

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 FEBRUARA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14655

Gewerkschaft Auguste, Oberhausen, Nemačka.

Postupak za izradu ugljenih vodonika.

Prijava od 21 decembra 1936.

Važi od 1 septembra 1938.

Pronalazak se odnosi na postupak prema kome se uspeva, da se po sebi jako endotermne reakcije pri kojima treba da se izrađuju od metana i ugljenog oksida ugljeni vodonici, sprovedu u industrijskim srazmerama.

Prema pronalasku to se omogućuje time, što se pomoću istovremenog razvijanja jedne eksotermne reakcije, koja se naziva »upravljajućom reakcijom« na pr.

$$\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{a})$$
algebarski zbir slobodnih energija obe reakcije, t.j. slobodna energija rezultujućih reakcija prevodi u termodinamički pogodna područja. Pomoću tog upravljanja uspeva, da se dobiju krajnji proizvodi od reakcija, koje dosada, usled njihovih termičkih odnosa, t.j. usled jakog endotermnog razvoja, ili su bile teško ostvarljive ili neshvatljive.

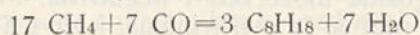
Slobodne energije daju merilo za razvoj reakcije. Njihov algebarski zbir ne treba prema pronalasku da premašuje + 5500 gkal (gram-kalorija) na Mol proizvedenog ugljovodonika, a može da bude i negativan (izračunato prema metodi Lewis i Rendall »Thermodynamik und die freie Energie« [izdanje Julius Springer, Wien 1927]).

Pomoću tog radnog pravila postignuto savlađivanje slobodne energije ima tu povoljnu posledicu da se reakcije mogu sprovesti pod visokim pritiskom. Visoki pritisak je potreban, jer je pri običnom pritisku molekul metana vrlo stabilan i ne stupa lako u reakciju. Pomoću dovoljno visokog pritiska isti se aktivira (polarizira) i onda predstavlja jedinjenje vrlo spodobno za reakciju. Prema zakonu o dej-

stvu masa, povećava visoki pritisak i iskorišćenje, tako da se prema pronalasku mogu dobro sprovesti i reakcije koje imaju relativno malu fizičku hemijsku konstantu K i i prema tome malu negativnu ili čak pozitivnu slobodnu energiju (od ne preko 5500 gkal). Osim toga visoki pritisak ima tu prednost, da se reakcija ubrzava.

Pronađeno, je, da je prema tim pravilima moguće, da se iz mešavine metana sa ugljenim oksidom, ugljenim dioksidom, vodonikom i vodom, pri čemu od poslednje četiri materije, mora da je prisutna bar jedna, proizvedu ugljeni vodonici i njihovi derivati, koji su prema izboru, ili pretežno alifatične ili hidroaromatične ili aromatične prirode.

Pronalazak se prvo izblize opisuje u primeru sinteze pod pritiskom (alifatičnog) oksana. Ona se izvodi na taj način, što se u jakoj endotermnoj (i stoga teško ili uopšte neupotrebljivoj) jednačini osnovne reakcije



uz upotrebu »upravljajuće reakcije (a)« metan zameni delimično jednom mešavinom vodonika i ugljenog oksida u molekularnom odnosu 3 H₂ prema 1 CO. Uvodi se H₂ i CO postupno tako dugo u endotermnu jednačinu osnovne reakcije, dok se ne dobije jedna reakciona jednačina, čija slobodna reakcija leži ispod + 5500 gkal za Mol oktana. Pomoću uvođenja H₂ CO u gorenavedenom molekularnom odnosu upravlja se na izvesan način iz jedno termodinamično nepovoljnog područja u jedno pod visokim pritiskom termodinamički povoljno područje.

Ako bi se celokupni CH_4 , koji treba da se uvede prema osnovnoj jednačini

$17 \text{ CH}_4 + 7 \text{ CO} = 3 \text{ C}_8\text{H}_{18} + 7 \text{ H}_2\text{O}$
zamenio mešavinom od 3 dela H_2 i 1 dela CO , onda bi se dospelo do jednačine

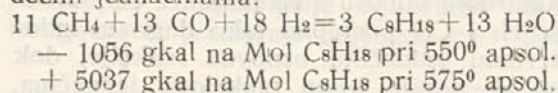


(krajnja reakciona jednačina)

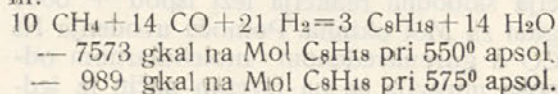
koja je pri tehničkim upotrebljivim temperaturama tako jako eksotermna, da se njome ne može više vladati. I ako bi se pustilo, da se ta reakcija razvija pod dobrim hlađenjem, lako bi nastupila lokalna pregrevanja, koja bi dovođila do raspadanja željenom ugljenog vodonika i do stvaranja metana, kao neželjenog sporednog proizvoda.

Tehnička teškoća, da se stvarajuće se velike količine toplote dovoljno brzo odstrane, naročito se neprijatno opaža pri radu pod visokim pritiskom, jer se te količine toplote razvijaju u manjem prostoru i izazivaju odgovarajući brže i veće poraste temperature. Stoga se reakcije, koje su pod izabranim radnim okolnostima vrlo jako ekstermne prema ovom pronalasku izbegavaju. Pri izradi oktana mogu se na pr. izabrati sa preimućstvom reakcione jednačine, kod kojih slobodne energije leže ispod + 5500 gkal, a između + 5500 i — 10.000 gkal na Mol proizvedenog oktana.

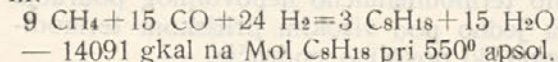
Između gorenavedene osnovne reakcione jednačine i gore navedene krajnje reakcione jednačine, ako se proizvoljni delovi količine metana potrebne prema osnovnoj reakcionoj jednačini, zamene odgovarajućom količinom mešavine od $3 \text{ H}_2 + \text{CO}$. Slobodne energije tih međujednačina leže između slobodnih energija osnovne reakcije i onih krajnjih reakcija. One se određuju na već poznat način i ishodne materije se dovode u reakciju u onim molarim odnosima, koji odgovaraju jednoj međureakciji, čija slobodna energija pri radnoj temperaturi ne prekoračuje vrednost od + 5500 gkal na Mol oktana, dakle može biti i negativna. Probitačno radi se sa mešavinama, koje pri primenjenim pritiscima i temperaturama ne razvijaju nikakve ili male količine toplote, na pr. sa mešavinama koje odgovaraju sledećim jednačinama:



ili:

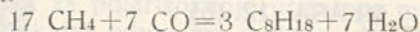


ili:

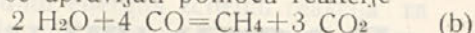


— 7015 gkal na Mol C_8H_{18} pri 575° apsolut. Priloženi brojevi daju približnu vrednost slobodnih energija pri 550° odn. 575° apsolut. (stepeni Kelvinovi) i pri 550° apsolut. daje se preimućstvo prvim dvema jednačinama, a pri 575° apsolut. poslednjim dvema.

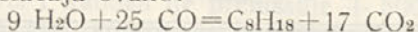
Sintezom oktana prema osnovnoj jednačini



može se upravljati pomoću reakcije

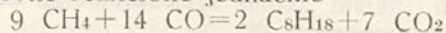


Jako ekstermna krajnja reakcija izgleda u tom slučaju ovako:

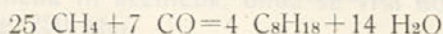


Opet se određuju slobodne energije međustupnjeva i bira se za izvođenje jedna pogodna prema opisanim pravilima.

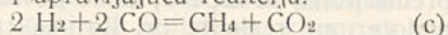
Za izradu oktana može se poći i od osnovne reakcione jednačine



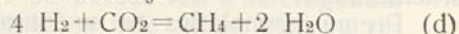
ili



Kao upravljajuća reakcija može osim već navedenih upravljajućih reakcija (a) i (b) da služi i upravljajuća reakcija.



Kao daljnja upravljajuća reakcija za sve osnovne reakcione jednačine, može se upotrebiti i reakcija



Gornja objašnjenja navode se za oktan, jer to jedinjenje važi kao najvažniji zastupnik grupe benzina i stoji u sredini alifatičnog reda benzinskih ugljenih vodonika. Ali pri praktičnom izvođenju reakcija ne stvara se već i zbog toga hemijski čisti oktan, jer je na pr. slobodna energija ista sa sledećim kombinacijama:
 $2 \text{ C}_8\text{H}_{18} = \text{C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_9\text{H}_{20} = \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_{10}\text{H}_{22}$
Stoga se te razne materije stvaraju jedna pored druge.

Na principijalno isti način, kao što je ovde opisana izrada alifatičnih jedinjenja, mogu se prema novom postupku izraditi i pretežno aromatična ili pretežno hidroaromatična (alicyklična) jedinjenja. Pri izradi tih jedinjenja upotrebljava se relativno veći procent ugljenog oksida, nego pri izradi odgovarajućih alifatičnih jedinjenja, koja su bogatija vodonikom.

Mogu se na pr. jako endotermne reakcije kod kojih iz metana i ugljenih oksida postaju ili benzol teksahidrobenzol, uputiti u pod visokim pritiskom povoljna termodinamična područja, t. j. u takva područja u kojima reakcije koje se stvarno razvijaju imaju slobodne energije, koje leže ispod + 5500 gkal.

To se vrši na pr. opet pomoću uključivanja ili istovremenog razvijanja jako ekstermne reakcije

$3 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
na gore opisani način.

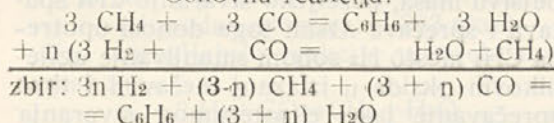
Tako se može sebi predstaviti proizvodnja benzola iz metana i ugljenog oksida na pr. pomoću sledeće osnovne reakcije jednačine:



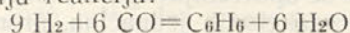
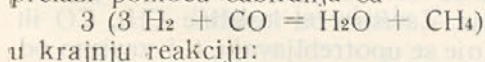
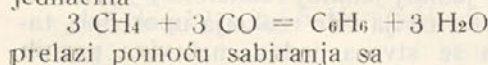
Ta reakcija je vrlo jako endotermna. Njena slobodna energija iznosi na pr. pri $327^\circ \text{C} + 14019 \text{ gkal}$ i zbog toga se ona, ili može vrlo teško, ili uopće ne može tehnički izvesti. Prema pronalasku zamenjuje se u toj osnovnoj reakcionoj jednačini CH_4 delimično sa H_2 i CO u molekularnom odnosu od 3:1, ako se u osnovnu reakcionu jednačinu uvede ova količina te mešavine, koja prema jednačini (a) odgovara količini metana, koja se hoće u osnovnoj reakcionoj jednačini zameniti. Zameni se toliko CH_4 sa po 3 dela H_2 i 1 delom CO , da slobodna energija rezultirajuće reakcije pri radnoj temperaturi ne prekoračuje $+ 5500 \text{ gkal}$ na Mol željenog ugljenovodonika.

Sledeći primer pokazuje u jednom nešto drugačijem formulisanju od onoga koji je upotrebljen pri izradi oktana, kako se vrši zamena metana pomoću vodonika i ugljenog oksida na napred opisan način:

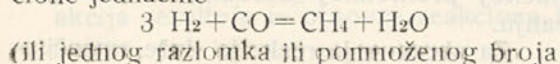
Osnovna reakcija:



Ovde može n da ima jednu proizvoljnu veću od nule, celu ili razlomljenu vrednost, ili u prethodnom primeru odgovarajući broju CH_4 — molekula osnovne reakcione jednačine, ne može biti veći od 3. Jer ako n postane ravno 3, zamenjen je celokupan metan i osnovna reakciona jednačina



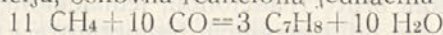
Pomoću menjanja vrednosti n mogu se postaviti u proizvoljnom broju razne reakcione jednačine, koje leže između ove dve jednačine i čije slobodne energije leže između slobodne energije osnovne reakcije i slobodne energije krajnje reakcije. Iz tih međujednačina izaberu se praktično izvođenje one, koje pri reakcionim temperaturama, pri kojima hoće da se radi, imaju za izvođenje reakcije pod visokim pritiskom termodinamički povoljne slobodne energije. To znači pomoću uvođenja reakcione jednačine



iste) dolazi se do bruto formula pomoću kojih se slobodne energije mogu menjati u proizvoljnim granicama unutar slobodnih energija osnovne reakcione jednačine i krajnje reakcione jednačine.

Pri svima tim proračunima, može se poći i od eksotermne krajnje reakcije. U tom slučaju mora se vodonik i ugljeni monoksid zamenjivati delimično sa metanom.

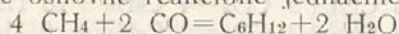
Na isti način može se proizvoditi kao glavni proizvod na pr. toluol. U tom slučaju služi kao jako endotermna osnovna reakcija, osnovna reakciona jednačina



Ta jednačina ima pri 327°C slobodnu energiju od $+50865 \text{ gkal}$. Slobodna energija je i ovde kao i u napred pomenutom primeru tako jako pozitivna, da se reakcija tehnički ne može izvesti. Da bi se usprkos tome mogao preimućveno izradivati toluol od metana i ugljenog oksida, upućuje se ta reakcija pomoću gorenavedenih upravljajućih reakcija u područja u kojima slobodna energija ima vrednosti koje prema termodinamičnim principima, pod visokim pritiskom osiguravaju tehnički upotrebljiv razvoj reakcije. Ta područja leže ispod $+5500 \text{ gkal}$ na Mol proizvedenog toluola.

Izrada drugih aromatičnih jedinjenja može se izvesti prema istim pravilima.

Ako se žele proizvoditi pretežno hidroaromatična jedinjenja na pr. heksahidrobencol, onda se polazi od jako endotermne osnovne reakcione jednačine



kao osnovne reakcione jednačine. Ta jednačina ima veliku pozitivnu slobodnu energiju, na pr. pri $327^\circ \text{C} + 34.780 \text{ gkal}$, ona je dakle tako jako endotermna, da se praktički uopšte ne može izvesti. Da bi se uprkos tome mogao proizvoditi iz metana i ugljenog oksida heksahidrobencol upućuje se gornja osnovna reakciona jednačina, ako se na pr. metan delimično zameni sa mešavinom ugljenog oksida i vodonika u molekularnom odnosu 3:1, u područja u kojima slobodne energije imaju vrednosti koje bez daljnjeg pod visokim pritiskom omogućuju stvaranje heksahidrobencola.

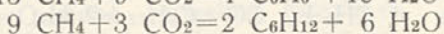
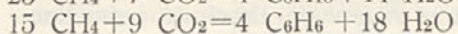
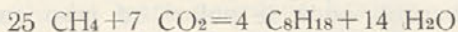
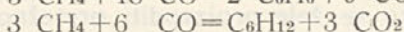
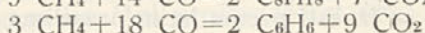
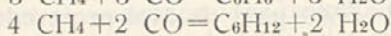
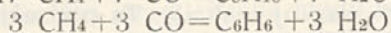
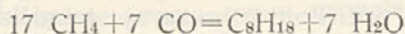
Na isti način može se gornja osnovna reakciona jednačina upućivati pomoću drugih već opisanih upravljajućih reakcija.

Upravljanje pomoću tih reakcija vrši se isto tako i u prethodnim primerima, t. j. zameni se na pr. pri upotrebi upravljajuće reakcije (c) opet jedan deo metana, koji stoji u osnovnoj reakcionoj jednačini na levoj strani, analognoj upravljajućoj reakciji (a) sa tolikom količinom mešavine vodonika i ugljenog oksida, u kojoj mešavini se vodonik i ugljeni oksid nalaze u mole-

kilarnom odnosu 2:2, da molekularna količina metana nastalog prema upravljajućoj reakcionoj jednačini, odgovara molekularnoj količini metana koga treba zameniti u osnovnoj reakcionoj jednačini.

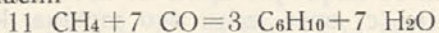
Uvek se kombinuje osnovna reakciona jednačina sa upravljajućom reakcionom jednačinom u takvom odnosu, da se dobije jedna bruto reakciona jednačina, čija slobodna energija leži ispod + 5500 gkal i ishodne materije stavljaju se u međusobnu reakciju u količinskim odnosima naznačenim tom bruto reakcionom jednačinom, uz upotrebu odgovarajućih temperatura i pritiska. Jasno je, da se pomoću primene propisanih pravila, može dospeti u područje najpovoljnije za razvoj reakcija pod visokim pritiscima, u kome slobodne energije leže ispod + 5500 gkal, na pr. između +5500 i -10.000 gkal.

Prema navedenom propisu, može se sledećim osnovnim reakcionim jednačinama upravljati pomoću jedne od pomenutih upravljajućih reakcija



Gornje osnovne reakcione jednačine predstavljaju osnovne tipove za izradu alifatičnih, hidroaromatičnih i aromatičnih ugljenovodonika, ali pronalazak nije ograničen na te osnovne tipove. Isto tako se može poći i od osnovnih reakcionih jednačina kod kojih se stvaraju homolozi i derivati pomenutih osnovnih tipova, na pr. toluoli, ksiloli, metilcikloheksani itd., a tim osnovnim reakcionim jednačinama upravljati pomoću jedne od pomenutih upravljajućih reakcija.

Isto kao što se može prema prethodnim primereima izraditi na pr. heksahidrobenzol iz osnovnih materija metana i ugljenog oksida, može se pomoću izbora drugih molekularnih odnosa izraditi na pr. tetrahidrobenzol prema osnovnoj reakcionoj jednačini



Izrada drugih hidroaromatičnih jedinjenja, može se sprovesti prema istim pravilima.

Iz slobodnih energija može se izračunati konstanta ravnoteže, koja daje podršku za izračunavanje iskorišćenja i po-

trebnih pritisaka.

Pošto se toplota proizvedena pri reakciji sada može regulisati pomoću upravljajućih reakcija, tehnički je mogućan rad pod visokim pritiskom. Osim toga, visoki pritisak ne služi samo za povećanje iskorišćenja prema zakonu o dejstvu masa, nego i za aktiviranje (polariziranje) metanovog molekula. Mora se raditi pod bar tako visokim pritiskom, da tako aktivisanje nastupi. Isto se postiže već kod nižih pritisa, ako se u mešavini nalazi izvesna količina CO, čiji je molekul relativno labilan, t. j. relativno se lako polarizira i pomoću influence doprinosi polariziranje metana.

U većini slučajeva biće probitačno, da se radi pri visokim ukupnim pritiscima, na pr. preko 500 at, preimućstveno preko 1000 at. Radna temperatura je obično povoljna između 450° i 800° apsolutnih (stepeni Kelvinovi).

Praktički se dadu reakcije koje dolaze u obzir sa uspehom izvesti samo onda, ako u ishodnoj mešavini molekularna količina prisutnog CH₄ iznosi najmanje jednu četvrtinu od prisutne količine ugljenikovih oksida.

Prisustvo CH₄ u izlaznoj mešavini pruža to preimućstvo, da se prema zakonu o dejstvu masa, neželjeno stvaranje CH₄ spustava i sprečava. Osim toga donosi upotreba CH₄ mesto H₂ sobom smanjivanje ugljenikovih oksida u izlaznoj mešavini i time sprečavanje jako eksotermnog stvaranja vode. To je naročito preimućstvo, ako hoće da se radi pod veoma visokim pritiscima, pri kojima se suvišna toplota usled malog specifičnog volumena teško može dovoljno brzo odstraniti.

Kao što je gore napomenuto, ne reagiraju ishodne materije međusobno samo prema jednoj jedinoj reakcionoj jednačini, nego se razvija više reakcija uporedno, tako da se stvara jedna mešavina raznih materija. Zavisno od količine CH₄, CO ili CO₂, koje se upotrebljavaju, t. j. zavisno od osnovnih reakcionih jednačina, prema kojima se radi u smislu gornjih naveda, dobivaju se pretežno alifatična, ili aromatična, ili hidroaromatična jedinjenja.

Ishodne materije ne moraju da su hemijski čiste, štaviše u reakcionoj mešavini mogu biti prisutni inertni gasovi, koji ne uzimaju udela u reakciji. Kao ishodni materijal mogu se upotrebiti na pr. prirodni gasovi, drugi otpadni gasovi iz industrije, koji sadrže vodonik, ugljene okside i/ili metan, pošto su isti eventualno prema poznatim metodama podvrgnuti jednoj termičkoj prethodnoj obradi, ili konvertiranju.

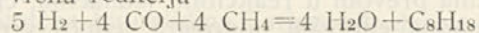
Za ubrzavanje reakcija služe, naročito

pri ne suviše visokim pritiscima, probitačno, katalizatori, koji se mogu izradivati i upotrebljavati na već poznat način. Ako se upotrebljavaju katalizatori sa selektivnim dejstvom, t. j. katalizatori koji stvaranje raznih jedinjenja iz istih ishodnih materija različito jako ubrzavaju, to se time može prema poznatim osnovnim pravilima uticati na sastav krajnjeg proizvoda. U tom slučaju važe gornja izvodenja za osnovne reakcije jednačine koje preimućstveno bivaju ubrzavane od odgovarajućeg katalizatora.

Primer izvodenja 1.

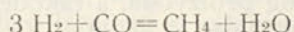
Kroz jednu kontaktnu cev, napunjenu sa kontaktom od gvožđa i molibdena, utiskuje se posle izvršene redukcije katalizatora u besprekidnom postupku, u toku od jednog časa 1000 m³ jedne gasne mešavine sledećeg sastava: 38 vol % vodonika, 31 vol % ugljenog oksida, i 31 vol % metana. Pritisak se drži na 850 at, a temperatura na 250° C.

Dobveno je iskorišćenje od 315 kgr ugljenovodonika, koji se sastoje uglavnom od oktana, i 195 kgr vode. Uglavnom se vršila reakcija



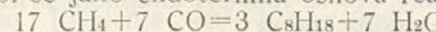
(slobodna energija: -283 gkal)

Kao upravljajuća reakcija upotrebljena je reakcija



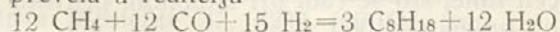
(slobodna enregija: -21019 gkal),

da bi se jako endotermna osnova reakcija



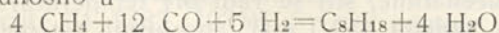
(slobodna energija: +104774 gkal)

prevela u reakciju



(slobodna energija: -849 gkal)

odnosno u



Primer izvodenja 2.

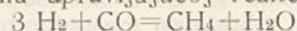
1000 m³ jedne gasne mešavine, koja se sastoji od 33,3 vol% H₂, 33,3 vol% CO i 33,4 vol% CH₄ struji u toku od jednog sata kroz jednu kontaktnu cev. Kao kontakt upotrebljuje se redukovani molibden i gvožđe. Pritisak se drži na 800 at, a temperatura na 225—230° C. Stvara se u toku od jednog sata 380 kgr ugljenovodonika, koji se uglavnom sastoji od cikloteksana i 240 kgr vode.

Ovde je sprovedena reakcija



čija slobodna energija pri radnoj temperaturi iznosi +2698 gkal na 1 Mol C₆H₁₂. Reakcija rezultuje iz osnovne reakcije jednačine

$4 \text{ CH}_4 + 2 \text{ CO} = 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}$
(čija solobodna energija pri radnoj temperaturi iznosi +25178 gkal), kada se u njoj prema upravljajućoj reakciji

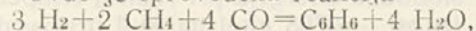


čija slobodna energija pri radnoj temperaturi iznosi -22480 gkal (na 1 Mol CH₄), zameni tačno 1 CH₄ sa 3 H₂ + 1 CO.

Primer izvodenja 3.

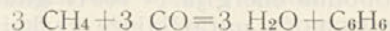
Kroz jednu kontaktnu cev, napunjenu sa istim katalizatorom, utiskuje se u besprekidnom postupku, u toku od jednog sata 1000 m³ gasne mešavine sledećeg sastava: 33,3 vol% H₂, 22,2 vol% CH₄, 44,5 vol% CO. Pritisak se drži na 890 at, a temperatura na 370—380° C. Stvara se u toku od jednog sata 212 kgr aromatičnih ugljenovodonika, koji se uglavnom sastoje od benzola, a osim toga dobije se i oko 200 kgr vode.

Ovde je sprovedena reakcija

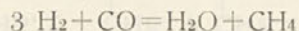


koja pri radnoj temperaturi ovog primera ima slobodnu energiju od +3295 gkal na Mol benzola.

Primenjena osnovna reakciona jednačina



ima pri 370—380° C slobodnu energiju od +16917 gkal na Mol benzola. Ona biva upućivana pomoću upravljajuće reakcije (a)



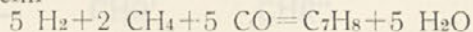
(slobodna energija: -13622 gkal)

u gorenavedeno termodinamički pogodno područje za te uslove rada.

Primer izvodenja 4.

Kroz kontaktnu cev napunjenu istim katalizatorom, utiskuje se u toku sata 1000 m³ gasne mešavine sledećeg sastava: 41,7 vol% H₂, 16,7 vol% CH₄, 41,6 vol% CO. Pritisak se drži na 1450 at, a temperatura na 370—380° C. U toku sata stvara se 273 kg aromatičnih ugljenovodonika, koji se uglavnom sastoje od toluola i oko 270 kgr vode.

Stvaranje toluola vršilo se prema jednačini



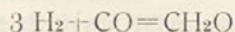
(slobodna energija: -2061 gkal)

u endotermnoj osnovnoj reakciji



(slabadna energija: +61927 gkal)

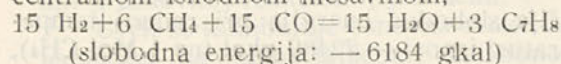
upravljanoj pomoću upravljajuće reakcije (a)



slobodna energija: -13622 gkal)

zamenjeno je 5 molekila CH₄ sa mešavi-

nom od $5\text{CO} + 15\text{H}_2$ prema upravljajućoj reakciji (a), tako da se došlo do reakci-
one jednačine sa gore naznačenom pro-
centralnom ishodnom mešavinom,



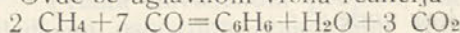
odnosno



Primer izvođenja 5.

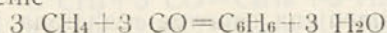
Kroz istu kontaktnu cev, utiskuje se u toku jednog sata 1000 m^3 gasne mešavine sledećeg sastava: $22,2\text{ vol}\% \text{CH}_4$, $77,8\text{ vol}\% \text{CO}$. Pritisak se drži na 1300 at , a temperatura na $370\text{--}380^\circ\text{C}$. Stvara se u toku sata 329 kgr ugljenovodonika, koji se sastoji uglavnom od benzola, 76 kgr vode i 556 kgr ugljenog dioksida.

Ovde se uglavnom vršila reakcija



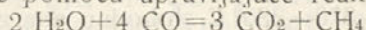
čija slobodna energija pri radnoj temperaturi iznosi -6768 gkal na Mol proizvedenog benzola

Ovde se pošlo od osnovne reakcione jednačine



(slobodna energija: $+16917\text{ gkal}$)

koja je pomoću upravljajuće reakcije (d)



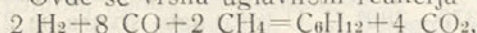
(slobodna energija: -23685 gkal)

predvedena u upotrebljenu reakcionu jednačinu.

Primer izvođenja 6.

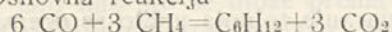
Kroz istu kontaktnu cev, utiskuje se u toku sata 1000 m^3 gasne mešavine, koja se sastoji od $16,7\text{ vol}\% \text{H}_2$, $16,7\text{ vol}\% \text{CH}_4$ i $66,6\text{ vol}\% \text{CO}$. Pritisak se drži na 1270 at , a temperatura na $370\text{--}380^\circ\text{C}$. Stvara se u toku sata 259 kgr cikličnih ugljenovodonika, pretežno cikloheksana i 543 kgr ugljenog dioksida.

Ovde se vršila uglavnom reakcija

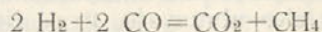


čija slobodna energija pod uslovima ovog opita iznosi -1057 gkal .

Osnovna reakcija



koja je pri navedenim radnim uslovima sa slobodnom energijom od $+15915\text{ gkal}$ na Mol cikloheksana tehnički neizvodljiva, upućuje se pomoću upravljajuće reakcije (b)



(slobodna energija: -16976 gkal)

u termodinamički povoljno područje sprovedene reakcije.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za izradu ugljovodonika i njihovih derivata, koji se prema izboru sastoje pretežno od alifatičnih, ili hidroaromatičnih, ili aromatičnih ugljovodonika, ili od njihovih derivata pod visokim pritiskom, naznačen time, što se u jednoj endotermnoj reakciji (osnovnoj reakciji) prema čijoj jednačini takva jedinjenja mogu da se dobiju iz metana i ugljenih oksida, zamenjuje jedan deo metana sa jednom mešavinom vodonika ili vode i ugljenog monoksida i/ili ugljenog dioksida, iz koje se prema jednačini jedne eksotermne reakcije (upravljajuće reakcije) može da stvori metan i time osnovna reakciona jednačina prevodi u reakcionu jednačinu, čija slobodna energija odgovara jednoj vrednosti, koja izračunata prema metodi Lewis i Randall ne prekoračuje $+5500\text{ gkal}$ na mol željenog proizvoda, a takode može da bude i negativna.

2) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se radi pri ukupnom pritisku od najmanje 500 at .

3) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se radi pri ukupnom pritisku od najmanje 1000 at .

4) Postupak prema zahtevu 1—3, naznačen time, što se radi pri temperaturama između 450 i 800° apsolutnih (stepeni Kelvinovih).

5) Postupak prema zahtevu 1—4, naznačen time, što u ishodnoj gasnoj mešavini molekularna količina prisutnog metana iznosi najmanje jednu četvrtinu od prisutne molekularne količine ugljenog monoksida i/ili ugljenog dioksida.