjenja:

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

Aktivna jedinjenja ili pospešivači koji se upotrebljavaju u katalitičnim kompozicijama prema opsegu i zamisli ovog pronalaska, obuhvataju uglavnom jedinjenja a naročito okside titana, cirkona, cera, hafnijuma i torijuma; ta jedinjenja sačinjavaju takoreći prirodnu grupu, pošto su njihovi elementi sadržani u levoj koloni četvrte grupe periodične tabele.

Iako su jedinjenja a naročito oksidi tih elemenata efikasni katalizatori u dehidrogenišućim reakcijama, ne misli se time izvoditi zaključak da su razna jedinjenja ili makoji od elemenata ili odgovarajuća jedinjenja raznih elemenata potpuno međusobno ekvivalentni po svojoj katalitičnoj aktivnosti. Šta više neki od elemenata, kao što su titan i cirkon, mnogo se češće nalaze i mnogo se lakše nabavljaju,

dok elementi hafnijum i torijum jesu vrlo retki i skupi i ne upotrebljavaju se često u praksi.

Opšte uzevši, skoro sva jedinjenja najradije upotrebljivanih elemenata imaju izvesnu katalizatorsku aktivnost pri dehidrogenaciji parafinskih ugljovodonika, mada su, po pravilu, oksidi a naročiti niži oksidi najbolji katalizatori. Katalizatorske kompozicije mogu se načiniti upotrebljavajući rastvorljiva jedinjenja elemenata u vodenom rastvoru, iz kojeg se oni mogu absorbovati od strane pripremljenih zrnatih nosača ili iz kojih se mogu staložiti na nosače pomoću isparivanja rastvarača. Pronalazak dalje obuhvata upotrebu katalizatorskih kompozicija, načinjenih putem mehaničkog mešanja relativno nerastvorljivih jedinjenja sa nosačima bilo u mokrom, bilo u suvom stanju. U sledećim stavovima navedena su neka od jedinjenja gore naznačenih elemenata, koja su rastvorna u vodi i koja se mogu upotrebiti da se nosačima doda aktivni katalitični materijal. Poznati oksidi tih elemenata takode su pobrojani u toj listi.

Titan:

Jedinjenja, koja će u krajnjoj liniji dati titanijumski katalizatori pri zagrevanju do odgovarajuće temperature, apsorbuju se mešajući ih sa toplim vodenim rastvorima rastvorljivih titanijumovih jedinjenja, kao što je na primer, titanijum nitrat čija je formula $5 \text{TiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, i koji je dovoljno rastvorljiv u toploj vodi da se može lako upotrebiti kao izvor za titanijum okside. Druga rastvorljiva jedinjenja, koja se mogu upotrebiti da se stvore katalizatorski talozi, koji sadrže titanijuma, jesu razni titanati alkalnih metala. Druga jedinjenja titanijumskih kiselina, ubrajajući tu i jedinjenja zemno-alkalnih i teških metala, mogu se rasprostrti na nosače mehaničkim mešanjem u mokrom ili suvom stanju.

Uopšte, niži oksidi su bolji katalizatori. Oksidi, koji se dobijaju raspadanjem jedinjenja kao što su nitrati i heksahidrati jesu poglavito u obliku dioksida (TiO_2). Ovaj oksid, međutim, može se redukovati vodonikom ili gasovima i parovitim proizvodima pri razlaganju mono-olefina, koji se tretiraju u prvim stupnjevima reakcija, tako da je glavni katalizator za najveći deo vremena upotrebe u stvari seskvi-oksidi titanijuma (Ti_2O_3).

Cirkon:

U rastvorljiva jedinjenja cirkona, koja se mogu upotrebljavati kao primarni izvori za katalizatorski materijal u vode-

nom rastvoru, ubrajaju se slabo rastvorljivi cirkon-amonijum fluorid, tetrahlorid, fluorid, jodid i naročito malo više rastvorljivi selenat i sulfat. Kristalasti selenat ima formulu: $Zr(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ a formula sulfata, koji je od njih dva rastvorljiviji, glasi: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Kao što je to slučaj i kod ostalih alternativno naznačenih elemenata, tetrahidroksid se može staložiti iz rastvora sulfata ili druge rastvorljive soli na površinu i u pore aktivnog zrnastog nosača putem dodavanja alkalnih karbonata ili hidroksidnih taložnika, posle čega se hidroksid cirkona kalcinira da bi se dobio dioksid. Glavni oksid cirkona jeste dioksid, i postoji vrlo malo izgleda da postoji takođe i monoksid, pošto se dioksid ne može redukovati vodonikom na osrednjim temperaturama, a bilo je pokazano takođe da ugljen u električnoj peći redukuje dioksid neposredno u metal.

Cer:

Pravilno pripremljeni i aktivisani noseći materijal samelje se i proseje da se proizvede zrnevlje relativno male veličine, da prode kroz sito od približno 1,6 do 8 rupa na cm., pa se to zrnevlje dovede da upije jedinjenja, koja će u krajnjoj liniji dati cerijumova jedinjenja pri zagrevanju do odgovarajuće temperature. To se postiže mešanjem zrnevlja sa toplim vodenim rastvorima rastvorljivih cerijumovih jedinjenja, kao što je na primer, nitrat cera, čija je formula $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, i koji je dovoljno rastvorljiv u vreloj vodi da se može lako upotrebiti kao izvor za cerijumove okside. Druga rastvorljiva jedinjenja, koja se mogu upotrebiti radi stvaranja katalitičnih taloga, koja sadrže cera jesu razni alkalno-metalni cero nitrati, kao što je na primer, natrijum-cero-nitrat, čija je formula $2NaNO_3 \cdot Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$. Druga jedinjenja cerijevih kiselina, ubrajajući tu i jedinjenja zemno-alkalnih i teških metala, mogu se rasprostrti na nosače mehaničkim mešanjem u suvom ili mokrom stanju. Po pravilu, niži oksidi su najbolji katalizatori. Cer pravi veći broj oksida, ubrajajući tu i trioksid CeO_3 , dioksid CeO_2 , heptoksid Ce_4O_7 , i seskioksid Ce_2O_3 . Dioksid postaje prženjem cero-nitrata, cero-sulfata, cero-karbonata ili cero-oksalata a takođe i prženjem ceri-nitrata, ceri-sulfata ili ceri-hidroksida. Vodonik redukuje dioksid u heptoksid, i najverovatnije je da baš ovaj oksid, plus izvesna količina seskvioksida sačinjavaju aktivne katalizatore.

Hafnijum:

Uglavnom, osobine hafnijuma sa hemiske i donekle katalitične tačke gledišta,

stoje negde između osobina cirkona i torijuma, mada u najvećem broju reakcija hafnijumova jedinjenja mnogo više nalice na jedinjenja cirkona. Postoji samo jedan poznati oksid, i to hafnijum dioksid HfO_2 , i ovaj se oksid ne da lako redukovati i verovatno i ostaje kao takav kada se upotrebi u majušnim proporcijama kao sastojak u katalizatorskim kompozicijama za dehidrogenišuće reakcije u ugljovodonicima. Rastvorljiva jedinjenja hafnijuma jesu oksihlorid, čija je formula $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, i oksalat, koji je rastvorljiv u suvišku oksalne kiseline. Mešanjem rastvora ovog oksalata sa raznovrsnim predloženim nosačima, i isparivanjem rastvora, dobija se ostatak, koji se može pržiti da bi se postigao talog od dioksida. Katalizatori od hafnijum sulfida mogu se napraviti prženjem kompozicija od relativno inertnog nosača i hafnijum sulfata na temperaturama od oko $500^\circ C$. Usled velike retkosti hafnijuma, njegova se jedinjenja vrlo retko u praksi upotrebljavaju, mada je njegov oksid naden da vrši vrlo povoljno katalitično dejstvo u vrsti reakcija koje ovde dolaze u obzir.

Tor:

Element tor daje veliki broj jedinjenja, koja se mogu upotrebiti kao izvor za katalitični materijal.

Ta se jedinjenja mogu vrlo lako taložiti na naznačene vrste nosača. Sledeća su jedinjenja dovoljno rastvorljiva u vodi, da se mogu upotrebiti u vodenom rastvoru za zasićenje pripremljenog zrnastog nosača: bromid $ThBr_4$, hlorid $ThCl_4$, jodid ThI_4 , i nitrat $Th(NO_3)_4$, koji se najzgodnije može upotrebiti kao tetrahidratisana ili dodekahidratisana so. Iz makojih od naznačenih rastvorljivih soli, tetrahidroksid tora $Th(OH)_4$ može se staložiti upotrebom karbonata alkalnih metala ili alkalnih hidroksida, pa se zatim može pržiti da bi se dobio dioksid. Fosfati, sulfati i sulfidi tora relativno su nerastvorni i mogu se rasprostrti na noseći materijal putem mešanja u suvom ili mokrom stanju. Nitrati se mogu pržiti neposredno, radi stvaranja dioksida.

Mada je bilo naznačeno da postoje i drugi oksidi tora, kao što su pentatrioksid Th_3O_5 i monoksid ThO , a takođe i peroksid sa formulom Th_2O_7 , pokazano je u praksi da je glavni katalizator u radnjama, koje ovde dolaze u obzir, uglavnom obični dioksid. Mora se naročito naglasiti da je oksid najradije upotrebljavani katalizator, pošto on uopšte pokazuje mnogo veće i selektivnije katalizatorsko dejstvo nego makoje drugo jedinjenje, koje se može

stvoriti na nosećim površinama.

Što se tiče osnovnog nosećeg katalitičnog materijala, koji se najradije upotrebljava prema ovom pronalasku, moraju se preduzimati izvesne predostrožnosti da bi se osiguralo da oni imaju, odnosno taj noseći materijal, potrebne fizičke i hemijske karakteristike pre nego što će taj materijal biti impregmiran sa pospešivačem da bi postao mnogo efikasniji. Što se tiče magnezijum oksida, koji se alternativno može upotrebiti, on se najzgodnije priprema kalciniranjem minerala magnezita, koji se najčešće nalazi u masivnom ili zemljastom stanju, a vrlo retko u kristalnom obliku, koji su obično romboedralni. Kod mnogih prirodnih magnezita, jedan deo magnezijum oksida može biti zamenjen, do iznosa od više procenata, fero-oksidiom. Mineral je vrlo čest i vrlo se lako nabavlja u velikim količinama i po niskoj ceni. Čisto jedinjenje počinje da se raspada u oksid na temperaturi od oko 350°C., mada stepen raspadanja dostiže praktičnu vrednost tek na mnogo višim temperaturama, obično oko 800°C do 900°C. Magnezit je srodan dolomitu, koji je izmešani karbonat kalcijuma i magnezijuma, samo što dolomit nije ipak tako podesan za ovaj postupak kao što je to čisti magnezit. Magnezijum karbonat, napravljen taloženjem ili drugim hemiskim postupcima može se alternativno upotrebljavati u mesto prirodnog minerala, čime se omogućuje njegova upotreba kao aktivnog sastojka masa, koje sadrže noseći materijal relativno inertnog karaktera, a u nekim slučajevima time se postiže proizvodnja katalizatora mnogo veće efikasnosti i dužeg trajanja. Nije potrebno da se magnezit potpuno pretvori u oksid, već se po pravilu pretpostavlja i najradije izvodi tako, da pretvaranje iznese najmanje preko 90%, a to će reći da ima manje od 10% magnezijum karbonata zaostalog u kalciniranom materijalu.

Aluminijum oksid, načinjen regulisanom kalcinacijom prirodnog karbonata i hidrata, ili putem hemijskih taložećih postupaka, jeste sam po sebi prilično dobar katalizator za pospešavanje brzine i stepena dehidrogenacije parafina čak i u vrlo širokim granicama temperature. Ipak, vrlo opsežnim eksperimentima bilo je utvrđeno da se ova katalizatorska osobina vrlo mnogo poboljšava dodavanjem manjih proporcija naročitih pospešivača, obično u visini od manje nego 10% po težini oksida.

Aluminijum oksid, koji će se upotrebiti kao osnovni materijal za izradu katalizatora za ovaj postupak, može se dobi-

ti od prirodnih oksidnih minerala ili ruda kao što su boksit ili karbonati kao dawsonit, putem pravilne kalcinacije ili se može načiniti taloženjem aluminijum hidrata iz rastvora aluminijum sulfata ili raznih stipasa, pri čemu se talog od aluminijum hidrokksida dehidriše toplotom i obično je od koristi i poželjno je da se on dalje tretira sa vazduhom ili drugim gasovima, ili na drugi način radi aktiviranja pre upotrebe.

Dva se hidratizirana oksida aluminijuma nalaze u prirodi i to boksit, čija je formula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ i diaspor, čija je formula $Al_2O_3 \cdot H_2O$. U oba ta oksida seskioksid gvožđa može delimično zamenjivati aluminijum. Obadva minerala ili odgovarajući oksidi proizvedeni od staloženog i podesno aktivisanog aluminijum hidrata, mogu se zgodno upotrebiti za izradu katalizatora za ovaj postupak, a u nekim slučajevima davali su najbolje rezultate, bolje nego makodja jedinjenja, čija je upotreba ovde obuhvaćena. Mineral dawsonit, čija je formula $Na_3Al(CO_3)_3 \cdot 2Al(OH)_3$ jeste drugi mineral koji se može upotrebljavati kao izvor za aluminijum oksid.

U završnom stupnju pripremanja aluminijum oksida najbolja je praksa da se on prži za izvesno vreme na temperaturama u približnom opsegu kao što se upotrebljava za prženje magnezita, to jest, od 800° do 900°C. Te verovatno ne odgovara potpunoj dehidraciji hidrokksida, ali izgleda da je katalitični materijal vrlo dobre jačine i poroznosti, tako da je sposoban da se za dugo vreme odupire razoravajućem dejstvu pod radnim uslovima i za vreme regeneracije, kojoj se s vremena na vreme podvrgava. U slučaju glina, koje se mogu upotrebiti kao osnovni materijal za katalizatorske nosače pospešivača, najbolji je materijal onaj, koji je bio tretiran kiselinom da bi postao više silikatniji. Gline se mogu lako pretvarati u zrnevlje ili na drugi način formirati pre ili posle dodavanja pospešivajućeg katalizatora, pošto one inače imaju težnju da se pretvore u prah pod velikim mehaničkim pritiskom. Dodavanje izvesnih pospešivača međutim ima izvesno vezujuće dejstvo na njih, tako da se formirani materijal može upotrebljavati bez bojazni od strukturnog raspadanja za vreme službe.

Najopštiji način za dodavanje pospešivajućeg materijala najradije upotrebljavanim osnovnim katalizatorima, koji, ako su pravilno pripremljeni, imaju vrlo veliki apsorpcioni karakter, jeste taj, da se pripremljeno zrnevlje veličine prolaza kroz sito od približno 1,6 do 8 ili 12 rupa na santime-

tar, razmuti u rastvore soli koje daju željena pospešavajuća jedinjenja pri kalcinaciji pod podesnim uslovima. U nekim slučajevima dovoljno je da se zrnevlje samo razmuti u mlakim rastvorima soli, dok se rastvorena jedinjenja ne stalože na zrnevlju apsorpcijom ili okluzijom, posle čega se zrnevlje izdvoji od viška rastvora pa se zatim prži, da bi se dobio željeni pospešivač kao ostatak na zrnevlju. U slučaju izvesnih jedinjenja relativno slabo rastvorljivih, može biti potrebno da se rastvor dodaje u sukcesivnim delovima apsorbirajućem osnovnom katalizatoru uz međuvremeno zagrevanje da se istera rastvarač, da bi se na taj način dobila željena količina pospešavajućeg taloga na površini i u porama osnovnog katalizatora. Temperature koje se primenjuju za sušenje i za kalcinisanje osnovnog materijala, posle dodavanja pospešivača iz podesnih rastvora, zavisice potpuno od individualnih karakteristika jedinjenja koje se dodaje, te se ne može navesti opšti opseg ili granice temperature koja se ima primenjivati u ovom stupnju.

U nekim slučajevima, pospešivači se mogu taložiti i iz rastvora dodavanjem podesnih taložnika, koji će prouzrokovati taloženje rastvorenog materijala na katalizatorsko zrnevlje. Po pravilu postupci mehaničkog mešanja najradije se ne primenjuju, mada u nekim slučajevima sa hidratanim ili lako topljivim jedinjenjima, ona se mogu izmešati sa odgovarajućim proporcijama osnovnog katalizatora i ravnomerno rasprostrti kroz njega za vreme topljenja ili razlivanja.

Što se tiče relativnih proporcija između osnovnog katalizatora i pospešavajućeg materijala, može se navesti da se uopšte pospešavajući materijal dodaje u proporciji manjoj od 10% po težini celokupne kompozicije. Dejstvo na katalizatorsku aktivnost osnovnog katalizatora, koje se postiže promenom procenta dodavanja makogjeg datog jedinjenja ili mešavine jedinjenja, nije stvar tačnog proračuna, već je više stvar utvrđivanja putem eksperimentisanja. Vrlo se često znatna povećanja u katalizatorskoj efikasnosti postižu taloženjem svega 1% do 2% pospešavajućeg jedinjenja na površinu i u pore osnovnog katalizatora, mada se može uzeti kao opšta prosečna vrednost od oko 5%.

Pri izvođenju dehidrogenisanja alifatičnih ugljovodonika prema ovom postupku, čvrsta katalitična kompozicija, pripremljena prema napred naznačenim alternativnim postupcima, upotrebljava se kao popunjavajući materijal u nekoj reakcionoj cevi ili komori, i to u obliku zrnevlja iz-

jednačene veličine ili malih komprimiranih delića kao što su dramlje, pa se ugljovodonični gas ili para, koji se imaju dehidrogenisati, propuštaju kroz katalizator pošto su već bili zagrejani do podesne temperature i pod određenim pritiskom i dužinom trajanja dodira, sve prema tome, kako je bilo utvrđeno da se postižu najbolji, odnosno, željeni rezultati. Katalizatorska cev može se zagrevati spolja, ako se želi, da bi se održavala podesna reakciona temperatura.

Alternativni i vrlo često primenjivani način rada sa katalizatorima ovde opisanog tipa jeste, da se oni upotrebljavaju kao netopljivi popunjavajući materijal u obliku cigala ili naročito pripremljenih oblika, ili kao obloga cigala ili drugih oblika u pećima regenerativnog tipa, koje se alternativno pale pa zatim upotrebljavaju kao zagrevajuće sredstvo da se postignu željene konverzije reakcije. Pri takvom radu, regenerativna komora se može ispuniti sa alternativnim slojevima običnih netopljivih i oblikovanih predmeta i slojevima katalitičnog materijala. Pri takvom načinu rada, toplota, koja je potrebna da dehidrogenacione reakcije dodaje se za vreme regenerativnih perioda, koji se i inače moraju primenjivati radi periodičnog odnošenja ili uklanjanja ugljeničnih taloga sa katalizatorskih površina.

Nadeno je za bitno po efikasnu i selektivnu dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika, kada se upotrebljavaju katalizatori ovde opisanog tipa, da se gasoviti ili paroviti materijal u potpunosti oslobodi vodene pare. Ako se nalaze prisutne znatne količine vodene pare, katalitična aktivnost jako trpi od toga, tako da stvarno trajanje katalizatora biva vrlo mnogo skraćeno, te potreba za regeneracijom postaje sve češća, te se mnogo brže dode do jedne tačke, kada regeneracija više ništa ne pomaže. Razlozi za ovu pojavu nisu sasvim jasni ali verovatno to dolazi otuda, što se vrši izvesno hidrotisanje aktivnijih katalitičnih sastojaka u kompozicijama ili se vrši hidrotisanje nosećeg materijala, kao što su aluminijum ili magnezijum oksidi.

Izlazeći gasovi iz reakcione cevi ili komore, mogu se propuštati kroz selektivne rastvarače, radi spajanja ili apsorpcije sa proizvedenim nezasićenim ugljovodonicima. Mono-olefini se mogu selektivno polimerisati pomoću podesnih katalizatora, mogu se reagirati sa drugim ugljovodonicima kao što su aromati, ili se mogu neposredno tretirati sa hemiskim reagensima da bi se dobili poželjni i industrijski vrlo korisni derivati. Dičlefini ili derivati dičle-

fina mogu se katalitično kondenzovati ili polimerisati da bi se dobili proizvodi srodni sintetičnoj gumi, kao što je to već bilo pomenuto. Pošto se olefini uklone iz gasova, zaostali se gasovi mogu ponova propuštati kroz postrojenje radi ponovnog tretiranja dehidrogenacijom sa ili bez međustupanjskog izdvajanja vodonika.

Članovi katalizatorske grupe ovde opisanog tipa selektivno deluju pri uklanjanju dva vodonikova atoma iz alifatičnih ugljovodonika, odnosno, njihovih molekula, radi stvaranja odgovarajućih pravolaničnih nezasićenih proizvoda bez povlađivanja u znatnom iznosu neželjenih nuzgrednih reakcija; zbog toga oni pokazuju neobično dugu postojanost svoje aktivnosti u službi, kao što će se to videti iz niže navedenih primera. Međutim, kada njihova aktivnost ipak počne da opada, vrlo se lako regenerišu jednostavnom oksidacijom pomoću vazduha ili drugih oksidišućih gasova na osrednje visokim temperaturama, obično u opsegu koji se primenjuje u dehidrogenacionim reakcijama. Ovim se oksidisanjem efikasno uklanjaju svi tragovi ugljeničnog taloga, koji zagađuje površinu zrnevlja, te se njegova aktivnost povećava. Vrlo važna odlika katalizatora ovde opisanog tipa jeste ta, da se oni mogu uzastopno regenerisati više puta, bez ikakvog primetnog gubitka poroznosti ili katalitične efikasnosti.

Sledeći primeri daju se radi prikaza selektivnih osobina dehidrogenacionih reakcija proizvedenih katalizatorima obuhvaćenih u ovde opisanoj grupi; oni su izabrani iz vrlo velikog broja takvih primera, i nikom slučaju ne mogu se uzeti radi prekomernog ograničenja opsega i zamisli ovog pronalaska.

Prvi primer.

Opšti postupak za izradu katalizatora bio je da se rastvori nitrati titana u hladnoj vodi i da se taj rastvoru upotrebi kao sredstvo za eventualno dodavanje titanijumovog oksida nekom nosaču. Zasićeni rastvor titanijum nitrata u 100 delova vode posle pripremanja bio je dodat otprilike u 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je načinjen kalcinacijom boksita na temperaturi od oko 700°C., iza čega je sledovalo meljanje i prosejavanje

da se obije zrnevlje, koje prolazi kroz 3-5 rupa na sm. Upotrebljavajući navedene proporcije, aluminijum oksid tačno je apsorbovao rastvor, pa je zrnevlje prvo bilo sušeno na 100°C., za oko dva sata, posle čega je temperatura popeta na 350°C., u vremenu od osam časova. Posle ovog kalcinirajućeg tretiranja, zrnevlje je bilo stavljeno u reakcionu komoru, i titanijum oksidi bili su tretirani u struji vodonika na oko 500°C., posle čega su ti deli ili zrnevlje bili sposobni za službu.

Upotrebljavajući zrnaste katalitične deliće, koji su pripremljeni na gore opisan način, izobutan je bio propuštán kroz toranj za tretiranje, koji je sadržavao to zrnevlje kao naboj, na atmosferskom pritisku i temperaturi od oko 500-600°C., sa prostornom brzinom prolaza od 500 do 800 na sat. Pri upotrebljenim temperaturama dioksid je delimično bio pretvoren u seskvioksid. Izlazeći gasovi iz tornja imali su temperaturu od 600°C., posle trajanja dodira od oko 4 sekundi, i sadržavali su oko 33% butilena, 35% nerazloženog izobutana i 33% vodonika. Tako je bitno oko 50% prvobitne količine izobutana pretvoreno u butilene i vodonik.

Drugi primer:

Katalizator je bio izraden taloženjem cirkonijevog hidroksida na zrnaste deliće kalciniranog magnezita i to dodavanjem tog zrnevlja vrelom vodenom rastvoru cirkonijum sulfata, u koji je dodato razvedenog rastvora natrijum karbonata uz stalno mešanje, sve dok se sav cirkon nije staložio. Zrnevlje je zatim bilo filtrirano iz rastvora i oprano sa toplom vodom, posle čega je kalcinirano da bi se dobio ostatak od cirkonijum oksida na katalitičnom zrnevlju.

Upotrebljavajući katalizator kao što je gore opisan, izobutan na atmosferskom pritisku i temperaturi od oko 600°C., bio je propuštán kroz toranj za tretiranje, koji je sadržavao zrnevlje kao popunjavajući materijal. Prolazna brzina bila je od 40 do 50 toranjskih zapremina na sat.

U sledećoj tabeli prikazana je priroda dobijenih rezultata prema analizi gasa, vršenoj u označena vremena računajući od početka tretiranja:

Sastav dehidrogeniranih gasova:

Vreme posle početka tretiranja, časova:	40	80	150	250
Izobutilena, %	24,4	23,7	24,3	24,9
Drugih butilena i propilena, %	6,1	5,4	5,1	6,2
Etilena, %	2,0	2,5	4,3	2,4
Parafina (poglavito izobutana), %	34,8	37,3	35,1	38,7
Vodonika, %	21,7	32,1	29,7	29,3

Iz gornjih podataka može se zapaziti da dehidrogenacija vrlo blizu odgovara proračunatoj ravnoteži mešavine na 600°C., koja bi trebala da sadrži otprilike: 33% vodonika, 33% butana i 33% butilena. Bitno 50% prvobitne količine izobutana bilo je pretvoreno u olefine i vodonik.

Ima se dalje zapaziti da je katalitično dejstvo ostalo bitno nepromenjeno za trajanje tretiranja od približno 10 dana.

Treći primer:

Postupak za pripremu katalizatora bio je da se rastvori ceronitrat u vodi i da se taj rastvor upotrebi kao sredstvo za dodavanje cerijum oksida nosećem materijalu. 20 delova po težini ceronitrata bilo je rastvoreno u oko 100 delova po težini vode, i taj je rastvor zatim bio dodat u oko 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio proizveden kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700°C., iza čega je sledovalo mlevenje i prosejavanje da bi se dobilo zrnavlje koje je prolazilo kroz 3 do 5 rupa na santimetar. Upotrebljavajući navedene proporcije, aluminijum oksid je tačno apsorbovao pomenuti rastvor, pa je zrnavlje bilo prvo sušeno na 100°C., za oko dva sata, i na temperaturi od 350°C., za vreme od osam časova. Posle ovog kalcinirajućeg tretiranja, zrnavlje je stavljeno u jednu reakcionu komoru i cerijum dioksid redukovan u struji vodonika na oko 500°C., da bi se dobio poglavito oksid Ce_2O_3 posle čega je zrnavlje bilo spremno za upotrebu.

Čist normalni butan sada je bio propuštan na atmosferskom pritisku i temperaturi od 500°C., kroz sloj katalizatora i sledeća tabela prikazuje dobijene rezultate iz dva perioda tretiranja sa različitom dužinom dodira:

Analiza izlazećih gasova

Trajanje dodira,	3,6 sek.	7,3 sek.
Butilena, %	10,0	18,0
Vodonika, %	—	18,0
Metana, %	—	1,2
Etana, %	—	0,1
Etilena, %	0,6	1,0
Normalnog butana, %	—	61,5
		99,8%

Iz gornje tabele može se videti da kratko trajanje dodira nije bilo dovoljno

da dovoljno dehidrogenira tretirani materijal za praktične svrhe. Međutim, pri trajanju dodira od 7,3 sekundi, dehidrogenacija je bila dovoljna, a takođe određena i selektivna, kao što se vidi iz činjenice, da je zapremina butilena bila jednaka zapremini vodonika, bar koliko to može da pokaže tačnost analitičnih podataka.

Posle znatne dužine vremena, katalizator je bio zagađen ugljeničnim talozima, ali je mogao vrlo lako biti regeneriran u prvobitnu aktivnost zagrevajući ga u struji vazduha na 500°C.

Četvrti primer:

Katalizator je bio pripremljen mešanjem oko 3% po težini jako usitnjenom hafnijum dioksida sa zrnavljem aktivisanog aluminijum oksida veličine prolaza kroz sito od 1,6 do 8 rupa na santimetar. Pri tome je dodavano vode da se načini testasta masa, koja posle bila osušena da se postigne taloženje dioksida na zrnavlje aluminijum oksida.

Upotrebljavajući katalizator, pripremljen kako je gore bilo opisano, kao puneći materijal za tretirajući toranj, normalni butan propuštan je na temperaturi od 600°C., i atmosferskom pritisku sa brzinom propuštanja od 500 toranjskih zapremina na sat. Izlazeći gas sastojao se od približno 30% butena, 36% nerazloženog butana i približno 30% vodonika, što pokazuje da je oko 47% prvobitne količine butana bilo pretvoreno u butene i vodonik.

Peti primer:

Za dehidrogenaciju relativno čistog izobutena bio je upotrebljen katalizator, koji je bio pripremljen unoseći osrednje zasićeni rastvor torijum nitrata sa aktivisanim zrnavljem aluminijum oksida, prolaska kroz sito od 4 do 12 rupa na santimetar. Koncentracija rastvora bila je tako podešena, da je bilo moguće ravnomerno vlaženje delića bez vidnog suviška rastvora. Zrnavlje je zatim bilo pažljivo osušeno i kalcinirano na osrednje visokoj temperaturi iznosa oko 300°C., da bi se nitrat pretvorio u torijum dioksid.

Upotrebljavajući katalizatorsko zrnavlje, pripremljeno kako je gore bilo opisano, izobutan je propuštan kroz toranj za tretiranje, koji je sadržavao to zrnavlje kao punjenje; izobutan je bio na atmosferskom pritisku i temperaturama od oko 575 do 600°C., a propuštanje je vršeno brzinom od 550 toranjskih zapremina na sat. Pri upotrebljenim temperaturama, dioksid

je bio delimično pretvoren u seskvioksid. Izlazeći gas sastojao se od 33% butilena, 33% nerazloženog izobutana i 33% vodonika. Tako je bitno 50% prvobitne količine izobutana bilo pretvoreno u butilene i vodonik.

Šesti primer:

Isti katalizatori, koji su se sastojali od aluminijum oksida kao nosećeg materijala za mali procenat dioksida titanovog, i koji su bili upotrebljeni u prvom primeru, bili su upotrebljeni za dehidrogenaciju mešavine normalnih butena, koja se sastojala od približno jednakih delova alfa i beta jedinjenja. Radni uslovi su bili: temperatura od približno 600°C., pritisak od 0,25 atmosfere i trajanje dodira od 0,65 sekundi. U proizvodima, koji su kondenzovani rashlađivanjem do -80°C., nađeno je 1,3-butadiena u koncentraciji od oko 34 od sto, što odgovara dobitku od oko 19 procenata, računajući na količinu tretiranog materijala. Identifikacija je obavljena putem reakcije sa malein-anhidritom, i još dalja identifikacija učinjena je stvaranjem jedinjenja: 1, 2, 3, 4-tetrabrombutana.

Sedmi primer:

Za dehidrogenaciju približno ekvimolekularne mešavine normalnih butena bio je upotrebljen bitno isti katalizator kao u primeru II, sem što je aktivisani aluminijum oksid bio upotrebljen u mesto kalciniranog magnezita, te je na kraju dobijena kompozicija sadržavala približno 95% aluminijum oksida i 5% cirkonijum dioksida.

Upotrebljavajući katalizator pripremljen na gore opisani način, mešavina butena bila je dehidrogenisana na temperaturi od 600°C., pritisku od 0,25 atmosfere i trajanjem dodira od 0,80 sekundi. U proizvodima, koji su bili kondenzovani rashlađivanjem do -80°C., nađeno je 1,3-butadiena u koncentraciji od oko 32 procenata, što odgovara dobitku od oko 18 procenata, računajući prema količini tretiranog materijala. Identifikacija je obavljena reakcijom sa malein-anhidritom, i još dalje, stvaranjem jedinjenja: 1, 2, 3, 4-tetrabromobutana.

Osmi primer:

Upotrebljeni katalizator bio je bitno

isti kao što je upotrebljen u trećem primeru, i sastojao se poglavito od cerijum-heptoksida Ce_2O_7 staloženog na zrnevlju od kalciniranog boksita.

Mešavina nesimetričnog metil-etil-etilena i trimetil-etilena, dobijena dehidratiranjem terciarnog amil-alkohola, bila je dehidrogenisana propuštanjem preko katalizatora na temperaturi od 610°C., pritisku od 0,25 atmosfere i trajanjem dodira od 0,5 sek. Dobitak od jednog propuštanja iznosio je 22% izoprena, što je predstavljalo pretvaranje od oko 50% tretirane pentenske mešavine. Izopren je definitivno određen pripremom taložnog proizvoda sa malein-anhidridom: cis-5-metil Δ 4-tetrahidroftalni anhidrid, čija je tačka topljenja 62,5°C., do 63,5°C. Proizvodnja izoprena pokazuje obavljanje usputnih izomerišućih reakcija za vreme dehidrogenacije i dokazuje da postoji težnja kod izomernih amilena da proizvode znatne količine izoprena. Tečni proizvodi dali su materijal sličan gumi pri tretiranju sa natrijum i drugim katalizatorima, pogodnim za tu reakciju.

Deveti primer:

Za dehidrogenaciju normalno tečnih mono-olefina bio je upotrebljen isti katalizator kao što je opisan u četvrtom primeru, i koji se sastojao od hafnijum oksida na zrnevlju od aluminijum oksida.

Mešavina nesimetričnog metil-etil-etilena i trimetil-etilena, dobijena dehidratiranjem terciarnog amil-alkohola, bila je dehidrogenisana propuštanjem preko katalizatora na temperaturi od 605°C., pritisku od 0,25 atmosfere i trajanjem dodira od 0,65 sek. Dobitak pri jednom propuštanju iznosio je 22% izoprena, što predstavlja oko 48% tretirane pentenske mešavine. Izopren je definitivno utvrđen pripremanjem proizvoda dodavanja maleičnog anhidrida, i to: cis-5-metil Δ 4-tetrahidroftalni anhidrida, čija je tačka topljenja 62,5 do 63,5°C. Proizvodnja izoprena pokazuje usputne izomerišuće reakcije za vreme dehidrogenacije, i dokazuje da postoji težnja kod izomernih amilena da proizvode znatne količine izoprena. Teži proizvodi dali su materijal sličan gumi posle tretiranja sa natrijum i drugim katalizatorima podesnim za tu reakciju.

Deseti primer:

U ovom je slučaju upotrebljen katalizator isti onakav, kakav je bio opisan u vezi sa dehidrogenacijom butana u petom

primeru, i koji je sadržavao mali procenat torijum dioksida nošenog na zrnevlju aluminijum oksida.

Meševina približno jednakih delova alfa i beta butena bila je dehidrogenisana na temperaturi od 610°C., pritisku od 0,25 atmosfera i trajanjem dodira od 0,85 sekundi. U dobijenim proizvodima koji su kondenzovani rashladivanjem na -80°C., nađeno je 1,3 butadiena, u koncentraciji od oko 30 procenata, što odgovara dobitku od oko 17 procenata, računajući prema tretiranom materijalu. Identifikacija je obavljena reakcijom sa maleičnim anhidridom, i još dalje, stvaranjem jedinjenja 1, 2, 3, 4-tetrabromobutana.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika da se proizvedu njihovi nezasićeni derivati, naznačen time, što se ti alifatični ugljovodonici podvrgavaju na dehidrogenacionim temperaturama dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže bitno velike proporcije po težini nosećeg materijala, koji je relativno male katalitične aktivnosti i koji nosi male proporcije po težini metalnih jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti, odabranih iz grupe jedinjenja elemenata sadržanih u levoj koloni IV grupe periodične tabele, koja obuhvata titan, cirkon, cer, hafnijum i torijum.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže bitno velike proporcije po težini nosećeg materijala, koji je relativno slabe katalitične aktivnosti, odabranog iz grupe koja obuhvata aluminijum oksid, magnezijum oksid, boksit, montmorilonitske gline, bentonitske gline, kizelgur, belutak (silicijum oksid) šamotske cigle i glaukonit, i koji nosi male proporcije po težini odabranih jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže velike proporcije po težini nosećeg materijala, koji nosi male proporcije po težini oksida metala relativno velike katalitične aktivnosti, odabranih iz grupe oksida elemenata sadržanih u levoj koloni IV grupe periodične tabele, ubrajajući tu titan, cirkon, cer, hafnijum i torijum.

4. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju, na vi-

sokim temperaturama visine od 450—700°C., apsolutnim pritiscima od 0,25 do 7 atmosfera i za trajanje dodira dužine 0,1 do 7 sekundi, dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se parafinski ugljovodonici dehidrogenišu u odgovarajuće mono-olefine podvrgavajući ih dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima na temperaturama u približnom opsegu od 450 do 650°C., na približno atmosferskom pritisku i za dužinu trajanja dodira u iznosu od 0,5 do 7 sekundi.

6. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 4, naznačen time, što se diolefini proizvode od mono-olefina podvrgavanjem tih mono-olefina dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima na visokim temperaturama od oko 500—700°C., pod pritiskom nižim od atmosferskog u iznosu od 0,25 apsolutnih atmosfera, i trajanjem dodira od manje od jedne sekunde.

7. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 4, naznačen time, što se diolefini proizvode od parafinskih ugljovodonika podvrgavajući te parafinske ugljovodonike dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima na visokim temperaturama visine od 500 do 700°C., pod pritiskom nižim od atmosferskog i dužinom trajanja dodira u iznosu od 0,1 do 2 sekunde.

8. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrži veliku proporciju po težini aluminijum oksida, koji je relativno slabe katalitične aktivnosti i koji nosi neki oksid relativno velike katalitične aktivnosti, odabran iz grupe, koja obuhvata okside titana, cirkona, cera, hafnijuma i torijuma.

9. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim katalizatorima u obliku pripremljenog zrnevlja veličine prolaska kroz sito od 1,6 do 12 rupa na santimetar.

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

11. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže velike proporcije po težini nosećeg materijala relativno slabe katalitične aktivnosti, koji nosi odabrana jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti u iznosu

manjem od 10% po težini celokupnog katalizatora.

12. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se ali-

fatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima dok su još u parovitom stanju i bitno u odsustvu vodene pare.

UPRAVA ZA ZAŠTITU

INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1. NOVEMBRA 1935.

PATENTNI SPIS BR. 14381

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

Postupak za vodovodnjačkim ugljovodonici

Prijava od 12. maja 1931.

Vali od 1. maja 1935.

Naznačeno preko prijavitelja od 30. septembra 1931 (U. S. A.)

Ovaj se izum odnosi na postupak za vodovodnjačkim ugljovodonici, koji se sastoji od dodavanja katalizatora u toku procesa destilacije ili rafiniranja.

U postupku koji se odnosi na ovaj izum, katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga.

Postupak koji se odnosi na ovaj izum, sastoji se od dodavanja katalizatora u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga.

Postupak koji se odnosi na ovaj izum, sastoji se od dodavanja katalizatora u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga.

U toku procesa destilacije ili rafiniranja, katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga.

U toku procesa destilacije ili rafiniranja, katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga. Katalizator se dodaje u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga.

Postupak koji se odnosi na ovaj izum, sastoji se od dodavanja katalizatora u toku procesa destilacije ili rafiniranja, a ne pre toga.

