

nego u običnim hidroelektranama, pa se u nepovoljnim uvjetima prije bušenja mora dio po dio masiva oko profila injektirati. Zbog velikih protoka tuneli su redovno pod tlakom pa je potrebna donja vodna komora.

LIT.: W. Creager, J. Justin, *Hydroelectric handbook*, John Wiley, London 1958. — H. Addison, *A treatise on applied hydraulics*, Chapman and Hall Ltd, Aberdén 1964. — H. Varlet, *Turbines hydrauliques et groupes hydroélectriques*, Eyrolles, Paris 1964. — E. Mosonyi, *Wasserkraftwerke*, I i II dio, VDI-Verlag, Düsseldorf 1966. — R. Gimocchio, *Aménagements hydroélectriques*, Eyrolles, Paris 1970. — Ф. Ф. Губин, *Гидроэлектрические станции*, Энергия, Москва 1972. — G. Hutarew, *Technische Hydraulik*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1973. — S. Mikulec, *Ishorištavanje vodnih snaga*, I i II dio, Građevinski fakultet, Sarajevo 1975.

S. Mikulec

HIDROGENACIJA (hidrogeniranje, hidriranje), katalitička reakcija (v. *Kataliza*) nekog spoja ili proces koji obuhvaća više katalitičkih reakcija neke smjese spojeva s vodikom (v. *Vodik*). Ponekad se o hidrogenaciji govori kao o redukciji (v. *Oksidacija i redukcija*), ali se obično pod redukcijom vodikom razumijevaju nekatalitičke reakcije.

Prema tome, hidrogenacija obuhvaća nepregledno mnoštvo procesa, počevši od sasvim jednostavnih reakcija, kao što je već od 1823. poznato izgaranje vodika na zraku u prisutnosti platinske spužve, pa do suvremenih industrijskih, vrlo složenih procesa preradbe materijala kompliciranog sastava u kojima se istovremeno odvijaju reakcije vodika s mnogo spojeva, pri čemu mnogi od njih reagiraju i na više načina. Cjelovito obuhvatiti to područje nije ni izdaleka moguće, pa je opisivanje hidrogenacije nužno ograničeno na najvažnija područja njene primjene (u sintezi ugljikovodika, u proizvodnji ugljikovodika iz ugljena i njegovih prerađevina, preradbi biljnih i životinjskih ulja i masti), izuzevši oplemenjivanje nafte i njenih prerađevina (v. *Nafta*). O drugim područjima industrijske primjene hidrogenacije jednako, a možda, barem zasad, i više važnim od nekih od spomenutih, u praksi se obično ne govori kao hidrogenaciji; obično se ona promatraju odvojeno, npr. hidroformilacija (tzv. oksosinteza, v. *Aldehidi*, TE1, str. 190), sinteza metanola (v. *Alkoholi*, TE1, str. 215), reduktivna aminacija (v. *Amini*, TE1, str. 267) i sinteza amonijaka (v. *Dušik*, TE3, str. 494).

Već šezdesetih godina prošlog stoljeća bilo je pokušaja izvođenja hidrogenacije. Hidrogenacijom ugljena pomoću nascentnog vodika nastalog raspadom jodovodika u zataljenoj cijevi na 270°C dobio je M. Berthelot 1869. smjesu ugljikovodika sličnu nafti. Međutim, prve znatne uspjehe u hidrogenaciji u plinskoj fazi postigli su tek P. Sabatier i J. B. Senderens tridesetak godina kasnije. Svojim radovima u vremenu od 1897. do 1902. oni su već pokazali utjecaj nikalnih katalizatora na hidrogenaciju ugljik(II)-oksida, dobivajući pri tome uglavnom samo metan. Skoro u isto vrijeme mnogi su autori (među njima S. Fokin, C. Paal, R. Willstätter) već pokušavali hidrogenirati niz kapljevitih organskih tvari u prisutnosti suspendiranih katalizatora u tim tvarima.

Ta su istraživanja omogućila W. Normannu do te mjere tehnički dotjerano izvođenje hidrogenacije nezasićenih spojeva u mastima i masnih kiselina, da je on za to već 1902. izradio patent. Razmjerno brzo poslije toga, 1905. njegovim postupkom prvi put je u tehničkom mjerilu dobivena biljna mast iz ulja u jednom postrojenju u Engleskoj.

Iste godine pokazao je V. N. Ipatieff da vodik pod tlakom u velikoj mjeri utječe na pirolizu organskih spojeva. Kasnije su mnogi istraživači pokušavali hidrogenirati naftu i ugljen najprije nascentnim, a zatim molekularnim vodikom. Istodobno su mnogi istraživači, najviše u tvrtki BASF (jer je ta tvrtka u to doba već raspolagala priličnim iskustvom u tehnici sinteza s vodikom pod velikim tlakom, stečenim radom na sintezi amonijaka), pokušavali ostvariti sintezu ugljikovodika hidrogenacijom ugljen-monoksida. U tim istraživanjima prve vrlo dobre uspjehe postigao je F. Bergius već 1910. kad je uspio krekovati naftu, i 1913. kad je uspio dobiti kapljevite ugljikovodike iz ugljena, oboje pod velikim tlakovima vodika i na visokim temperaturama. Također 1913. uspjela je i sinteza ugljikovodika u BASF, danas poznata i pod imenom Fischer-Tropschova sinteza (prema F. Fischeru i H. Tropschu koji su zaslužni za njenu komercijalizaciju).

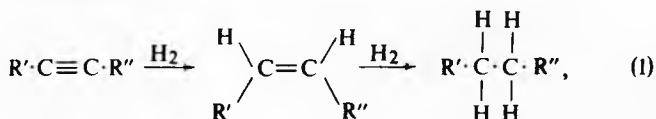
Istraživanja koja su slijedila ubrzo su omogućila izradbu niza industrijskih postupaka hidrogenacije. Sve veća potražnja proizvoda preradbe nafte uzrokovala je i sve širu primjenu tih postupaka u oplemenjivanju te sirovine i njenih prerađevina i njihov dalji razvoj sve do danas. I primjena hidrogenacije za proizvodnju masti i niza tehničkih proizvoda iz masnih ulja neprekidno se širila i usavršavala zbog sve veće potrošnje (najviše u prehrambene svrhe, posebno za proizvodnju margarina, mnogo i za dobivanje zasićenih masnih kiselina i masnih alkohola za proizvodnju detergenata). Zbog viših cijena proizvoda industrijska proizvodnja kapljevitih goriva sintezom ugljikovodika i hidrogenacijom ugljena dosada nije mogla konkurirati

industriji preradbe nafte u normalnim uvjetima. Njen dosadašnji razvoj uvjetovan je krizama u opskrbi sirovom naftom. Najviše se to osjetilo u Evropi, posebno u Njemačkoj za vrijeme drugog svjetskog rata. Njemačka proizvodnja kapljevitih ugljikovodika tim postupcima, osobito goriva za motore, bila je u to doba vrlo velika. Vrlo je vjerojatno da će u bliskoj budućnosti ovi postupci opet postati važna baza proizvodnje ugljikovodika, a neki postupci i kapljevitih goriva, najviše zbog toga što iscrpljenje prirodnih izvora nafte nije daleko.

Reakcije hidrogenacije mogu biti reakcije adicije vodika na nezasićene veze ugljikovih atoma (adicijska hidrogenacija), reakcije u kojima dolazi do vezivanja vodika i na atome drugih elemenata u molekulama organskih spojeva (redukcijaska hidrogenacija) i reakcije kidanja međuatomskih veza u molekulama vodikom (hidrogenoliza).

Adicijska hidrogenacija. Najvažnije reakcije ove skupine obuhvaćaju hidrogenaciju alkina, alkena, dienskih i trienskih alifatskih, te aromatskih ugljikovodika i nekih derivata tih spojeva.

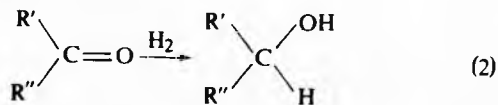
Hidrogenacija alkina u biti je proces prikazan kemijskim jednadžbama



gdje su R' i R'' atomi vodika ili neki organski radikali. Ona, dakle, obuhvaća i hidrogenaciju alkena, koja je u tehničkim procesima obično nepoželjna. Većinom se pri hidrogenaciji alkina u tehnici želi postići što veći selektivitet (što veća proizvodnja alkena i što manja proizvodnja alkana). Jedan takav važan slučaj jest uklanjanje etina iz plinovitih proizvoda krekovanja nafte i njenih derivata selektivnom hidrogenacijom.

Reakcije adicije vodika na nezasićene veze lanca ugljikovih atoma važne su za proizvodnju različitih masti iz biljnih i životinjskih ulja i zasićenih masnih kiselina iz nezasićenih. Posebno su važne reakcije selektivne hidrogenacije dienskih i trienskih lanaca triglicerida u odgovarajuće im monoenske lance.

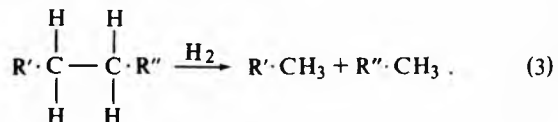
Redukcijska hidrogenacija. Najvažnije od ovih reakcija jesu reakcije karbonilne skupine. One se mogu prikazati reakcijom jednadžbom



To su reakcije redukcije ketona u sekundarne, odnosno aldehida u primarne alkohole, važne u mnogim sintezama, npr. viših alkohola (v. *Alkoholi*, TE1, str. 217).

Promatra li se ugljik(II)-oksid kao najjednostavniji karbonilni spoj, već spomenuta sinteza metanola i barem neke od reakcija sinteza drugih alkohola hidrogenacijom ugljik(II)-oksida također se mogu ubrojiti u ovu skupinu reakcija.

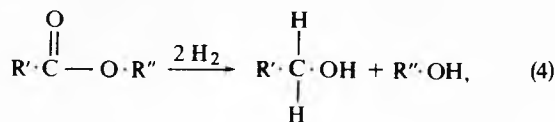
Hidrogenoliza. Najvažnije reakcije hidrogenolize jesu reakcije cijepanja veze među ugljikovim atomima vodikom. Najjednostavniji takav slučaj jest hidrogenoliza lančastih ugljikovodika, koja se može prikazati jednadžbom



Pri tome nastaju manje, postojanije molekule, bogatije vodikom, preferabilno metan, pa je najčešći proces hidrogenolize ugljikovodika demetilacija. U tu skupinu reakcija mogu se ubrojiti također i važne reakcije alifatske alicikličkih i aromatskih spojeva vodikom. Otvaranje prstena pri hidrogenolizi aromatskih spojeva često je popraćeno i reakcijama adicijske hidrogenacije.

Reakcije cijepanja veza među ugljikovim atomima vodikom vrlo su važne u procesima hidrogenolitičke razgradnje ugljena, asfalta, nafte i njihovih prerađevina.

Slijedeće važne reakcije hidrogenolize jesu reakcije cijepanja veza između atoma ugljika i atoma kisika vodikom. Među ostalim, te su reakcije vrlo bitne za hidrogenolizu estera. One se mogu prikazati jednadžbom



koja uključuje i dobivanje alkohola iz karboksilnih kiselina. To su glavni kemijski procesi u proizvodnji masnih alkohola (primarnih alkohola, s parnim brojem između 6 i 18 atoma ugljika u lancu) hidrogenacijom masnih kiselina i njihovih estera (v. *Alkoholi*, TE1, str. 217).

Vrlo važne reakcije hidrogenolize jesu i reakcije cijepanja veza između atoma ugljika i atoma kisika, te dušika i sumpora, pri kojima kao produkti nastaju voda, amonijak i sumporovodik i njima slični produkti. Najčešće se izvode da bi se organski spojevi tih elemenata u smjesama kapljeviti ugljikovodika, koji se upotrebljavaju za goriva ili služe kao sirovine za njihovo dobivanje, konvertirali također u ugljikovodike. U tim slučajevima često se govori o rafinacijskoj hidrogenaciji.

Kinetičke i termodinamske osnove hidrogenacije

Kao što općenito vrijedi za sve reakcije, tako su samo one reakcije hidrogenacije zanimljive za industrijsku proizvodnju pri kojima reaktanti imaju dovoljan afinitet, tj. među kojima vladaju dovoljno jake kemijske sile. Pri tom se mogućnost odvijanja neke kemijske reakcije (v. *Termodinamika*) procjenjuje na osnovi tom reakcijom uzrokovane promjene ΔG slobodne energije reakcijskog sustava. Ta veličina stanja sustava povezana je sa promjenama ΔH i ΔS ukupne entalpije i entropije reakcijskog sustava izrazom

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (5)$$

gdje je T termodinamička temperatura sustava. Vrijednost ΔG izračunava se iz podataka o slobodnim energijama stvaranja sudionika u reakciji, koji se nalaze u literaturi u vrlo različitim oblicima (npr. tabelirani, prikazani dijagramima).

Slijedeći važan faktor izvodljivosti reakcija uopće, pa i reakcije hidrogenacije u industrijskoj proizvodnji jest njihov iscrpak. Za njegovu procjenu mjerodavan je ravnotežni omjer koncentracija reaktanata i produkata reakcije u reakcijskom sustavu, tzv. konstanta ravnoteže K . Općenito je K određena kvocijentom umnožaka gustoće (N_A, N_B, N_C , itd.) molekula produkata i gustoća (N_a, N_b, N_c itd.) molekula reaktanata u ravnotežnom stanju reakcijskog sustava, npr. za plinske reakcije sa dva reaktanta i dva produkta izrazom

$$K_p = \frac{N_A N_B}{N_a N_b} = \frac{p_A p_B}{p_a p_b}, \quad (6)$$

gdje je p ukupni tlak u sustavu, p_A i p_B su parcijalni tlakovi produkata, a p_a i p_b parcijalni tlakovi reaktanata.

Ovisnost tog omjera o promjeni slobodne energije sustava određena je termodinamičkim izrazom

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \cdot \exp\frac{\Delta S}{R}, \quad (7)$$

gdje je R opća plinska konstanta.

Treći važan faktor izvodljivosti reakcija hidrogenacije u industrijskoj proizvodnji, koji također vrijedi općenito, jest promjena gustoće molekula reaktanata u sustavu s vremenom t , tj. brzina tih reakcija (v. *Kemijska kinetika*). Osim od T i p ona je ovisna još i o interakcijskim potencijalima među sudionicima u reakciji, koncentraciji reaktanata i steričkim faktorima.

Općenito je brzina kemijske reakcije definirana kao promjena gustoće molekula reaktanata u sustavu za vrijeme odvijanja reakcije i proporcionalna je umnošku trenutnih vrijednosti tih gustoća, npr. u već navedenom slučaju

$$-\frac{dp_a}{dt} = -\frac{dp_b}{dt} = k p_1 p_2, \quad (8)$$

gdje je k konstanta proporcionaliteta, tzv. konstanta brzine reakcije. Određivanje brzine reakcije svodi se, dakle, na određivanje te konstante.

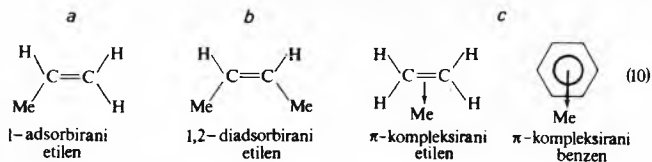
Za određivanje konstante brzine katalitičkih reakcija, kakve su reakcije hidrogenacije, služe izrazi izvedeni iz Arrheniusove jednadžbe, npr. za bimolekularne reakcije pisane u obliku

$$\ln k = A - \frac{E_a}{RT}, \quad (9)$$

gdje je A konstanta ovisna o već navedenim faktorima, a E_a tzv. aktivacijska energija, tj. razlika između unutrašnje energije aktiviranih molekula i srednje energije sviju molekula sustava. Uloga je katalizatora baš ta aktivacija reaktanata, npr. adsorpcijom ili formiranjem reaktivnijih intermedijarnih spojeva s jednim ili oba reaktanta.

Prema tome i u hidrogenaciji katalizatori samo pospješuju tok reakcija koje su termodinamički moguće, ali ne mogu povećati konstante ravnoteže iznad vrijednosti određenih uvjetima termodinamičke ravnoteže. Međutim, poteškoće su u predskazivanju djelovanja katalizatora velike, jer E_a ovisi o svojstvima površine, steričkim faktorima i drugim uvjetima.

Aktivirani kompleks na površini katalizatora može nastati vezivanjem jednog atoma molekule reaktanta na atom površine katalizatora (10a), diadsorpcijom, tj. vezivanjem dvaju atoma ugljika te molekule na dva atoma površine katalizatora (10b) i formiranjem π -kompleksa (10c), npr.



Priroda veze aktiviranog kompleksa molekule reaktanta i atoma površine katalizatora ovisi o elektronskoj strukturi te molekule i tog atoma, o konstantama kristalne rešetke katalizatora, steričkim faktorima i temperaturi. Zbog toga je kompleksnost sustava vrlo velika i otežava predskazivanje djelovanja katalizatora, pa se praksa na tom području još uvijek oslanja na taksonomiju.

Prema teoriji prijelaznih stanja, aktivirani kompleksi koji nastaju interakcijom katalizatora i jednog reaktanta raspadaju se frekvencijom $\propto \frac{kT}{h}$, pa je konstanta brzine te specifične reakcije

$$k_r = \propto \frac{kT}{h} K^*, \quad (11)$$

gdje je \propto tzv. transmisijski koeficijent, K^* konstanta ravnoteže reakcije tog aktiviranog kompleksa i drugog reaktanta, k Boltzmannova, a h Planckova konstanta.

Valja istaći da zbog promjene slobodne energije sustava tijekom kemijske reakcije uvijek postoji odstupanje od termodinamičke ravnoteže. To je odstupanje to manje što je uspostavljane Maxwell-Boltzmannove raspodjele energije brže. Zbog toga se teorija prijelaznih stanja primjenjuje ne toliko za kvantitativno predskazivanje međusobne veze termodinamičkih i kinetičkih veličina koliko za kvalitativnu interpretaciju činjenice da u molekulama istovrsne strukture (molekula spojeva homolognih nizova) postoji identična ovisnost između konstanti ravnoteže i konstanti brzine reakcije. To odlično ilustrira veza između k_r i K_p

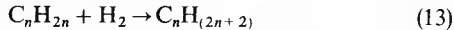
$$\ln k_r = x \ln K_p + \text{konst.}, \quad (12)$$

koja se pojavljuje u nekim tipovima reakcija.

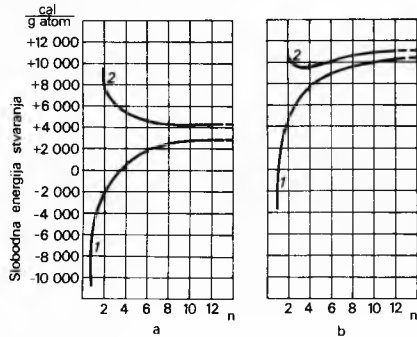
Tako se ta interpretacija smije primijeniti na vrlo važne hidrogenacije nižih alkena, sinteze nižih alkena i alkana hidrogenacijom ugljik(II)-oksida, reakcije hidrogenolize nižih alkana.

Podaci prikladni za izvođenje takvih zaključaka pri adicijskoj hidrogenaciji normalnih alkena i hidrogenolizi normalnih alifatskih ugljikovodika mogu biti npr. krivulje koje prikazuju ovisnost slobodnih energija stvaranja tih spojeva po gramatomu ugljika o broju n atoma ugljika u molekuli pro-

izvoda (sl. 1). Iz tih se podataka vidi da su na 100°C slobodne energije stvaranja normalnih alkana razmjerno mnogo manje od slobodnih energija stvaranja odgovarajućih im normalnih alkana, posebno u području nižih homologa. Odatle nužno slijedi da se plinske reakcije hidrogenacije normalnih alkana u odgovarajuće im alkane



u jednakim uvjetima moraju odvijati uz razmjerno veliko smanjenje slobodne energije reakcijskog sustava, pa prema izrazu (7) mora biti $K_p \gg 1$. Prvo, dakako, znači da su proizvodi postojaniji spojevi, a drugo, da je proces ne samo izvediv, nego da, što više, treba i očekivati velike iscrpke.



Sl. 1. Slobodna energija stvaranja normalnih alkana (1) i alkana (2) po g-atomu C: a na 100°C, b na 400°C

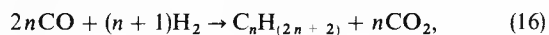
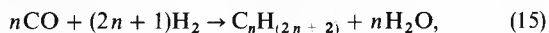
Analogno iz podataka o slobodnim energijama stvaranja normalnih alkana i alkana na 400°C slijedi da su promjene slobodne energije sustava uzrokovane reakcijama (13) mnogo manje, što više, da pri višim homologima iščezavaju s rastom broja n , pa se, opet prema izrazu (7), za te slučajeve može postaviti

$$\Delta G \rightarrow 0; \quad K_p \rightarrow 1. \quad (14)$$

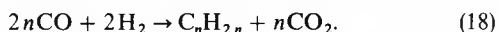
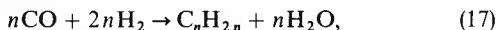
To znači da se u tim uvjetima u znatnoj mjeri mogu odvijati i reakcije u suprotnom smjeru, reakcije dehidrogenacije (v. *Dehidrogenacija*, TE3, str. 198). Kako je poznato, u tim uvjetima one se stvarno odvijaju i popraćene su hidrogenolizom, koja je temeljni proces krekovanja vodikom. Pojava hidrogenolize u tim procesima lako se može objasniti težnjom reakcijskog sustava da dospije u stanje sa što nižom slobodnom energijom, tj. spojeva sa što manjim molekulama.

Iz tih se primjera može zaključiti da su za hidrogenaciju alkana općenito, a posebno za hidrogenaciju viših homologa tog reda, termodinamski povoljnije niže temperature, što zbog općenitog opadanja brzina kemijskih reakcija s temperaturom čini kinetička pitanja koja se rješavaju katalizom odlučujućim faktorom odvijanja tih procesa. Zbog toga je upotreba katalizatora u tim procesima, naročito u industriji ne samo opravdana nego često i nužna. Također je opravdana i upotreba katalizatora za procese krekovanja ugljikovodika vodikom.

Isti podaci o slobodnim energijama stvaranja mogu poslužiti i za slična razmatranja pri ispitivanju izvodljivosti sinteza ugljikovodika iz vodenog ili sinteznog plina, koje se zasnivaju na plinskim reakcijama nastajanja alkana, kao što su

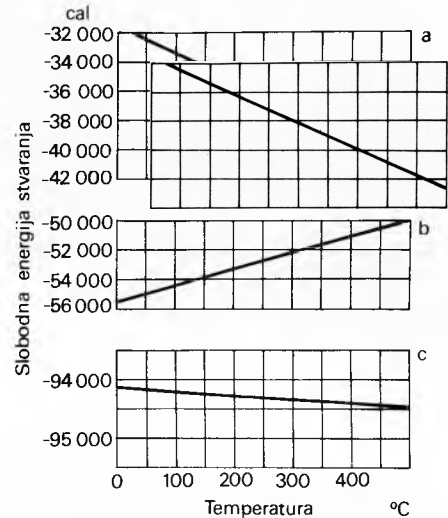


i alkana, kao što su



Za to su još potrebni i podaci o slobodnim energijama stvaranja ostalih sudionika u tim procesima, ugljik(II)-oksida i vode, odnosno ugljik(IV)-oksida (sl. 2). Traže li se pri tome promjene slobodne energije sustava na 100...400°C, podaci o slobodnim energijama stvaranja alkana i alkana mogu se dobiti interpolacijom između vrijednosti iz dijagrama na sl. 1a i 1b.

Ti računi pokazuju da su i reakcije sinteze viših alkana i alkana izvodljive i to najpovoljnije na 250...350°C, jer su u tim uvjetima promjene slobodne energije reakcijskog sustava vrlo velike. (Sinteza ugljikovodika osobito je egzoterman proces, pa je regulacija temperature reakcijskog sustava pri tome vrlo važna. Granične temperature povoljne ravnoteže tih reakcija jesu 380...420°C.) Zbog visokih temperatura proces ispitivanja katalizatora za te sinteze treba usmjeriti prema njegovoj moći inhibicije tendencije sustava hidrogenolizi produkata koja pri tome postoji, tj. prema njegovom djelovanju na ubrzanje reakcija kondenzacije.



Sl. 2. Slobodne energije stvaranja: a ugljik-monoksida, b vode, c ugljik-dioksida

Temperatura hidrogenacije. Pomicanje međusobne ravnoteže dehidrogeniranja i hidrogeniranja s rastom temperature prema stanjima s manjim iscrpcima produkata hidrogenacije uz istovremeno povećanje brzina reakcija općenito su pojava. Zbog toga se i pri hidrogenaciji traži optimalna temperatura procesa pri kojemu su djelovanja tih dvaju njenih učinaka međusobno usklađena tako da se tada postigne najpovoljnija proizvodnost (npr. još uvijek zadovoljavajući iscrpci uz dovoljne brzine nastajanja produkata). Dakako, kataliza je pri tome izvanredno važna, jer ubrzanjem reakcija omogućava izvođenje procesa na nižim temperaturama, na kojima su ravnotežni iscrpci općenito veći. Osim krekovanja vodikom, koji se izvodi na temperaturama i do 500°C, sva hidrogeniranja izvode se ispod 400°C.

Ipak, pronalaženjem tog optimuma nisu riješeni svi problemi utjecaja temperature na hidrogeniranje. Jedan od vrlo važnih problema je djelovanje temperature na katalizator. Poznato je smanjivanje djelotvornosti katalizatora zbog sintezovanja do kojeg često dolazi zbog porasta temperature površine katalizatora zbog egzotermičkih procesa. Zbog toga se npr. katalizatori od plemenitih metala općenito smiju upotrebljavati samo do 150°C, katalizatori na bazi nikla i bakra na 150...250°C, katalizatori na bazi smjesa metala i njihovih oksida na 250...400°C.

Djelovanje tlaka. U skladu s Le Chatelier-Braunovim principom, pri hidrogenaciji tlak utječe na ravnotežne iscrpke ako je proces povezan s promjenom volumena reakcijskog sustava, i to tim više što su te promjene veće. U većini se takvih slučajeva odvijanjem procesa volumen sustava smanjuje, pa se tada ravnotežni iscrpci više ili manje povećavaju s povećavanjem tlaka, već prema tome koliko je to smanjenje.

Tako npr. povećavanje tlaka sustava pri dobivanju metanola hidrogenacijom ugljik(II)-oksida, kad je omjer volumena reaktanata i produkata reakcije (1+2):1, povećava se ravnotežni iscrpak više nego pri dobivanju istog proizvoda hidrogenacijom metana reakcijom (2), kad je taj omjer (1+1):1. To je jedan od razloga što se tehnička sinteza metanola (i njoj srodne) izvodi pod tlakovima mnogo većim od potrebnih za dobivanje metanola (i drugih alkohola) reakcijama (2).

Drugi je općeniti razlog hidrogeniranja pod tlakovima većim od normalnog kinetičke prirode. Naime, kako je pri hi-

drogeniranju uvijek prisutan barem jedan reaktant u plinskoj fazi (vodik), povećavanjem tlaka pod kojim se odvijaju reakcije povećavaju se i koncentracije reaktanata, što prema zakonu o djelovanju masa uzrokuje povećavanje brzina reakcija.

Osim utjecaja ukupnog tlaka za brzinu i/ili mehanizam reakcija hidrogeniranja u plinskom stanju vrlo je važan i utjecaj parcijalnog tlaka vodika, posebno za sastav produkata. Korisni učinci povećavanja parcijalnog tlaka vodika iznad odgovarajućeg njegovoj stehiometrijskoj koncentraciji mogu biti potiskivanje reverzibilnih reakcija i time povećavanje ravnotežnih iscrpaka, ubrzavanje reakcija (iz istih razloga kao pri povećavanju ukupnog tlaka), a i neki tehničke prirode, kao npr. jednostavna regulacija temperature reakcijskog sustava. Najveći nedostatak hidrogeniranja pod parcijalnim tlakovima vodika, mnogo većim od stehiometrijskih, jest mali sadržaj produkta u plinovima koji napuštaju reaktor.

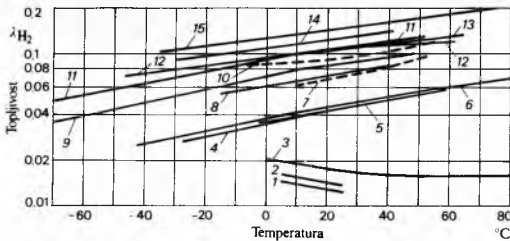
Iako rijetko, i hidrogeniranje pod tlakovima nižim od normalnog ponekad dolazi u obzir. Obično je to tada kad se neka tvar želi samo djelomično hidrogenirati (npr. fenol u cikloheksanol, benzaldehid u benzilalkohol).

Hidrogenacija u kapljevitom stanju. Mehanizam hidrogenacije u kapljevitom stanju jest složeniji, prvenstveno zbog toga što pri tom u reakcijama sudjeluje samo onaj dio vodika koji je stalno otopljen. Zbog toga su važni činioci proizvodnosti tih procesa još i topljivost i brzina otapanja vodika.

Kao i neka druga svojstva vodika i njegova je topljivost anomalna. Doduše, iako manje nego što odgovara Henryjevom zakonu, ona također raste s parcijalnim tlakom vodika iznad otapala, ali, kako se vidi iz podataka na sl. 3, u kojoj je topljivost prikazana koeficijentom topljivosti

$$\lambda_{H_2} = \frac{v_{H_2(l)}}{G_0 p_{H_2(g)}}, \quad (19)$$

gdje je $v_{H_2(l)}$ volumen otopljenog vodika, G_0 težina otapala, $p_{H_2(g)}$ parcijalni tlak vodika iznad otopine, a dimenzija tog koeficijenta $cm^3 (g \cdot at)^{-1}$, za razliku od topljivosti drugih plinova u organskim otapalima, raste i s temperaturom. (Npr., prema nekim podacima topljivost vodika u ulju utrostručuje se zagrijavanjem od obične temperature do $\sim 300^\circ C$.)



Sl. 3. Topljivost vodika u različitim otapalima u ovisnosti o temperaturi. 1 otopina soli sa 3% NaCl, 2 sa 6% NaCl, 3 voda, 4 ugljik-disulfid, 5 tetraklormetan, 6 dimetilformamid, 7 benzen, 8 toluen, 9 metilacetat, 10 etanol, 11 aceton, 12 metanol, 13 cikloheksan, 14 n-oktan, 15 n-heptan

Ipak, u većini slučajeva hidrogenacija u kapljevitom stanju količina otopljenog vodika mala je u usporedbi s potrebnom stehiometrijskom, pa se, ako se brzo ne obnavlja, vrlo brzo i utroši reakcijom. Zbog toga je za uspješno odvijanje procesa nužna i velika brzina otapanja vodika. Za njen matematički opis može se izvesti izraz

$$\frac{dp_{H_2(l)}}{dt} = k A p_{H_2(g)} - p_{H_2(l)}, \quad (20)$$

gdje je t vrijeme, A dodirna površina kapljevine i plina, k konstanta ovisna o svojstvima i debljini međufaznog sloja, a $p_{H_2(l)}$ povećanje stvarnog parcijalnog tlaka vodika $p_{H_2(g)}$ do kojega bi došlo kad bi i otopljeni vodik dospio u plin (u stvari koncentracija vodika u kapljevitoj fazi izražena parcijalnim tlakom). Drugim riječima, osim povećavanja parcijalnog tlaka, brzina otapanja vodika može se povećavati još samo povećavanjem dodirne površine faza sustava, a to se može

postići samo uspješnim dispergiranjem plina u kapljevini ili obrnuto.

Katalizatori za hidrogenaciju

Katalizatori za hidrogenaciju u praksi se klasificiraju na različite načine. Među ostalim, oni mogu biti jaki, blagi, sulfidni i katalizatori sa složenim djelovanjem.

U skupinu jakih katalizatora ubrajaju se tvari koje podržavaju hidrogenaciju do krajnjih mogućnosti vezivanja vodika. Tako je npr. tendencija reakcija hidrogenacije aldehida kataliziranih ovim tvarima proizvodnja zasićenih ugljikovodika s malim molekulama, prvenstveno metana. Međuproizvodi u tom procesu (alkoholi, ugljikovodici s većim molekulama) mogu se s ovim katalizatorima dobiti samo prikladnom regulacijom tlaka i temperature procesa. U takvim slučajevima (npr. u adicijskoj ili redukcijskoj hidrogenaciji) od jakih katalizatora najčešće se upotrebljava Raney-nikal. Ostali katalizatori iz ove skupine jesu još različiti preparati na bazi kobalta, željeza i oksida molibdena i volframa, i smjesa tih tvari.

Pod blagim katalizatorima za hidrogenaciju razumijevaju se tvari koje djeluju na brzinu procesa jednako kao i jaki, ali podržavaju hidrogenaciju samo do neke mjere vezivanja vodika. Tako se npr. ovim katalizatorima hidrogeniraju karbonilni i karboksilni spojevi u alkohole, hidrogenoliziraju esteri. Ovoj skupini pripada većina katalizatora. To su npr. tvari na bazi oksida bakra, cinka, kroma, mangana i njihovih smjesa, koje mogu sadržavati i promotore na bazi oksida rjeđih metala, a i plemeniti metali, npr. platina, paladij i njihovi oksidi.

Sulfidni katalizatori za hidrogenaciju jesu tvari koje ubrzavaju te procese i u prisustvu kontaminanata, jer su postojani prema djelovanju barem najčešćih katalitičkih otrova, spojeva sumpora. Najvažniji su među njima sulfidi molibdena i volframa. Inače ovi spojevi djeluju kao jaki katalizatori. Obično se upotrebljavaju za selektivnu adicijsku hidrogenaciju (npr. alifatskih poliena u monoene, jer su manje-više neaktivni prema monoenima) i hidrogenolizu veza među atomima ugljika i sumpora, kisika, dušika, pod tlakovima ~ 20 MPa.

Pod katalizatorima za hidrogenaciju sa složenim djelovanjem razumijevaju se tvari koje uz hidrogenaciju ubrzavaju još i druge procese. Najvažniji među njima jesu jaki katalizatori koji ubrzavaju još i reakcije dehidracije i blagi katalizatori koji ubrzavaju još i reakcije kondenzacije. Komponente jakih katalizatora koje djeluju dehidracijski, obično su oksidi aluminija, torija, volframa, ili kroma, a komponente blagih, koje djeluju kondenzacijski jesu karbonati natrija, kalcija ili barija, ili također oksidi (aluminija, magnezija). Jaki se katalizatori najčešće upotrebljavaju za hidrogenaciju oksispojeva u ugljikovodike bez drugih posljedica, a blagi za sinteze viših alkohola hidrogenacijom ugljik(II)-oksida.

O mehanizmu djelovanja katalizatora i o postupcima njihove proizvodnje v. u članku *Kataliza*.

SINTEZA UGLJIKOVODIKA

Temeljni problemi, koje je tokom razvoja industrijskih postupaka za sintezu ugljikovodika trebalo rješavati, bili su povezani s proizvodnjom sinteznog plina i katalizatora te s konstrukcijom reaktora.

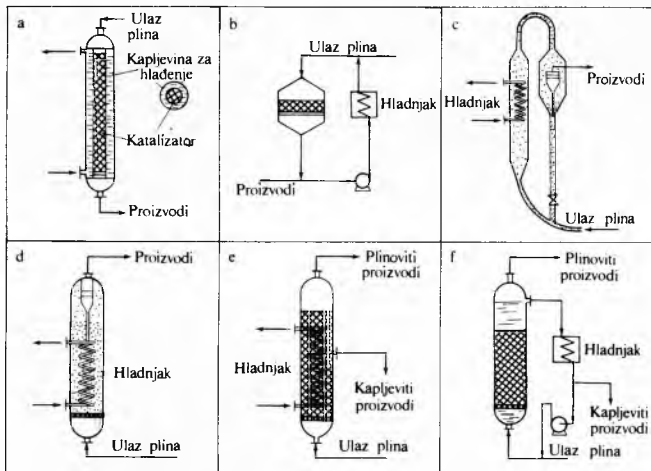
U prvim industrijskim sintezama kapljevutih ugljikovodika upotrebljavali su se katalizatori uglavnom na bazi oksida kobalta, primjenljivi pri temperaturi $170 \cdot 210^\circ C$ i do $\sim 1,5$ MPa. Zbog brojnih prednosti, naročito fleksibilnijih katalitičkih svojstava, upotrebljivosti u širim područjima vanjskih uvjeta ($200 \cdot 350^\circ C$, do ~ 5 MPa) i omjera količina vodika i ugljik(II)-oksida (obično se taj izražava omjerom p_{H_2}/p_{CO}) u sinteznom plinu, veće postojanosti i čvrstoće, sve više su se kasnije počeli upotrebljavati katalizatori na bazi željeza i njegovih oksida.

Upotreba katalizatora na bazi nikla u sintezama ugljikovodika ostala je i dalje ograničena samo na rijetke slučajeve,

kad je tome svrha proizvodnja plinovitih produkata; obično se tada radi o metanaciji ugljik(II)-oksida.

Industrijska sinteza ugljikovodika zahtijevala je i veliku i sve ekonomičniju proizvodnju vrlo čistog sinteznog plina. Da bi se ti zahtjevi zadovoljili unaprijeđena je procesna tehnika te proizvodnje (v. *Alkoholi*, TE1, str. 215) i postupci za izdvajanje čak i vrlo malih količina primjesa, posebno spojeva sumpora iz plina.

Glavni problemi konstrukcije reaktora za sintezu bili su termičke prirode. Održavanje temperature reakcijskog sustava unutar razmjerno uskih granica, nužno da bi se proces odvijao u željenom smjeru, teško je zbog vrlo velike reakcijske topline koja se oslobađa (~600kcal po m³ sinteznog plina koji je reagirao). Osim toga, sva se ta toplina oslobađa na površinama katalizatora, pa, ako se ne odvodi dovoljno brzo, vrlo lako dolazi do njihovog za aktivitet vrlo štetnog pregrijavanja. Da bi se ovi problemi što uspješnije riješili, razvijen je niz principa konstrukcije aparature za sintezu (sl. 4).

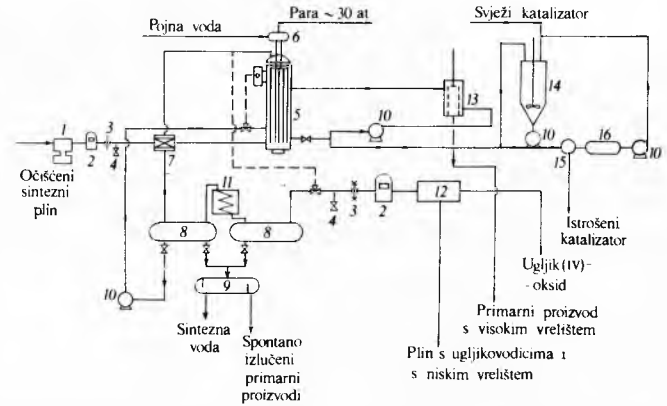


Sl. 4. Najvažniji principi konstrukcije reaktora za sintezu ugljikovodika. a) sinteza s mirujućim slojem katalizatora uz hlađenje izvana, b) sinteza s mirujućim slojem katalizatora uz hlađenje sinteznim plinom, c) sinteza u suspenziji katalizatora u plinu, d) sinteza u fluidiziranom sloju katalizatora, e) sinteza u suspenziji katalizatora u ulju, f) sinteza u ulju s mirujućim slojem katalizatora

Od tih su principa oni s mirujućim slojem katalizatora stariji. Navedeni se termički problemi uspješnije mogu rješavati na bazi suvremenijih principa (sl. 4c, d, e) izvođenja sinteze uz slobodno gibanje čestica katalizatora u reakcijskom sustavu. Osim toga, konstrukcija je reaktora na bazi tih principa jednostavnija i omogućava jednostavnije iskorištavanje. To posebno vrijedi za principe izvođenja sinteze u suspenziji katalizatora u plinu i u fluidiziranom sloju (v. *Fluidizacija*, TE5, str. 487). Nedostatak postupaka za izvođenje sinteze ugljikovodika u fluidiziranom sloju i u suspenziji katalizatora u plinu jest u tome što pri nastajanju većih količina visokomolekularnih spojeva dolazi do sljepljivanja čestica katalizatora i, zbog toga, do poteškoća u održavanju sloja, odnosno suspenzije.

Sinteza u suspenziji katalizatora u ulju (sl. 5) izvodi se u reaktoru koji je jednostavna tlačna posuda s uronjenim cijevnim hladnjakom, izvana spojenim s akumulatorom pare. Pri puštanju u pogon reaktor je djelomično napunjen teškim uljem koje se dobiva kao frakcija proizvoda sinteze. Radni ciklus započinje ubrizgavanjem sinteznog plina i suspenzije katalizatora u istom ulju, priređene miješanjem izvan reakcijskog sustava i brzim grijanjem indirektno parom, koja se za tu svrhu uvodi u hladnjak. Kad je reaktor napunjen do predviđene razine, a suspenzija ugrijava na temperaturu procesa, prekida se dovođenje pare i počinje odvođenje reakcijske topline pojnom vodom. Pri tom se generirana para prihvaća akumulatorom iz kojega se uzima za potrebe pogona.

Proces se obično izvodi u najjednostavnijoj formi, bez kružnog toka plinova kroz reaktor, na srednjim temperaturama



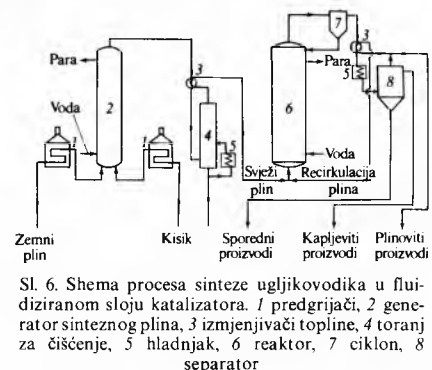
Sl. 5. Shema procesa sinteze ugljikovodika u suspenziji u kapljevitom reaktoru. 1 kompresor, 2 mjerac količine plina, 3 sapnica, 4 mjesto za uzimanje uzoraka, 5 reaktor, 6 akumulator pare, 7 izmjenjivač topline, 8 separator, 9 razdvojna posuda, 10 crpke, 11 hladnjak, 12 uređaj za izdvajanje ugljik-dioksida, 13 tlačni filtar, 14 miješalica, 15 centrifuga, 16 posuda za ulje za suspenziju katalizatora

i pod srednjim tlakovima. Pri tome nužni visoki stupanj konverzije postiže se upotrebom sinteznog plina, bogatog ugljik(II)-oksidom. Izlučivanje ugljika i razvijanje ugljik(IV)-oksida koji u takvim uvjetima nastaje reakcijom



potiskuje se upotrebom alkaliziranih željeznih katalizatora. Oni omogućavaju radni ciklus tokom kojega se može proizvesti do 400kg ugljikovodika po 1kg željeza u katalizatoru. Zbog toga se pare, koje napuštaju reaktor, odmah hlade sinteznim plinom, koji ulazi u proces, u jednom izmjenjivaču topline (time se sintezni plin i predgrije), pri čemu se ukapljaju produkti sinteze s visokim vrelištem, a potom indirektno vodom da se ukapli skoro sva sintezna voda zajedno s proizvodima s nižim vrelištem (osobito lagani benzin). Ostatak plinova alternativno se može izravno dalje prerađivati (izlučivanjem tzv. kapljevitih plinova, itd.), ili prije toga podvrći čišćenju od ugljik(IV)-oksida.

Sinteza u fluidiziranom sloju katalizatora (sl. 6) jest tzv. hidrokolni postupak, prilagođen uvjetima proizvodnje sinteznog plina iz američkog zemnog plina koji je vrlo čist. Sadržaj vodik sinteznog plina na ulazu u reaktor održava se visokom recirkulacijom velikog dijela rezidualnog plina. Time je potisnuto izlučivanje ugljika. Katalizator je na bazi oksida željeza i dovoljno usitnjen da se može održavati u fluidiziranom stanju. Brzina protjecanja plina kroz reaktor ograničena je brzinom odnošenja. Temperatura reakcijskog sustava održava se visokom (~350°C). Zbog toga se reakcije sinteze odvijaju vrlo brzo.



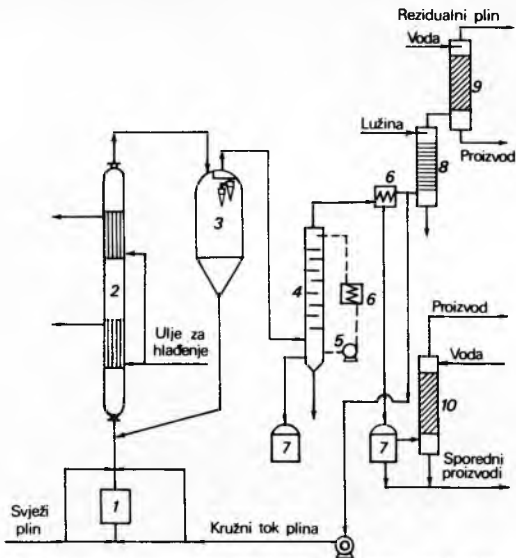
Sl. 6. Shema procesa sinteze ugljikovodika u fluidiziranom sloju katalizatora. 1 predgrijač, 2 generator sinteznog plina, 3 izmjenjivač topline, 4 toranj za čišćenje, 5 hladnjak, 6 reaktor, 7 ciklon, 8 separator

Iz plinova, koji napuštaju reaktor, najprije se odvađa strujom poneseni prah katalizatora i vraća u reaktor, pa se hlađenjem izmjenom topline sa strujom kružnog toka plina (pri čemu se ujedno struja predgrije prije ulaza u reaktor) i zatim indirektno vodom ukapljaju kondenzabilni proizvodi sinteze. Kondenzat se razdvaja na uljni i vodeni sloj. U ulj-

nom sloju kapljeviti su ugljikovodici, a u vodenom sintezna voda. Od kisikovih spojeva koji nastaju sintezom, otprilike polovica je u uljnom, a polovica u vodenom sloju. Obadva ta sloja i dio rezidualnog plina izvode se iz sustava na dalju preradbu.

Sinteza u suspenziji katalizatora u plinu (sl. 7) razlikuje se od sinteze u fluidiziranom sloju katalizatora najviše time što se izvodi s katalizatorom u praškastom stanju i brzinama strujanja plina kroz reaktor većim od brzine odnošenja. Nekoliko postotaka od količine katalizatora u reakcijskom sustavu mora se zamijeniti svježim katalizatorima svaka 24 sata.

Ostaci se praha katalizatora izdvajaju iz plinova pomoću dvaju ciklona na izlazu iz separatora i zatim pranjem vrućim teškim uljem koje se dobiva kao frakcija kapljeviti proizvoda sinteza. Pri tom pranju ujedno kondenzira dio tih proizvoda. Zatim se indirektnim hlađenjem kondenzira ostatak kapljeviti proizvoda, pa se jedan dio rezidualnog plina reciklira. Kad se sintezom dobivaju i kiseli proizvodi, potrebno je prije ukapljivanja prati plin lužinom. S kondenzatima i rezidualnim plinom postupa se dalje kako je već opisano.



Sl. 7. Shema procesa sinteze ugljikovodika u suspenziji katalizatora u plinu. 1 predgrijač, 2 reaktor, 3 uređaji za odvajanje katalizatora, 4 toranj za pranje vrućim uljem, 5 crpka, 6 hladnjaci, 7 rezervoar za proizvode, 8, 9 i 10 tornjevi za pranje lužinom i vodom

Proizvodi sinteza ugljikovodika. Prve sinteze ugljikovodika izvodile su se pod običnim tlakom. Iz već spomenutih razloga, a i drugih zahtjeva koji su to diktirali, posebno zbog nužnog ograničavanja volumena reakcijskog sustava na što manju mjeru, ti su postupci kasnije napušteni i sinteze su se izvodile pod tzv. srednjim tlakovima (0,5...5 MPa).

Utjecaj povećanja tlaka na sastav sirovih produkata sinteze ugljikovodika uglavnom se sastoji u povećavanju nomi-

nalne prosječne veličine njihovih molekula i njihove zasićenosti (tabl. 1). Dakako, taj se učinak postiže i povećavanjem sadržaja ugljik(II)-oksida u sinteznom plinu; obrnuto, povećavanje sadržaja vodika u sinteznom plinu ima suprotan učinak. Najviše se na veličinu i stupanj zasićenosti proizvoda sinteze ugljikovodika utječe izborom katalizatora (tabl. 2 i 3). Pri usmjerenju sinteze u proizvodnju sirovina za dobivanje goriva i maziva za motore bira se režim procesa pri kojem je sadržaj alkena maksimalan.

Tablica 2

VARIJABILNOST SASTAVA PROIZVODA SREDNJTJLAČNE SUSPENZIJSKE SINTEZE UGLJIKOVODIKA KATALIZATOROM UZ $P_{H_2}/P_{CO} = 1/1,5$

| Frakcije sastojaka | | Veličina molekule u koju je usmjerena sinteza | | | |
|---|--------------------------|---|--------|----------|----------|
| Broj atoma ugljika u molekuli | Vrelište °C | mala | mala | srednja | velika |
| | | Produkt pri prolazu 1 m ³ plina kroz reaktor g | | | |
| 3 i 4 | ispod obične temperature | 48 | 30 | 12 | 4 |
| 5 i iznad 5 | do 190 | 102 | 113 | 70 | 13 |
| | 190...320 | 10 | 18 | 45 | 15 |
| | 320...450 iznad 450 | 2 — | 4 1 | 32 16 | 60 90 |
| Iscrpak ugljikovodika s lancem duljim od C ₂ | | 162 | 166 | 175 | 182 |

Skoro svi dijelovi proizvoda sinteze koji se tada dobivaju iskoristivi su kao te sirovine. Frakcije spojeva sa 3 i 4 atoma ugljika u molekuli izdvojive su iz plinovitih produkata adsorpcijskim ili adsorpcijskim operacijama i mogu se kao takve upotrijebiti za goriva, jer im je oktanski broj ~100, ali se mogu i dalje oplemenjivati, npr. razdvajanjem alkena od alkana, te preradbom alkena u polimerizat-benzin.

Tablica 3

VARIJABILNOST SADRŽAJA ALKENA U PRODUKTIMA SUSPENZIJSKE SINTEZE UGLJIKOVODIKA KATALIZATORIMA UZ MALI OMJER P_{H_2}/P_{CO}

| Frakcije sastojaka | | Sadržaj alkena | |
|-------------------------------|-------------|----------------|--------------------------|
| Broj atoma ugljika u molekuli | Vrelište °C | minimalni % | maksimalni % |
| | | 3 i 4 | ispod obične temperature |
| 5 i iznad 5 | do 190 | 62 | 95 |
| | 190...310 | 30 | 80 |
| | 310...450 | 10 | 60 |

Operacijama izomerizacije, aromatizacije, krekovanja, polimerizacije i alkiliranja mogu se dobiti motorski benzini i iz svih ostalih frakcija sirovih produkata sinteze. Izomerizaciji se obično podvrgavaju benzinske frakcije sirovih proizvoda s vrelištima do 200°C zajedno s proizvodima krekovanja. Pri tome se prisutni većinom 1,2-alkeni konvertiraju u spojeve sa dvostrukom vezom usred molekule katalizatorima (kao što su aluminij(III)-oksid, aktivirani boksit) na 250...400°C, uz istovremeno cijepanje prisutnih estera, dekarboksilaciju kiselina, dehidratizaciju alkohola i do stanovite mjere cijepanje ugljikovodika s više od 7 atoma ugljika u lancu molekula. Time se oktanski brojevi tih smjesa mogu povećati za 10...20.

Frakcije primarnih proizvoda sinteza ugljikovodika s vrelištima iznad 200°C krekuju se kao i slične frakcije nafte. Obično se upotrebljava katalitički postupak. Katalitičkim krekovanjem tih frakcija i zatim polimerizacijom i alkiliranjem mogu se dobiti benzini s oktanskim brojem ~90 uz visoke iscrpke. Za dobivanje benzina s oktanskim brojem iznad 100 tim postupkom mora se cijepati sve do nastajanja ugljikovodika sa 3...5 atoma ugljika u lancu.

Tablica 1

SASTAV PROIZVODA SINTEZE UGLJIKOVODIKA S KOBALTNIM KATALIZATORIMA

| Primarni proizvod | Sinteza pod normalnim tlakom | | Sinteza pod srednjim tlakom | |
|---|------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
| | sadržaj % | u tome alkena % | sadržaj % | u tome alkena % |
| Spojevi sa 3 i 4 atoma ugljika u molekuli | 14 | 43 | 10 | 40 |
| Frakcija s vrelištem: | | | | |
| 30...180°C (benzin) | 47 | 37 | 26 | 24 |
| 180...230°C (motorno ulje) | 17 | 18 | 24 | 9 |
| 230...320°C (kogasin) | 11 | 8 | 13 | — |
| 320...460°C (sirovi parafin) | 8 | — | 17 | — |
| >460°C (tvrdi parafin) | 3 | — | 10 | — |

Za aromatizaciju primarnih produkata sinteze također služe postupci koji se upotrebljavaju u preradbi nafte.

Goriva za dizelske motore mogu se dobiti iz frakcija s vrelištima 200...300°C. Najkvalitetnije sirovine za to su primarni proizvodi Fischer-Tropschove sinteze, jer su im cetanski brojevi 70...100. Iz njih se mogu dobiti proizvodi s cetanskim brojevima i do 120, koji se upotrebljavaju za poboljšavanje svojstava drugih goriva za dizelske motore. Odgovarajuće frakcije proizvoda sinteza u fluidiziranom sloju i u suspenziji katalizatora u plinu slabije su kvalitete (cetanski brojevi su im 40...60).

Iz istih frakcija mogu se dobiti i maziva, npr. katalitičkom polimerizacijom prisutnih alkena, kloriranjem i kondenzacijom proizvoda kloriranja međusobno ili s aromatskim ugljikovodičima.

Preostale frakcije služe za proizvodnju parafinskih i cerezinu sličnih voskova. Iz frakcija s vrelištima 320...460°C mogu se izdvojiti mekši parafinski voskovi operacijama iznožavanja, luženja (pri čemu za ekstrahente služe frakcije s nižim vrelištima ili klorugljikovodici) ili frakcijske kristalizacije. Dobiveni proizvodi oplemenjivaju se rafinacijskom hidrogenacijom kojom se zasićuju dvostruke veze alkena i reduciraju kisikovi spojevi.

Frakcije s vrelištima iznad 460°C najviše služe za dobivanje tvrdih voskova, obično destilacijom pod tlakovima od svega nekoliko stotina Pa, te dekoloriranjem (adsorpcijskim operacijama) ili rafinacijskom hidrogenacijom destilata. Proizvodi te preradbe imaju široko područje upotrebe.

Primarni produkti sinteze ugljikovodika mogu služiti i kao sirovine za dobivanje niza drugih materijala. To najviše omogućava struktura prisutnih alkena (ne samo to što su im dvostruke veze na kraju molekule nego i to što su uglavnom normalni i među njima nema diena). Alkanske frakcije mogu se izdvojiti specijalnim destilacijskim ekstrakcijskim i kemijskim metodama. Alkanske frakcije mogu služiti za dobivanje pojedinih normalnih alkana (npr. dosta važnih otapala *n*-heksana i *n*-heptana), dosta važnih nerazgranatih klorsulfonata i karboksilnih kiselina za proizvodnju detergenata, odnosno sapuna.

HIDROGENACIJA UGLJENA

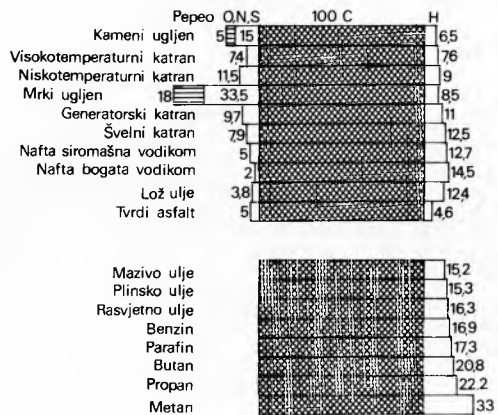
Hidrogenacija ugljena u užem smislu obuhvaća tretman ugljena (kamenog i mrkog), uljanih i asfaltnih škrljavaca, treseta, pa i drva, vodikom u prisutnosti katalizatora na višim temperaturama i pod tlakovima 1...100 MPa. Tom hidrogenacijom njihovi se čvrsti organski sastojci konvertiraju pretežno u ugljikovodična ulja (manjim dijelom u plinovite produkte), tj. moguće je da se deficitarna kapljevita goriva dobiju iz čvrstih goriva, još uvijek raspoloživih u vrlo velikim količinama. Pri tome se uz hidrogenolizu odvijaju i procesi rafinacijske hidrogenacije i izomerizacije. U širem smislu, pod hidrogenacijom ugljena razumijeva se rafinacijska hidrogenacija radi oplemenjivanja proizvoda njegove preradbe (npr. katrana, smola, ulja).

S gledišta promjena sastava tvari koje ti procesi uzrokuju (sl. 8), hidrogenacija ugljena ima dosta zajedničkog s rafinacijskom hidrogenacijom nafte, jer pri tome iz kisika, dušika i sumpora vezanih u sastojcima sirovina nastaju plinovi, izdvojeni iz produkata većinom već s kondenzatom od ukapljivanja reakcijske vode, a ostatak uobičajenim operacijama čišćenja plinova.

Osim toga, hidrogenacijom ugljena njegova se ugljikovodična tvar oplemenjuje još i obogaćivanjem vodikom i odvajanjem od tvari od kojih se spaljivanjem ugljena formira pepeo. One zaostaju u čvrstoj tvari pošto se na kraju plinoviti i kapljeviti produkti otpare ekspanzijom reakcijske smjese.

Promjene sastava, s obzirom na prosječnu molekularnu težinu sastojaka organske tvari koje nastaju hidrogenacijom ugljena, vrlo su velike (npr. prosječna je molekularna težina spojeva ugljena veća od 5000, katrana 250...400, škrljastih ulja ~320, a kapljevih produkata hidrogenacije koji se upotrebljavaju kao goriva 100...200).

Uprkos dubokim promjenama, hidrogenacijom ugljena njegova ugljikovodična tvar pri tome zadržava stanovite karakteristike, što se također odražava na sastav produkata. Tako se npr. hidrogenacijom katrana kamenog ugljena i bazičnih asfaltnih ulja, siromašnih vodikom, preferencijalno dobivaju benzini i ulja za loženje, također siromašni vodikom, ali bogati aromatskim spojevima. Hidrogenacijom mrkog ugljena, njegovih katrana i parafinskih ulja bogatih vodikom dobivaju se preferencijalno goriva za dizelske motore, maziva i parafin od kojih se traži da sadrže mnogo vezanog vodika.



Sl. 8. Elementarni sastav sirovina i proizvoda hidrogenacije ugljena, njegovih preradevina, nafte i asfalta (g na 100 g ugljika)

Tehnička izvedba hidrogenacije ugljena, pogotovo kontinualne, mnogo je složenija od hidrogenacije kapljeviti i plinoviti tvari, prvenstveno zbog toga što je za to nužan višefazni reakcijski sustav.

Doduše postoje postupci za tzv. suhu hidrogenaciju ugljena u visokotlačnim komorama i u pneumatski fluidiziranom sloju. Međutim, osobito zbog poteškoća pri kompresiji materijala, njegovom transportu, zagrijavanju i čišćenju produkata od suspendirane prašine, primjena tih postupaka ograničena je na istraživanje procesa.

Većina tih problema rješava se hidrogenacijom samljevenog ugljena razmuljenog u ulju koje se sastoji od teških frakcija produkata hidrogenacije ili sličnih tvari. Obično se taj mulj (tzv. muljna faza) sastoji od podjednake masa čvrste tvari (ugljena i katalizatora) i ulja. Međutim, hidrogenacijom muljne faze ne mogu se do željene mjere hidrogenirati svi hlapljivi proizvodi koji pri tome nastaju. Oni, zajedno s vodikom, koji se stalno provodi kroz muljnu fazu, mnogo brže prolaze kroz reakcijsku zonu kao parna faza, gdje se, najviše zbog toga što tu katalizator nije više prisutan, hidrogenacija praktički prekida. Zbog toga se iz parne faze izdvajaju produkti, a ostale frakcije (srednja i teška ulja), kao međuprodukti, hidrogeniraju se dalje. Obično se teška ulja recirkuliraju u hidrogeniranje muljne faze, a srednja se hidrogeniraju odvojeno.

Hidrogenacija muljne faze (sl. 9) zahtijeva jeftine katalizatore, jer se oni ne izdvajaju iz ostataka mulja od procesa u reakcijskoj zoni zbog velikih poteškoća koje bi za tu svrhu trebalo svladati. Obično se takvi katalizatori priređuju na bazi limonita ili crvenog mulja od raščinjavanja boksita u proizvodnji glinice i različitih dodataka, npr. željezo(II)-sulfata, sumpora, amonij-klorida, cink-okсалata, soli olova, natrij-sulfida.

Najčešće se ugljen, smravljen do veličine čestica od 5 mm i osušen toliko da sadrži 2...6% vode, katalizator i ulje (npr. smjesa teških ulja izdvojenih iz ostataka mulja i frakcioniranjem kapljeviti produkata) zajedno privode mlinu za priređivanje muljne faze. Mlin se grije parom u plaštu tako da se proces odvija na 110...130°C a voda se dalje otparava. Pare se odvođe kroz dimnjak. U mlinu homogenizirana muljna faza privodi se nasnim komorama preše pomoću obične crpke. (Pri hidrogenaciji kapljeviti materijala, npr. katrana, sirovine se izravno privode tim komorama.) Prešom se muljna faza tlači u liniju s reciklacijskim plinom i svježim vodikom (obično na 30...70 MPa). Na taj se način nas-

tala reakcijska smjesa predgrijava radi ekonomiziranja gorivom (izmjenom topline s parnom fazom koja napušta reakcijsku zonu) u cijevnom regeneratu na 300...350°C i zatim u plinom loženoj cijevnoj peći s prinudnom cirkulacijom plinova od izgaranja do u blizinu temperature hidrogenacije (na 400...470°C, već prema toplini reakcije, koja ovisi o prirodi sirovine).

Hidrogenacija predgrijane smjese obično se izvodi u bateriji od četiri visokotlačne peći u seriji (četverostrukoj komori) ukupnog reakcijskog volumena 35...50 m³ (8...13 m³ po peći). Temperatura reakcijske zone regulira se ubrizgavanjem hladnog plina. Nakon izlaska iz reakcijske zone plinska se faza odvaja od ostatka muljne faze u separatoru u kojem se održava temperatura za 10...14°C niža od temperature hidrogenacije. S plinskom fazom u separatoru izdvojeni produkt sadrži ~50% frakcije s vrelištima ~325°C, a ostatak muljne faze ~35% čvrste tvari (pri hidrogenaciji katrana ~22%).

Nakon izmjene topline s reakcijskom smjesom, parna se faza i dalje bez ekspanzije ohladi i zatim dobiveni kondenzat odvoji od plina koji treba recirkulirati. Da bi se iz tog plina izdvojili produkti i održao potreban parcijalni tlak vodika u recirkulacijskom plinu (0,7...0,8 od ukupnog tlaka), on se, još uvijek u visokotlačnom sustavu, prije vraćanja u proces pere uljem. Ulje se tek od pranja plina expandira i isplinjava izvan tog sustava.

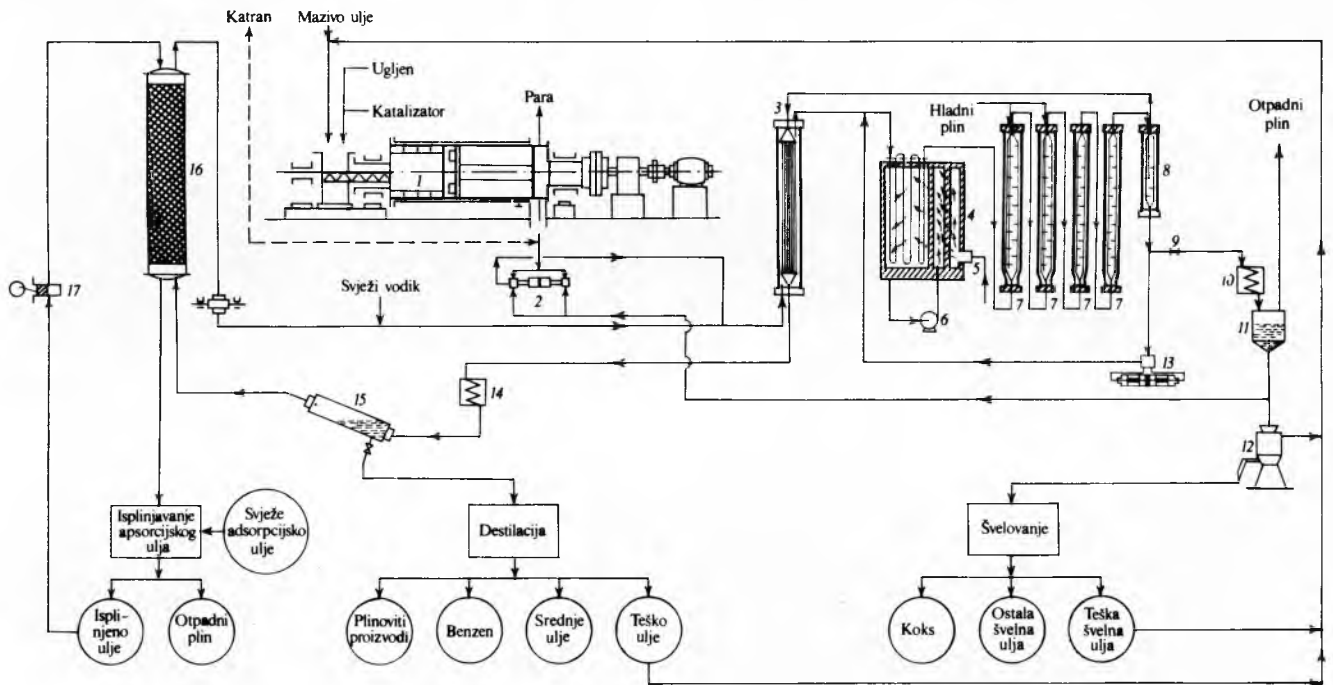
Kondenzat produkta iz parne faze frakcionira se destilacijom. Osim benzinskih frakcija, time se kao proizvodi izdvajaju i znatne količine plinovitih ugljikovodika. Kao među-

volfra(IV)-sulfida na supstratima. Da se ne bi trošili međusobnim trljanjem čestica, ti se katalizatori upotrebljavaju u mirujućem sloju. Zbog toga reakcijska smjesa u reakcijskim pećima mora strujati s vrha prema dnu. U tim pećima nalazi se više slojeva katalizatora na nosačima od rešetaka. Hladni plin za regulaciju temperature procesa ubrizgava se između tih slojeva.

Dakako, pri tome se sirovina izravno ubrizgava u liniju za dovod recirkulacijskog plina i svježeg vodika u predgrijač. Također se predgrijaču izravno dovode i produkti iz baterije reakcijskih peći. Destilacijom kondenzata iz odvajanja kao produkti izdvajaju se benzinske frakcije. Ostatak srednjeg ulja recirkulira se u proces.

Proizvodi hidrogenacije ugljena. Iscrpci produkata hidrogenacije ugljena u muljnoj fazi različiti su već prema sirovini (tabl. 4). Najviše glavnih proizvoda (benzina i srednjeg ulja) dobiva se hidrogenacijom prerađevina ugljena koje ne sadrže komponente iz kojih se izgaranjem formira pepeo. Mnogo manje tih proizvoda, a znatno više ugljikovodičnih plinova i produkata švelovanja (naročito švelnog koks) dobiva se hidrogenacijom ugljena. To su posljedice različitog sastava sirovine i zbog toga većeg utroška vodika, pod strožim uvjetima hidrogenacije, uz mnogo veće količine katalizatora.

Uglavnom je to zbog mnogo većih molekula spojeva ugljena i u njemu prisutnih mineralnih tvari iz kojih se pri spaljivanju formira pepeo (iz kamenog ugljena u prikazanom primjeru 5% računato na suhu tvar). Dok se za hidrogenaciju 100t katrana utrošilo ~1t katalizatora i ~44000m³



Sl. 9. Princip hidrogenacije ugljena u muljnoj fazi. 1 mlin za pripremu muljne faze, 2 preša, 3 izmjenjivač topline, 4 predgrijač, 5 gorionik, 6 puhalo, 7 reaktori, 8 separator, 9 ekspanzijski ventil, 10 hladnjak mulja, 11 ekspanzijska posuda, 12 centrifugalni separator, 13 crpka za recirkulaciju mulja, 14 hladnjak produkata, 15 odvajać, 16 apsorbir, 17 crpka za apsorbirsko ulje

proizvodi, izdvojena teška ulja obično se upotrebljavaju za priređivanje muljne faze, a srednja ulja hidrogeniraju se jednostavno u parnoj fazi.

Ostatak muljne faze iz separatora odmah se expandira i ohladi. Pri tome se također dobiva stanovita količina plinovitih produkata. Isplinjani ostatak muljne faze razdvaja se u pastoznu i uljevitu frakciju centrifugiranjem. Prva se koksira švelovanjem (v. Katran). Od toga dobivena teška ulja i ulje iz centrifuge također se upotrebljavaju za priređivanje muljne faze.

Hidrogenacija u parnoj fazi zahtijeva katalizatore otporne prema djelovanju spojeva sumpora prisutnih u srednjem ulju. To su obično katalizatori na bazi molibden(VI)-oksida ili

Tablica 4

PRIBLIŽNI ISCRPCI PROIZVODA HIDROGENACIJE KATRANA I UGLJENA, % OD ČISTE UGLJENE TVARI

| Produkt | Sirovina | | |
|-----------------------|----------------------------------|---------------|-------------|
| | ostatak od katrana mrkog ugljena | kameni ugljen | mrki ugljen |
| Ugljikovodični plin | 17 | 24 | 26 |
| Gazolin | 2 | 2,7 | 1,9 |
| Benzin i srednje ulje | 80 | 58,6 | 51,1 |
| Švelni koks i plin | 1 | 18 | 34 |
| Ukupno | 100 | 103,3 | 103 |

vodika pod ~ 20 MPa. za hidrogenaciju 100t čiste ugljene tvari tog kame-nog ugljena (117t sirovog, neosušenog) utrošeno je $\sim 10t$ katalizatora i $\sim 127000 m^3$ vodika, pod ~ 70 MPa (na znatno višoj temperaturi).

Za hidrogenaciju 100t čiste ugljene tvari mrkog ugljena u prikazanom primjeru (sa 12% pepela, računato na suhu tvar), odnosno 247t sirovog, neosušenog (sadržavao je 54% vode) utrošeno je također $\sim 10t$ katalizatora, a $\sim 86000 m^3$ vodika, pod ~ 30 MPa.

Iscrpci glavnih proizvoda hidrogenacije u parnoj fazi vrlo su visoki, pa se npr. pri usmjerenju hidrogenacije ugljena u proizvodnju benzina (tzv. benziniranju) dobiva 93...99% kap-ljevitih produkata od ukupne težine benzinskih i frakcija sred-njeg ulja proizvoda hidrogenacije u muljnoj fazi, odnosno 52...84% od sirovine, već prema vrsti. (Osim toga dobiva se još i 2...3% plinovitih produkata.)

Slijedeći po važnosti proizvodi hidrogenacije ugljena jesu ugljikovodični plinovi. Mogu se izravno upotrijebiti kao go-riva, fracionirati, a njihove frakcije komprimirati u čelične boce za različite svrhe (npr. kao kućanska goriva, goriva za pogon motora), ili dalje preradivati (npr. metan u sintezni plin, butan u alkilat-benzin).

Cijena proizvoda hidrogenacije ugljena danas je nekonku-rentno visoka, osobito zbog skupih postrojenja i skupog vo-dika.

Pedesetih godina, kad je ta industrija sasvim obustavila proizvodnju, nje-ni investicijski troškovi (računati na m^3 kapljevitih goriva na dan) bili su za $\sim 200\text{--}300\%$ veći od investicijskih troškova industrije sinteze ugljiko-vodika, za $\sim 600\text{--}800\%$ veći od investicijskih troškova industrije prerade nafte računane na istu bazu. Otprilike u isto doba s tim povezani amorf-tizacijski troškovi bili su $\sim 10\text{--}25\%$ od troškova proizvodnje, također već prema sirovini.

Također, približno u isto vrijeme, vrijednost je za hidrogenaciju ugljena potrebnog vodika bila $\sim 25\text{--}50\%$ od troškova proizvodnje i industrije, ta-koder već prema sirovini.

Znatno su jeftiniji, ali još uvijek nekonkurentno skupi, proizvodi hidrogenacije ugljena kad se njome proizvode pod-jednake količine benzina i goriva za dizelske motore. Tada je količina a time i vrijednost potrebnog vodika za $\sim 25\%$ manja, a također su jeftinija i postrojenja, osobito zbog manjih volu-mena procesnih, posebno reakcijskih zona.

Izgledi revitalizacije industrije hidrogenacije ugljena rastu, dakle, ne samo sa smanjivanjem zaliha nafte nego i sa sma-njivanjem investicijskih troškova i, na čemu se danas i inače mnogo radi, s povećavanjem ekonomičnosti proizvodnje vodika.

HIĐROGENACIJA BILJNIH I ŽIVOTINJSKIH ULJA I MASTI

Hidrogenacija biljnih i životinjskih ulja i masti primje-njuje se u industriji za različite svrhe, ali daleko više za adiciju vodika na nezasićene veze od masnih kiselina potek-lih ugljikovodičnih lanaca triglicerida (v. *Karboksilne kiseline*; v. *Masti i ulja*). Za upotrebu proizvoda te hidrogenacije njen najvažniji učinak jest premještanje intervala tališta biljnih masti i ulja u više područja temperature i time njihovo učvršći-vanje do stanovite mjere.

Zbog toga se ponekad, u nekim zemljama često, o adicijskoj hid-rogenaciji biljnih ulja i masti govori kao o njihovom učvršćivanju ili (još češće) otvrdnjivanju. Budući da se biljna ulja i masti rijetko hidrogeniraju da bi se dobili na običnim temperaturama sasvim čvrsti proizvodi (obično se dobiju manje-više plastični proizvodi), često se, možda s više opravdanja, o adicijskoj hidrogenaciji tih ulja i masti govori kao o njihovoj plastifi-kaciji.

(Dakako, pri toj plastifikaciji bitno je da se dovoljno veliki dio uglji-kovodičnih lanaca triglicerida ne konvertira u sasvim zasićene, pa je adicij-ska hidrogenacija biljnih ulja i masti u industrijskoj praksi najčešće par-cijalna.)

Osim toga, takvom hidrogenacijom ulja i masti postižu se i drugi učinci važni za primjenu proizvoda, kao što su po-boljšanje organoleptičkih svojstava i povećanje otpornosti pre-ma kvarenju kemijskim promjenama.

Glavna svrha parcijalne adicijske hidrogenacije biljnih ulja i masti jest proizvodnja za prehrambenu industriju izvanredno važnih masti s upotrebnim svojstvima jednakim ili boljim od upotrebnih svojstava deficitarnih i skupih životinjskih masti. To su mliječna, svinjska i goveda mast, te mast iz jeftinih sirovina koje stoje na raspolaganju u velikim količinama, posebno sjemenskih ulja slabije kvalitete, najviše od zrna soje i pamuka. Često se parcijalnom adicijom hidrogeniraju i ple-

menitiže masti da im se poboljša konzistencija i povećá po-stojanost.

Za kvalitetu proizvoda parcijalne adicijske hidrogenacije biljnih ulja i masti nije bitna samo količina vodika koja se procesom veže, nego još i selektivitet tog vezanja i opseg i priroda izomerizacije spojeva koja ga prati.

Pod selektivitetom hidrogenacije biljnih masti i ulja razumijeva se pre-ferencijalno vezivanje vodika na dvostruke veze jače nezasićenih ugljiko-vodičnih lanaca. Tako se npr. linolna kiselina slabo selektivnom hidrogena-cijom smjese oleinske i linolne kiseline konvertira u uljnu četverostrukom, a jako selektivnom hidrogenacijom do petnaesterostrukom brzinom od brzine konverzije oleinske u stearinsku kiselinu.

Izomerizacija je redovita popratna pojava parcijalne adicijske hidrogena-cije. Obuhvaća pomicanje dvostrukih veza uzduž ugljikovodičnih lanaca i promjene njihove stereokonfiguracije, pa se u tako hidrogeniranim uljima i mastima nalaze i spojevi koji se ne nalaze u prirodnim.

Objte te pojave znatno utječu na položaj i širinu područja tališta, konzistenciju i plasticitet produkata, a o selektivitetu ovisi još i njihova postojanost. Međutim, sve te pojave ovise o režimu uvjeta hidrogenacije, pa se njihov utjecaj može re-gulirati u znatnoj mjeri. Pri parcijalnoj adicijskoj hidrogena-ciji ulja i masti općenito se nastoji postići što veći selektivitet, najviše zbog toga što se s time dobivaju postojaniji proizvodi (jer je u njima više ugljikovodičnih lanaca sa jednom dvo-strukom vezom, koji su razmjerno slabo reaktivni, na račun onih sa dvije ili tri dvostruke veze, koji su daleko reaktiv-niji).

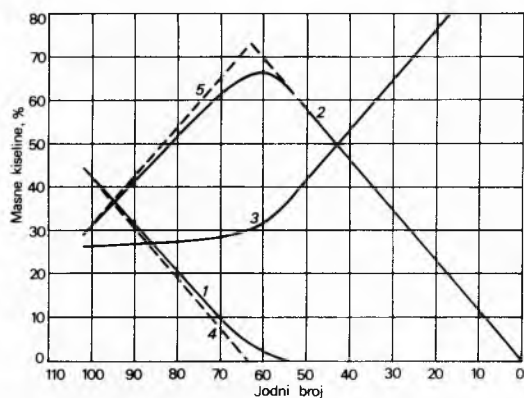
Osim sirovina za prehrambenu industriju, adicijском hi-drogenacijom biljnih i životinjskih ulja i masti dobivaju se i različiti tehnički produkti, npr. za proizvodnju maziva, stea-rina, sapuna. Najčešće se tada teži totalnoj adicijškoj hid-rogenaciji. Od hidrogeniranja biljnih i životinjskih ulja i masti najvažnije je adicijško hidrogeniranje kojim se dobivaju masni alkoholi. Međutim, rijetko se izravno pristupa takvom hid-rogeniranju, najviše zbog toga što glicerol koji tada također nastaje cijepanjem esterske veze triglicerida (v. reakcija 4) nije postojan u njenim uvjetima, pa se ne može regenerirati. Naj-češće se za tu svrhu prije toga proizvedu monoestri masnih kiselina interesterifikacijom (v. *Esteri*, TE5, str. 355), skoro redovito metanolizom. Iz smjese produkata tog procesa glice-rol i višak metanola mogu se lako izdvojiti destilacijskim metodama. Ponekad se adicijško-hidrogenolitičkoj hidrogenaci-ji izravno podvrgavaju i smjese masnih kiselina koje se do-bivaju preradbom biljnih masti i ulja.

Režim hidrogenacije biljnih i životinjskih ulja i masti. Bilj-na i životinjska ulja i masti parcijalno se hidrogeniraju na razmjerno niskim temperaturama i pod razmjerno niskim tla-kovima (na $160\text{--}180^\circ\text{C}$, pod $\sim 0,15$ MPa), a zbog toga i zbog osjetljivosti katalizatora nužno u njegovoj suspenziji u kaplje-vitoj fazi.

Najprikladniji katalizator za takvu hidrogenaciju, posebno zbog povoljnog djelovanja na selektivitet, jest Raney-nikal. Zbog toga se on danas skoro isključivo upotrebljava za te svrhe. Međutim, on se razmjerno brzo kontami-nira različitim primjesama ulja, ali i ugljik(II)-oksidom, koji se često aku-mulira u danas, uglavnom zatvorenim sustavima za hidrogenaciju, gdje dos-pijeva kao primjesa vodika i/ili nastaje termičkom razgradnjom sirovine. Kon-taminacijom mu brzo opada aktivitet i, naročito, njegovo djelovanje na se-lektivitet hidrogenacije, pa se mora izvesti iz sustava već nakon razmjerno kratke upotrebe, a to je najlakše filtracijom iz suspenzije.

I selektivitet i brzina parcijalne adicijske hidrogenacije po-većavaju se s koncentracijom katalizatora (obično se radi sa 0,01...0,2% aktivnog katalizatora računato na sirovinu) i tem-peraturom procesa. Međutim, povećavanjem tlaka i brzine mije-šanja povećava se samo brzina, dok selektivitet hidrogenacije opada.

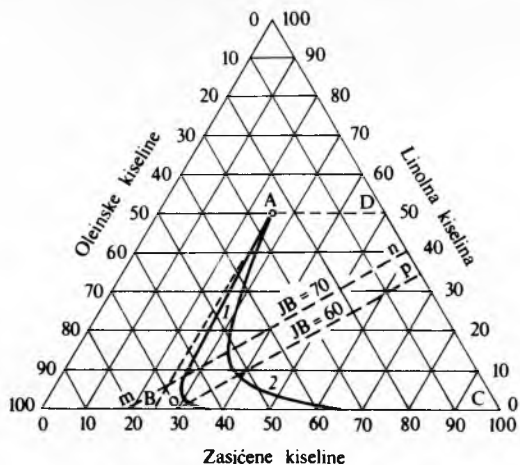
Promjene sastava biljnih i životinjskih ulja i masti adi-cijском hidrogenacijom predočive su s pomoću zavisnosti sas-tava smjese masnih kiselina, koje se dobivaju njihovom sa-ponifikacijom, od neke mjere (ne)zasićenosti, npr. jednog broja (sl. 10, gdje je prikazan tok vrlo selektivne hidrogenacije ulja pamuka uz omjer brzina hidrogenacije lanaca koji potječu od linolne u lance oleinske prema brzini hidrogenacije lanaca koji potječu od oleinske u lance stearinske kiseline, od 38:1). Razlike tih promjena u uljima oleinsko-linolnog tipa,



Sl. 10. Promjene sastava smjese masnih kiselina pamukova ulja pri njegovoj vrlo selektivnoj adicijskoj hidrogenaciji. Stvarne promjene sadržaja: 1 linolne, 2 oleinske, 3 zasićenih kiselina u njihovoj smjesi. Idealizirane promjene sadržaja: 4 linolne, 5 oleinske kiseline u njihovoj smjesi pri potpuno selektivnoj hidrogenaciji

kao što je ulje pamuka, pri selektivnoj i neselektivnoj adicijskoj hidrogenaciji najbolje su predočive s pomoću ternarnih dijagrama sastava tih smjesa (sl. 11).

Za proizvodnju masnih alkohola hidrogenacijom monoestera masnih kiselina, a pogotovo slobodnih masnih kiselina, nikalnih katalizatori ne dolaze u obzir zbog njihove osjetljivosti prema reakcijskom mediju i uvjetima (do 350°C, najčešće 200–300°C, i 20–30 MPa) tih procesa i zbog toga što bi za te svrhe bili preskupi (trošili bi se prebrzo u većim količinama, a njihova je cijena visoka). Obično se za tu hidrogenaciju upotrebljavaju katalizatori na bazi bakar-kromita, kad se radi u kapljevitofazi, u količinama od 1–6% (najčešće 1–2%). Za tu hidrogenaciju u parnoj fazi u mirujućem sloju katalizatora ponekad dolaze u obzir i drugi katalizatori, npr. na bazi oksida bakra, cinka i magnezija.



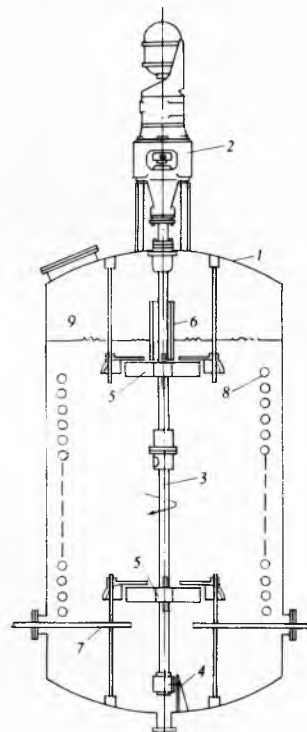
Sl. 11. Ternarni dijagram promjene sastava smjese masnih kiselina pamukova ulja pri njegovoj vrlo selektivnoj i neselektivnoj hidrogenaciji. Stvarni tok promjena: 1 pri vrlo selektivnoj, 2 pri neselektivnoj hidrogenaciji. Idealizirani tok promjena ABC pri potpuno selektivnoj, ADC pri potpuno neselektivnoj hidrogenaciji. Linije jodnih brojeva: 70 i 60 (jedinica)

Industrijski procesi parcijalne adicijske hidrogenacije biljnih i životinjskih ulja i masti još su uvijek skoro posvuda šaržni. Smatra se da kontinualni procesi za te svrhe nisu prihvaćeni zbog znatnih poteškoća pri regulaciji i postizavanju visokog selektiviteta, te raznolikosti postupaka u većini proizvodnih organizacija, koja zahtijeva veliku prilagodljivost postrojenja.

Novi šaržni postupci za parcijalnu adicijsku hidrogenaciju su tzv. tipa s mrtvim krajem (dead-end), tj. sa zatvorenim hidrogenatorima, bez recirkulacije vodika (sl. 12), ali sa snažnim uređajima za njegovo miješanje s uljem, npr. turbinskim impelerima i priborom za usmjerenje gibanja ulja i vodika. Ti hidrogenatori evakuiraju se odmah nakon završetka hidrogena-

cije šarže (obično pomoću termokompresijskih uređaja) i održavaju se pod niskim tlakom (obično ~20 kPa) za vrijeme ispuštanja šarže, punjenja novom šaržom ulja i katalizatora razmuljenog u zasebnom mješaču i uz dogrijavanje na temperaturu procesa. Time se ulje deaerira, sasvim osuši i čuva od neselektivne hidrogenacije na nižim temperaturama.

Obično se radi skraćanja radnog ciklusa hidrogenatora i ekonomiziranja toplinom šarža hidrogenatora ispušta odmah nakon završetka hidrogenacije bez hlađenja, u također evakuirani aparat s mješalom. Aparat služi kao izmjenjivač topline za predgrijavanje nove šarže prethodnom, prije ulaza u hidrogenator i zatim za indirektno hlađenje prethodne šarže vodom na 70–90°C. To je potrebno da se suspenzija katalizatora bez štete smije izložiti djelovanju atmosfere pri filtriranju.



Sl. 12. Princip konstrukcije hidrogenatora za postupak s mrtvim krajem. 1 stijenke, 2 zagonski sklop, 3 vratilo mješala, 4 oslonac mješala s ležajem, 5 vijčani turbinski impeleri, 6 usisni rukavac za vodik, 7 ploče za usmjerenje cirkulacije, 8 cijevni grijači, 9 razina ulja

Prije punjenja vodikom zatvori se priključak hidrogenatora na sustav za evakuiranje. Vodik se pušta u hidrogenator iz tlačne posude kroz regulacijski ventil za tlak predviđen režimom procesa. Pri kraju hidrogenacije ponovo se zatvori dovod vodika. Novi radni ciklus počinje čim se hidrogenator isprazni. Filtrarski kolač od katalizatora i nešto produkta vraća se u proces sve dok je katalizator dovoljno aktivan i djeluje dovoljno selektivno. Iscrpljeni katalizator zamjenjuje se svježim i otprema na regeneraciju. Produkt (filtrat) se odmah rafinira dekoliranjem ili/i deodorizacijom.

Industrijski procesi hidrogenacije masnih kiselina i njihovih estera dugo su se izvodili samo u suspenziji katalizatora. Još uvijek su ti postupci prikladni za hidrogenaciju teško hlapljivih sirovina (npr. esterskih voskova, spermacet-ulja, masnih kiselina ulja repice), pa čak i u malim količinama (nekoliko t/dan).

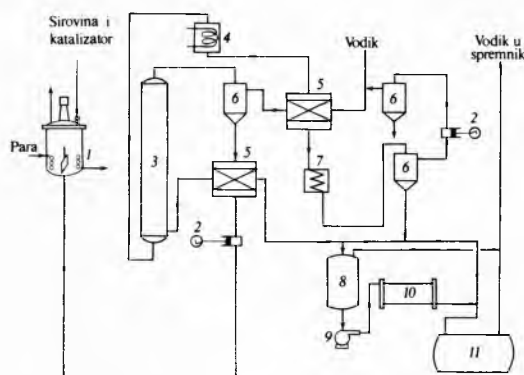
Pri tome je konverzija u masne alkohole nepotpuna (95–97%), dobiva se dosta sporednih produkata (2–3% ugljikovodika), a traži se mnogo katalizatora.

Danas se za dobivanje masnih alkohola hidrogenacijom pretežno upotrebljavaju postupci u parnoj fazi. Prikladniji su za hidrogenaciju lakohlapljivih sirovina (posebno masnih kiselina kokosovog i palminog ulja i njihovih estera). Zbog visoke koncentracije katalizatora u mirujućem sloju iscrpici su pri tome vrlo visoki.

Osim tih postupaka u upotrebi su i tzv. perkolacijski postupci, koji po principima na kojima se zasnivaju stoje između postupaka u suspenziji i parnoj fazi.

Hidrogenacija masnih kiselina i njihovih estera u suspenziji izvediva je šaržno i kontinualno. Danas dolaze u obzir za

primjenu uglavnom samo kontinualni postupci (sl. 13). Reaktori za tu svrhu visoke su kolone. Prije uvođenja u reaktor, smjesa sirovine i katalizatora predgrije se parom i izmjenom topline s kapljevitim dijelom smjese koja napušta reaktor. Vodik koji se recirkulira u proces i kojemu se (da bi mu se u reakcijskoj zoni održao potreban višak, približno dvadeseterostruka količina od stehiometrijski potrebne za reakciju) dodaje svježi vodik, predgrijava se parnim dijelom te smjese. Kapljeviti se dio ekspanzirane smjese iz reaktora zatim ohladi i ekspankira, a iz parnog dijela kondenziraju se masni alkoholi također hlađenjem, pa se smjesa kondenzata, preostalih para i plina također ekspankira. Obje struje ukapljenih proizvoda skupljaju se u posudi za suspenziju katalizatora, iz koje se vodik odušuje u niskotlačni spremnik, pa se ta suspenzija filtrira, katalizator vraća u proces, a produkt prihvaća u rezervoar. Ostali produkti reakcije kondenziraju se iz recirkulacijskog plina pri njegovoj kompresiji radi vraćanja u proces. (To su reakcijska voda ili metanol, već prema tome da li se hidrogeniraju masne kiseline ili esteri. Rekuperirani metanol, dakako, može se upotrijebiti za interesterifikaciju prije hidrogenacije.)



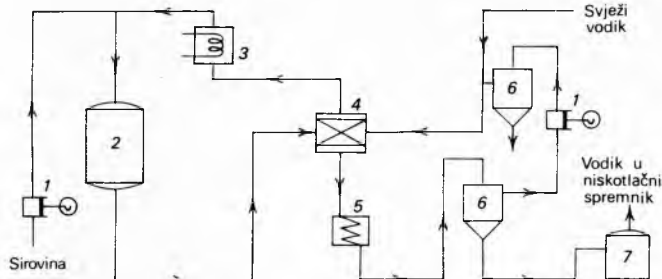
Sl. 13. Princip hidrogenacije masnih kiselina i njihovih estera u suspenziji katalizatora. 1 predgrijač, 2 visokotlačna crpka, 3 reaktor, 4 zagrijač vodika, 5 izmjenjivač toplote, 6 odvajači, 7 hladnjak, 8 prihvatna posuda za suspenziju, 9 crpka za filtriranje, 10 filtar, 11 rezervoar za proizvod

Hidrogenacija masnih kiselina i njihovih estera u parnoj fazi izvediva je samo kontinualno. Za to potrebna postrojenja (sl. 14) jednostavnija su od postrojenja za hidrogenaciju masnih kiselina i njihovih estera u suspenziji katalizatora.

Katalizator se u tim reaktorima nalazi u visokom mirujućem sloju, obično oblikovanih komada, najčešće peleta.

Kromitni katalizatori u ovim postupcima nužni su samo u rijetkim slučajevima hidrogenacija masnih kiselina. Obično se hidrogeniraju esteri masnih kiselina. Tada zadovoljavaju oksidni katalizatori, koji se reduciraju vodikom prije početka hidrogenacije.

Sirovina se ispari odmah na ulasku u reaktor u vodikom predgrijanom i dogrijanom na jednaki način kako je već opisano, koji se na jednaki način recirkulira u proces uz dodavanje svježeg vodika da se održi njegov višak (ovdje do petstostruke količine od stehiometrijske). Sva količina masnih alkohola u ovom se postupku izdvaja iz parne faze hlađenjem, zatim se kondenzat ekspankira i, jer nije potrebna filtracija,



Sl. 14. Princip hidrogenacije masnih kiselina i njihovih estera u parnoj fazi. 1 visokotlačne crpke, 2 reaktor, 3 zagrijač vodika, 4 izmjenjivač toplote, 5 hladnjak, 6 odvajači, 7 spremnik produkta

izravno prihvaća u rezervoar za produkt. Metanol se izdvaja iz recirkulacijskog plina također na već opisani način.

Perkolacijska hidrogenacija masnih kiselina i njihovih estera. Princip ovog postupka je hidrogenacija kapljevite sirovine u tankom filmu na površini komada katalizatora u mirujućem sloju.

Za tu svrhu prikladni su kromitni katalizatori sa supstratima od različitih modifikacija silicij-oksida i aluminij-oksida, već prema vrsti sirovine. Zbog toga je volumen reaktora za tu hidrogenaciju veći od volumena reaktora za hidrogenaciju istih sirovina u parnoj fazi.

U reaktor se sirovina, zajedno s vodikom, uvodi s vrha, pa otječe kroz sloj katalizatora. Hlađenje, ekspanzija i kondenzacija produkata, rekuperacija njihove toplote, recirkulacija vodika i njegovog grijanja izvan reaktora u ovom su postupku jednaki kao pri suspenzijskoj hidrogenaciji istih sirovina. Prednost ovog postupka u usporedbi sa suspenzijskim jest u tome što nije potrebna filtracija njegovih produkata.

Prednosti perkolacijskog postupka u usporedbi sa hidrogenacijom istih sirovina u parnoj fazi jesu niže temperature procesa ($\sim 200^\circ\text{C}$), manje količine vodika u recirkulaciji (približno stotruka količina od stehiometrijske) i mogu se kao i suspenzijskim postupcima hidrogenirati nehlapljivi materijali (ne samo esterski voskovi, nego i gliceridi).

Proizvodi hidrogenacije biljnih i životinjskih ulja i masti. Svjetska proizvodnja parcijalnom adicijskom hidrogenacijom oplemenjenih biljnih i životinjskih ulja i masti za izravnu upotrebu i za potrebe prehrambene industrije teško se može procijeniti. Na temelju visoke godišnje potrošnje po stanovniku u industrijski razvijenim zemljama (npr. u SAD $\sim 10\text{kg}$, u Saveznoj Republici Njemačkoj 15kg , u nekim namjima, posebno u Holandiji, još više) može se zaključiti da je potrošnja $\sim 3\text{Mt}$.

Proizvodnja tih masti u Jugoslaviji jest $\sim 35\text{kt}$, s tendencijom porasta u posljednje vrijeme $\sim 10\%$ godišnje, uz očekivanje da će se njen rast još mnogo ubrzati gradnjom novih postrojenja koja se za tu svrhu planiraju.

Do početka šezdesetih godina masni su se alkoholi u svijetu skoro isključivo proizvodili hidrogenacijom biljnih i životinjskih masti ili od njih dobivenih estera jednovalentnih alkohola. Iako se ti važni proizvodi danas sve više dobivaju različitim sintezama, još uvijek se $25\text{--}30\%$ njihove proizvodnje ($\sim 180\text{kt}$ od ukupnih $\sim 650\text{kt}$) zasniva na hidrogenaciji prirodnih sirovina.

LIT.: A. E. Bailey, Industrial Oil and Fat Products. Interscience Publishers Inc., New York 1951. — H. Stüpel, Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel. Konradin-Verlag, Stuttgart 1954. — M. Rac, Ulja i masti. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja, Beograd 1964. — R. L. Augustine, Catalytic Hydrogenation. Marcel Dekker Inc., New York 1965. — P. H. Groggins, Tehnološki procesi u organskoj sintezi (prijevod s engleskog). Građevinska knjiga, Beograd 1967. — A. Rieche, Grundriss der technischen organischen Chemie. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1961. — B. R. James, Homogeneous Hydrogenation. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1973.

Ž. Viličić

HIDROLOGIJA, znanstvena disciplina koja proučava vode i njihovo kretanje na površini Zemlje. Ona je dio geofizike koja pored fizike hidrosfere obuhvaća fiziku litosfere (geologija) i fiziku atmosfere (meteorologija). Procesima kretanja i kruženja voda u tlu bavi se hidrogeologija (v. Geologija), a u atmosferi hidrometeorologija (v. Meteorologija). Budući da voda na svojem kružnom putu prolazi kroz atmosferu, teče po površini i prodire u tlo, za proučavanje bilance vode nužno je, pored hidrologije, poznavati pojave koje proučava hidrometeorologija i hidrogeologija. Hidrologija ima, osim toga, dodirnih točaka, npr. s klimatologijom (v. Klimatologija), fizičkom geografijom, mehanikom fluida, poljoprivredom, šumarstvom, jer mnogi činioci, pa i čovjek, djeluju na pojavu voda i njihovo kretanje na tlu (v. i Geokemija). Hidrometrija, kao dio hidrologije, bavi se metodama mjerenja hidroloških pojava (vodostaji, protoci) (v. Hidrometrija). Hidrologija ima veliko značenje za praksu, jer se iskorišćivanje voda i zaštita od njih ne može provesti bez