

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 APRILA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14757

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Spravljanje tečnih ugljovodonika.

Prijava od 19 novembra 1937.

Važi od 1 oktobra 1938.

Naznačeno pravo prevnstva od 2 decembra 1936 (Nemačka)

Katalitičko pretvaranje gasova, koji sadrže ili izdvajaju okside ugljenika sa vodonikom i vodonik u višestruke ugljovodonike pri temperaturama, koje se nalaze ispod temperatura za isključivo obrazovanje metana, postiže se po ovom pronalasku izvođenjem sinteze pod višim pritiscima od 2 atm, pri čemu se nasuprot jačem toku reakcije koji nastaje usled upotrebe kakvog višeg pritiska, deluje upotrebom odgovarajućih blažijih reakcionih uslova i to na taj način, što se upotrebljuje tako razređeni gas za sintezu i odnosno ili upotrebljuju se toliko razređeni kontakti, koji sadrže tako male količine aktivatora i, odnosno ili se radi sa tako velikim brzinama strujanja i odnosno ili tako niskim temperaturama, da bi se pri sprovođenju sinteze pod normalnim pritiskom i pod inače jednakim reakcionim uslovima dobile samo dobiti, koje bi se nalazile znatno ispod postizivih maksimalnih dobiti, a prvenstveno ispod 100 gr tečnih ili čvrstih ugljovodonika na svaki normalni kubni metar gasa za sintezu, računato u odnosu na gas, koji sadrži 100%-ni ugljen oksid i vodonik.

Upotreba viših pritisaka, na primer preko dve atmosfere, daje pri inače jednakim uslovima sinteze u pogledu temperature, sastava gasa i sastava katalizatora manje visoke dobiti, pošto se sa povećavajućim pritiskom na visoko aktivnim katalizatorima obrazovanje metana ponovo povećava.

Predmet pronalaska jeste upotreba takvih viših pritisaka uz jednovremenu

promenu faktora koji štetno utiču na katalitičko pretvaranje u tom pravcu, da se i pored upotrebe pritisaka viših od atmosferskog izbegava štetno obrazovanje metana za vreme katalize pod pritiscima od na primer 7 do 15 atm. i preko toga. Po pronalasku se sastav poznatih katalizatora za sintezu benzina po Fischer-Tropsch menja u tom pravcu, da se njihovo dejstvo za obrazovanje metana javlja smanjeno u koliko se oni upotrebljuju pod atmosferskim pritiskom. Dalje se prema jednoj daljoj odlici pronalaska sastav gasa za sintezu, koja uopšte sadrži do 30% ugljen monoksid i do 60% vodonika, menja u tom pravcu, da na primer usled povećanja inertnih sastojaka gasa nastupa razređivanje gasa. Razređivanje gasa za sintezu u gas sa preko 20% sadržine inertnih gasnih sastojaka može se postizati na veoma različite načine, na primer time, što se kod poznate sinteze benzina pod atmosferskim pritiskom po Fischer-Tropsch dobijajući se konačni gas upotrebljuje za sintezu pod višim pritiskom po ovom pronalasku, ili time, što se kod sinteze metanola dobijajući se konačni gas izlaže sintezi pritiskom po pronalasku. Najzad može razređivanje gasa za sintezu biti postignuto jednostavnim povratnim vodenjem po postupku po pronalasku dobijajućeg se konačnog gasa u struju svežeg gasa u stalnom kružnom toku.

Obe se mere menjanja sastava katalizatora i sastava gasa pripremljenog za sintezu mogu međusobno i sa uslovima temperature i pritiska kombinovati na razli-

čite načine, naročito tada, kad se kataliza izvodi u više stupnjeva, koji takode mogu jednovremeno biti različiti stupnji pritiska.

Katalizatori, sastavi gasa, vodenje gasova u kružnom toku, temperature i pritisci, kao i uključivanje različitih stupnjeva kontakta međusobno, koji treba pojedinačno da se upotrebe za sintezu pod pritiskom po pronalasku objašnjeni su bliže u sledećem opisu.

Već je pokušavano, da se katalitičkim pretvaranjem ugljen oksida u gasove koji sadrže vodonika, izvedu pri povećanim pritiscima od preko dve atmosfere ugljovodonici, prvenstveno parafinske i olefinske prirode. Pri tome se ipak javljalo tako jako obrazovanje produkata sa visokom tačkom ključanja koji su zapušavali pore katalizatora, da je aktivnost kontaktne mase bila u veoma kratkom vremenu poništavana. (Vidi n. pr. časopis »Brennstoffchemie«, knjiga 12, sveska 19 i knjiga 14, sveska 1). Ako se jednovremeno poveća reakciona temperatura, to katalizator istina ostaje duže vremena aktivan, ali se ipak obrazuju neželjeni u vodi rastvorljivi produkti, alkoholi, kiseline i t. d., koji razaraju aparaturu i time dovode u pitanje upotrebljivost postupka.

Katalizatori, koji su do sada bili upotrebljavani kod izvođenja sinteze, obično se sastoje iz nekog metala ili mešavine metala koji dejstvuju hidrišući, n. pr. kobalta ili nikla. Osim toga oni sadrže metalna jedinjenja (n. pr. oksidne prirode kao okside, karbonate ili tome slično), koja se ne mogu ili se mogu samo teško redukovati sa vodonikom. Ova metalna jedinjenja povećavaju dobit znatno preko mere, koja se daje jedino postići metalom katalizatora. Ona su niže ukratko označena kao aktivatori. Ovaj stvarni katalizator (metal ili mešavina metala plus aktivatori) se u finoj raspodeli taloži, na kakvu noseću masu, n. pr. infuzornu zemlju, silika gel, aktivni ugljen i t. d., i tako dobiveni proizvod obrazuje kontaktnu masu.

Poznato je, da se procenat aktivatora, u odnosu na metalni deo katalizatora u cilju postizanja velikih dobiti mora održavati u izvesnim određenim, prilično uskim granicama; vidi »Brennstoffchemie«, knjiga 12, str. 225, 1931. U ovoj publikaciji se na primer kao optimalna sadržina torium oksida u kalcijem kobalt-torium-katalizatoru navodi 18% ThO_2 . Kako pri nižoj, tako i pri višoj sadržini znatno opada dobit a takode i trajajnost kontakta.

Sad je nađeno, da se do sada praktično neuspela sinteza pod povećanim pritiskom n. pr. od 1 do 20 atm. nadpritiska

i preko toga može izvoditi sa punim uspehom, ako se procenat katalizatora na aktivatorima snizi znatno ispod sadržine koja je optimalna za normalne prilike pritiska.

Na primer je kod sintetičnog izvođenja ugljovodonika iz ugljen oksida i vodonika pri pritisku od 10 atmosfera određen jedan katalizator, koji je sadržao samo 12% torium oksida ili u datom slučaju i samo 5% torium oksida, računato u odnosu na postojeći metalni kobalt. Sa ovim je kontaktom postignuta dobit od 130 grama tečnih produkata na svaki normalni kubni metar gasa za sintezu. Pri tome se pokazalo kao podesno, da se katalizator u odnosu na noseću materiju jako razblaži. Na primer je pomenuti kobalt-toriumoksid-katalizator po pronalasku samo 25 gr. kobalta na svaki litar zapremine nabacanog kontakta. Mogu biti upotrebljeni katalizatori sa višim ili nižim sadržinama kobalta i toriuma. Ali je po pronalasku neminovno potrebno, da se sa sadržinama kobalta odnosno toriuma ili bar jednoga od ovih ostane ispod granice, koja je potrebna za postizanje optimalnih dobiti pri sintezi pod normalnim pritiskom. Inače se kontakt veoma brzo, često već posle nekoliko časova zatruje.

Trajajnost katalizatora može kod postupka po pronalasku biti još dalje poboljšana time, što se sadržina kontaktne mase (katalizator plus noseće materije) u pogledu alkalnih ili zemnoalkalnih oksida, odnosno karbonata održava manjom no 1%, korisno manjom no 0,2%. U naročitim slučajevima može šta više biti korisno, da se upotrebe potpuno slobodni od alkalija ili čak i kiseli kontakti, n. pr. koji sadrže fosforne kiseline ili borne kiseline. Dalje može trajajnost kontakta biti produžena time, što se sadržina gvožđa u metalnom ili oksidnom obliku održava manjom od 3% u odnosu na ukupnu težinu kontakta, korisno manjom od 0,2%.

Ako se umesto torium oksida upotrebe drugi aktivatori, n. pr. oksidi ili karbonati urana, aluminijuma, magnezijuma, mangana, cirkonijuma, berilijuma, cera, titana, hroma ili cinka, to se sadržine katalizatora na ovim aktivatorima po pronalasku smanjuju na isti način. Uopšte važi pravilo, da sadržina takvih aktivatora treba da bude u toliko manja, u koliko je viši pritisak koji se upotrebljuje pri sintezi.

Često je korisno, da se radi sa veoma malim sadržinama aktivatora ili samo sa metalima koji su redukovani ispod temperature topljenja i koji deluju hidrišući. Kakav za sintezu pomoću pritiska podesni katalizator može biti dobiven i na taj na-

čin, što se metal, koji deluje kao vodonični akceptor kod izrade katalizatora ne potpuno redukuje. Može se dakle n. pr. na infuzornu zemlju taloženi oksid kobalta redukovati na taj način, što se samo 90 do 95% kobalta prevodi u metalni oblik. Svakako učinci takvih katalizatora se ne približuju gore pomenutim.

Po pronalasku mogu dalje biti upotrebljeni takvi katalizatori, koji ne dolaze u pitanje za sintezu pod normalnim pritiskom usled nedovoljne aktivnosti. Uostalom kod postupka po pronalasku važi pravilo, da se sastavljanje katalizatora za sintezu pod povećanim pritiskom tako bira, da ovde dospeva do upotrebe po svojoj aktivnosti slabiji katalizator, no kod sinteze pod normalnim pritiskom.

U mnogim se slučajevima preporučuje, da se kontakt složi iz više slojeva, u kojima katalizator ima različite sadržine aktivatora; n. pr. bira se najmanja sadržina aktivatora kod ulaza gasa i najveća kod izlaza gasa.

Dobit i trajašnost kontakta može biti povećana time, što se pri ulazu gasa održava niža temperatura no u ostalim delovima kontakta ili jednog dela ovoga, n. pr. pušta se da se temperatura od ulaska gasa povećava ravnomerno ili u skokovima.

Sa opisanim katalizatorima male aktivnosti se daje pod izvesnim uslovima postići i pomeranje udela benzina u dobivenim tečnim produktima u pravcu povećanja ovog udela, pri čemu se pod benzinskom podrazumevaju ona ugljovodonična jedinjenja, koja pri atmosferskom pritisku ključaju ispod 200° C. U istom pravcu deluje upotreba razblaženih početnih gasova, pri čemu se razređivanje vrši povećanjem inertnih sastojaka u gasu ili dodavanjem gasa iz kružnog toka ili dodavanjem reakcionih produkata sinteze ili dodavanjem vodene pare, ugljene kiseline ili tome slično. Ali može biti upotrebljen i jedino višak ugljen dioksida odnosno vodonika iznad teorijskog odnosa od 1 : 2. Takođe se pomoću podesnog podešavanja reakcione temperature i brzine, kojom se gas vodi kroz kontakt, odnosno promenom hlađenja, može odnos benzina prema ulju povećati. Sve ove mere, koje potpomažu obrazovanje benzina, vode ipak pri sintezi bez pritiska lka smanjenju ukupne dobiti u tečnim produktima u odnosu na normalni kubni metar provodenog gasa za sintezu. Ako se ipak upotrebe pritisci od preko 1,5 atmosfere, podesno od 10 do 100 atmosfera, to se poréd dovoljne trajašnosti kontakta jednovremeno postiže i povećanje ukupne dobiti tečnih proizvoda. Upo-

trebom pritiska može isto tako biti znatno povećan specifični provod gasa na jediničnu količinu kontakta po težini.

Kod upotrebe starijih katalizatora, koji počinju da popuštaju u svome dejstvu, može se pri radu pod pritiskom potpuno ili skoro potpuno postići početna dobit, ako se provod gasa sve više smanjuje sa smanjenjem dejstva katalizatora. Osim toga se može do izvesnog stepena izravnati popuštanje dejstva katalizatora pri čemu temperatura i/ili pritisak sve više povećava.

Ako se radi sa razređenim početnim gasom ili gasom iz kružnog toka pod pritiskom, to se takođe pruža mogućnost, da se dejstvuje nasuprot popuštanju dejstva kontakta povećanjem koncentrisanosti ugljen monoksida i/ili vodonika, pri čemu se n. pr. udeo gasa iz kružnog toka smanjuje kod ukupnog ulaznog gasa.

Primer 1. — 100 gr. tehničkog kobalt nitrata, koji je zagaden sa Ni, Fe, Cu, As ili tome slično, se zajedno sa 20 gr torium nitrata rastvara u vodi. U rastvor se dodaje mešanjem 150 gr. infuzorne zemlje. Uz snažno mešanje se tada preduzima obaranje metala sa rastvorom potaše. Talog se oceduje, pere vrelom vodom i redukuje pri 350° C sa vodonikom. Ova naročito sa Fe, Cu, i As delimično zatrovana kontaktna masa daje pri sintezi gasne mešavine, koja sadrži ugljen monoksid i vodonik u odnosu 1 : 2 gr. optimalnoj temperaturi od 230° C pod atmosferskim pritiskom 8 gr. ulja i 40 gr. benzina na svaki normalni kubni metar početnog gasa. Dodavanjem gasova za razređivanje, n. pr. azota, metana, vodene pare se smanjuje obrazovanje ulja i benzina, pri čemu uskoro potpuno iščezava obrazovanje ulja.

Ako se radi sa istim kontaktom i istim gasom pod pritiskom od 10 atm pri temperaturi od 200 do 220° C, to postaje 60 gr. benzina i 70 gr. ulja na svaki kubni metar početnog gasa. Ako se dodadu pomenuti gasovi za razređivanje, to se smanjuje obrazovanje ulja sve više sa dodavanom količinom gasa. Ukupna pak dobit ulja i benzina ostaje približno ista pri podesno odmerenom provodu gasa n. pr. 2 normalna kubna metra gasa i na čas po kgr. Co. Izmena postupka po pronalasku koja polazi od povećanja obrazovanja benzina, n. pr. primenom razređenih gasova, ima tu korist, da se trajašnost kontakta povećava za višestruki iznos, n. pr. tri meseca.

Smanjenje aktivnosti katalizatora po pronalasku se dalje postiže time, što se spravlja katalizator, koji sadrži srazmerno

samo male količine dejstvujuce metalne supstance. N. pr. po pronalasku se, kad treba da se radi pod pritiskom od 3 ata, upotrebljuje katalizator sa sadržinom metala od 20 do 50 gr po litru zapremine nabacaja. Za pritiske od n. pr. 10 ata je podesan katalizator sa 5 do 25 gr aktivne metalne supstance po litru zapremine nabacaja. Ako se radi sa kakvim pritiskom od 100 ata, to se menjaju ovi brojevi na 0,5 do 10 gr.

Korisno se sadržina aktivne supstance katalizatora prilagodava ne samo pritisku pod kojim se vrši sinteza, već se uzima u obzir i sastav gasa koji treba da se tretira. Ako gas sadrži velike količine ugljen oksida i vodonik, to se upotrebljuje kakav siromašan katalizator, dok se kod gasova sa malom sadržinom ugljen oksida i vodonika mogu upotrebiti katalizatori u okviru oblasti pronalaska.

Postupak po pronalasku je takode primenljiv kod načina rada u više stupnjeva, kako ako se u svima stupnjima održavaju isti pritisci tako i kad se u pojedinim stupnjima održavaju različiti pritisci. Kod istog pritiska u svima stupnjima se podese u kasnije uključenom stupnju upotrebljuje malo bogatiji katalizator. N. pr., aktivnost katalizatora u pojedinim stupnjima se odmera tako, da se ona stupanjski povećava skoro u istoj meri kao sadržina ugljen oksida i vodonika u radnom gasu. Na isti način može postupak po pronalasku izvoditi, ako je pritisak u sledećim uključenim stupnjima viši no u prvom. Ali je u ovom slučaju takode često podese, da se u svima stupnjima upotrebe katalizatori sa približno jednakom aktivnošću. Ako se pred stupnjem koji radi sa nadpritiskom uključujući kakav stupanj koji radi pri atmosferskom pritisku, to se naravno u ovom stupnju može raditi kao što je do sada radeno.

Pronalazak se može takode izmeniti i na taj način, što bi se umesto svežih katalizatora sa po pronalasku niskom sadržinom metala, upotrebili upotrebom u njihovom dejstvu oštećeni katalizatori sa višom sadržinom aktivnih metala, koji bi pri sintezi pri atmosferskom pritisku još dali približno iste količine proizvoda sinteze kao i prvi. Takode mogu biti upotrebljeni i namerno u njihovom dejstvu oštećeni ili na drugi način izvedeni katalizatori sa slično malom aktivnošću, koji su za sintezu pod atmosferskim pritiskom malo podese i neekonomni. Naime se na iznenadujući način pokazuje, da ovi katalizatori pri sintezi pod pritiskom dolaze do pune i često još i do veće sposobnosti za učinak.

Dok se na primer kakav katalizator

može tada smatrati kao nepodesan i više neupotrebljiv za sintezu pod atmosferskim pritiskom, kad on daje manje od 70 do 80 gr tečnih proizvoda na normalni kubni metar tehničkog gasa, radnog gasa sa približno 80—90% CO+H₂, takvi su katalizatori kod sinteze pod višim pritiskom izvrsni za rad. Na primer katalizator koji pri atmosferskom pritisku daje 70 gr, daje pri pritisku od 2 ata 85 gr tečnih proizvoda. Dobiti od 70 gr i manje pod atmosferskim pritiskom i optimalnim uslovima daju prethodno opisani sveži katalizatori sa malom sadržinom aktivnog metala, ako oni treba da dođu u obzir za postupak po pronalasku. Ako se povećava pritisak, to mogu na primer biti naročito korisno upotrebljeni katalizatori, koji pri atmosferskom pritisku i optimalnim uslovima daju 40 gr i manje. Pri 10 atmosfera se na primer tada dobiti opet povećava na preko 80 gr pri dobroj trajajnosti katalizatora.

Ako se uključuje više katalizatora jedan za drugim, to mogu na mestima, kroz koja reakcioni gas prolazi najposle, biti upotrebljeni katalizatori sa tako velikim dejstvom, da bi u slučaju upotrebe kod poznatih postupaka bili u veoma kratkom vremenu iscrpljeni. Na primer mogu u kasnije uključenim poslednjim slojevima ili pećima biti upotrebljeni katalizatori sa sadržinama od 80 gr i više na litar zapremine nabacaja aktivne metalne supstance ili i takvi, koji se kao tako zvani legurno skeletni katalizatori potpuno sastoje iz metala (vidi časopis »Brennstoffchemie«, knjiga 15, 1934, str. 84 i dalje).

Menjanje aktivnosti katalizatora u pojedinim slojevima ili kontaktnim stupnjima može korisno najzad biti tako preduzimano, da se u svakom sloju ili stupnju pretvaraju jednake količine po težini reagujućih sastojaka gasa u odnosu na jedinicu zapremine kontaktne mase.

Umesto smanjenja aktivnosti katalizatora ili pored ove mere se do reakcije doprevajući gas za sintezu razređuje, t. j. sadržina inertnih sastojaka u njemu se preko uobičajene mere povećava na 20 i više procenata. Već su činjeni pokušaji sa razređenim gasovima za sintezu, koji su u odnosu na 100%-nu mešavinu ugljen oksida i vodonika pokazivali stepene razređenosti od 20 i 40% dodavanjem azota, metana i ugljene kiseline (vidi »Journal of the Soc. of Chemical Industry Japan«, sveska 37, 11, str. 704/716 B). Kod ovih oglada postignute dobiti tečnih produkata u kubnim santimetrima na kubni metar gasa za sintezu nisu dostizale dobiti visokoprocenatnog gasa za sintezu sa uobičajenim odnosom od CO: H₂ kao 1:2. Naprotiv je utvrđeno, da jako

razređeni gasovi u znatnoj meri štetno utiču na sintezu benzina, i da sa povećavajućom se razblaženošću početnog gasa obrazovani sintetični benzini postaju postupno isparljiviji i lakši (vidi gornje mesto iz literature str. 711 B).

Sad je nađeno, da se do istih i čak i boljih rezultata u pretvaranju ugljen oksida i vodonika u tečne ugljovodonike doprinosi pomoću poznatih katalizatora za sintezu benzina po Fischer-Tropsch-u, ako se sadržina inertnih gasnih sastojaka u gasu za sintezu poveća preko do sada uobičajene mere, na primer preko 20%, i ako se jednovremeno sinteza izvodi pri pritisku višem od atmosferskog pritiska (preko dve atmosfere) i pri temperaturama, koje su niže no temperature koje su potrebne za isključivo obrazovanje metana. Pri tome se razređenost početnog gasa bira u toliko većom, u koliko je viši upotrebljeni pritisak ili obratno se pri visokoj razređenosti upotrebljuje visoki pritisak.

Razređeni gas za sintezu može na veoma jednostavan način biti po pronalasku izveden i time, što se najpre na poznat način polazi od kakvog normalnog tehničkog gasa za sintezu sa približno 12% inertnih gasnih sastojaka i ovaj se pod atmosferskim pritiskom dovodi do pretvaranja sa poznatim katalizatorima za sintezu benzina po Fischer-Tropsch-u, kao što su ovi na primer opisani u časopisu »Brennstoffchemie«, 1932, sveska 4, str. 61 i dalje. Pri tome dobijajući se konačni gas se po izdvajanju jednog dela ili svih reakcionih produkata u time razređenom obliku, u odnosu na sadržinu ugljen oksida i vodonika u njemu, po pronalasku sada komprimuje i pretvara u kakvoj drugoj kontaktnoj peći, u datom slučaju u više stupnjeva, pod povećanim pritiskom sa istim poznatim katalizatorima (na primer 33% CO, 6% ThO₂ i 61% infuzorne zemlje).

Kao razređeni početni gas može korisno biti upotrebljen i konačni gas koji se dobija kod sinteze metanola, pošto ovaj konačni gas sadrži ugljen oksid, vodonik, ugljenu kiselinu, metan i azot, i već se nalazi pod visokim pritiskom od sinteze metanola (preko 100 atmosfera). Po pronalasku se dakle na poznatu sintezu metanola, koja se vrši pri temperaturi od preko 250° C i pritiscima od preko 100—200 atmosfera, priključuje sinteza benzina pod pritiskom i pri temperaturama ispod 300°, korisno između 180 i 260°.

Na primer može se pritisak od 200 atmosfera koji se ima kod preostalog gasa iz sinteze metanola, koji sadrži približno 15—25% CO, 10—20% H₂ i 20—30% CH₄ (ostatak je ugljena kiselina i azot)

zmanjiti do na radni pritisak, koji je potreban za sintezu benzina, od n. pr. 20 atmosfera, u kakvom kompresoru uz vršenje rada i u datom slučaju uz dobijanje hladnoće. Hladan gas može tada uz iskorišćenje reakcione toplote od sinteze metanola biti doveden na temperaturu, koja je pogodna za drugi stupanj postupka po pronalasku, naime za sintezu benzina i po tome biti upućen u kontaktnu peć za katalitičko pretvaranje u parafinske i olefinske ugljovodonike. Pri izlasku iz ove peći se svi ili jedan deo reakcionih produkata, poredno i ugljena kiselina izuzimaju, da bi se parcijalni pritisak još nepretvorenog ugljen oksida i vodonika povećao. Ovaj gas može sada u kružnom tako biti voden nazad u kontaktnu peć zajedno sa svežim gasom, ili se on za sebe u jednom drugom kontaktnom stupnju još jednom izlaže istoj sintezi.

Kao sredstva za razređivanje dolaze dalje u obzir većina tehničkih gorljivih ili inertnih gasova i para.

Naročite se koristi dobijaju pri upotrebi takvih gasova za dodavanje ili para, koji se mogu lako ukloniti, pomoću poznatih tehničkih sredstava, iz konačnih gasova, koji dakle docnije uključena postrojenja za izdvajanje reakcionih produkata ne opterećuju nepotrebno. Takve su materije n. pr. CO₂, H₂O, alkoholi, viši ugljovodonici, i t. d. Dalje je korisno, da se kao sredstva za razređivanje upotrebe takve materije, koje se pri reakciji javljaju kao manje željeni sporedni produkti sinteze (n. pr. CH₄, CO₂ i dr.). Na ovaj se način može uvek prema odnosu mešavine ne samo poboljšati izvodljivost sinteze pod pritiskom, nego i preduzeti upravljanje reakcijom do izvesnog stepena. Ako se gasu za sintezu dodaju viši ugljovodonici, na primer benzinske pare, to se može postići pomeranje reakcije u smislu povećanog obrazovanja ulja odnosno parafina; isto važi za dodavanje gazolinskih para. Osim toga se dodatkom benzinskih para ka gasu za sintezu povećava trajajnost katalizatora, jer se u izvesnoj meri vrši automatsko ekstrahovanje materija sa visokom tačkom ključanja koje štete aktivitet kontakta.

Postupak po pronalasku se može naročito korisno upotrebiti za slučaj, da se misli na dalju upotrebu gasova za sintezu, oslobođenih od reakcionih produkata, eventualno kao svetlećeg gasa ili kao početnog gasa za ponovno spravljanje gasova za sintezu. Tada mogu gasni sastojci, koji nedostaju ili se nalaze u nedovoljnoj meri u konačnom gasu, biti već pre ulaska gasova za sintezu u kontaktnu peć ovoj dodavani kao sredstvo za razređivanje. Tako

se ovom merom postižu dva efekta, i to poboljšanje reakcionog položaja u kontaktnoj peći i spravljanje konačnog gasa, koji se može upotrebiti za druge korisne ciljeve.

Potpuno opšte se pokazalo, da u interesu pravilne reakcije željena sadržina dodanih gasova odnosno para sme biti u toliko viša, u koliko je viši pritisak, koji dospeva do upotrebe pri reakciji. Iznenađujući povoljan efekat razredjenih gasova odnosno para kod izvođenja sinteze pod pritiskom nije se mogao nikako predvideti; jer se kod izvođenja sinteze pod normalnim pritiskom teži, da se koncentrisanost stvarnog gasa za sintezu održava što je moguće višom. Ako se radi pri normalnom pritisku sa razredjenim gasovima, to se dobija, kao što je to u literaturi višestruko opisano, znatno manja dobit tečnih produkata.

Postupak po pronalasku se može upotrebiti i u priključku na postojeća postrojenja, koja rade sa normalnim pritiskom na taj način, što se konačni gasovi kakvog normalnog stupnja za sintezu, koji su po izuzimanju reakcionih produkata osiromašeni u odnosu na sadržinu nepretvorenih gasova za sintezu, komprimuju i izlažu sintezi pomoću pritiska. Ovim se postiže mnogo bolja ukupna dobit, no ako se na sadašnji način razredjeni konačni gasovi po izdvajanju reakcionih produkata provode kroz drugu kontaktnu peć pri atmosferskom pritisku.

Osim upotrebom navedenih sredstava može misao po pronalasku biti ostvarena i na taj način, što se reakcioni konačni gas po delimičnom ili po potpunom izdvajanju reakcionih produkata u kružnom toku vraća nazad uz odvajanje svagdašnjeg viška. Dodavanje svežeg gasa ka gasu iz kružnog toka ne mora neminovno pre ulaska u kontaktnu peć da se vrši, čak je sa naročitom korišću moguće, da se dodavanje svežeg gasa preduzima eventualno u sredini reakcione zone ili stupanjski preko više reakcionih zona. Ovim se postiže ravnomernija raspodela reakcije na celu kontaktnu peć, dok se inače glavna reakcija koncentriše na strani ulaska gasa, pri čemu se opet javlja opasnost pregrevanja sa pojačanim obrzovanjem neželjenih sporednih produkata.

Primer 2. — Kao početni gas za sintezu je bio upotrebljen sledeći gas sledećeg sastava: 20% N_2 , 7% CO_2 , 10% CH_4 , 21% CO i 42% H_2 . Po prevodenju ovoga gasa za sintezu preko kakvog kontakta, koji se sastoji iz 33% Co , 6% ThO_2 i 61% infuzorne zemlje pri $190^\circ C$ i brzini gasa od 1,6 N ltr na svaki gr Co u kontaktnoj

masi i na čas, postignuta je dobit benzina, ulja i parafina, t. j. tečnih produkata od 68 gr na svaki normalni kubni metar početnog gasa, u koliko se radilo pod atmosferskim pritiskom (normalni pritisak). Ako se pretvaranje izvodi u istoj kontaktnoj peći po pronalasku pri 12 atmosfera, to se postiže dobit tečnih ugljovodonika od 88 gr na svaki normalni kubni metar, ako se temperatura odgovarajući višem pritisku održava nižom ($180^\circ C$ umesto $190^\circ C$). Ako se isti početni gas pri pritisku od 60 atmosfera i temperaturi od $174^\circ C$ katalitički pretvara sa istim kontaktom, to se povećava dobit pomenutih tečnih ugljovodonika na 96 gr na svaki normalni kubni metar.

Dalja se korist pronalaska sastoji u tome, što povećanje pritiska u toku katalize veoma olakšava izdvajanje važnih reakcionih proizvoda. Isto se tako izvodi znatno povoljnije izdvajanje drugih materija iz konačnih gasova stupnjeva sinteze, koji rade sa normalnim ili višim pritiskom, kao i iz preostalih gasova, koji zaostaju posle poslednjeg stupnja sinteze, u slučaju da ovo treba da se izvodi. Tako može na pr. upotrebom kakvog povećanog pritiska iza prvog stupnja, odnosno prvog dela katalize sve ulje i jedan veliki deo benzina, pri dovoljno jako povećanom pritisku čak i sav benzin i sav gazolin biti izdvojen i ispiranje ugljene kiseline može na veoma jednostavan način da se izvodi vodom pod pritiskom. Isto tako jednostavan način rada je moguć i za konačne gasove iz svakog sledećeg stupnja. Po sebi se razume da se može umesto izdvajanja reakcionih proizvoda samo upotrebom pritiska može raditi i kombinovano eventualno primenom pritiska i hladnoće, u datom slučaju u više stupnjeva, ili uz upotrebu apsorpcionih ili adsorpcionih postrojenja, pri čemu se svako od ovih postrojenja može upotrebiti za sebe ili kombinovano po dva, više ovih ili svih zajedno. Može se takođe pritisak između oba dela ili pojedinih stupnjeva s obzirom na naročito olakšano izdvajanje reakcionih proizvoda primenjivati većim i pre ulaska u sledeći deo ili sledeći reakcioni stupanj preduzeti smanjenje pritiska, pri čemu se podesno tada na poznat način izvodi povratno dobijanje energije, koja se oslobada pri smanjenju pritiska u cilju smanjenja potrebe za snagom kod kompresora.

Pritisak u delu katalize pod pritiskom može biti različito biran. Podesno je, da se pritisak bira tako veliki, da parcijalni pritisak, koj se ima u gasnim sastojcima (ugljen oksid i vodonik) koji u ovim stupnima dospevaju do reakcije, odgovara bar

parcijalnom pritisku u početnom gasu kod sinteze pri atmosferskom pritisku. Ako n. pr. konačni gas prvog stupnja koji radi približno pri jednoj atmosferi sadrži još 30% (CO+H₂) pri 90% (CO+H₂) u početnom gasu, to se po pronalasku radi u sledećem stupnju sa n. pr. bar 3 atmosfere. Ako je predviđen još jedan treći stupanj, to se u ovome po pronalasku pri sadržini od na primer 20% (CO+H₂) održava pritisak od preko 4½ atmosfere, n. pr. 5—6 atmosfera.

Reakcione temperature u stupnju odnosno u stupnjima dela katalize pod pritiskom mogu biti izabrane jednake onima, koje su uobičajene za sintezu pod atmosferskim pritiskom. Ali se mogu upotrebiti i niže ili više temperature. Ovo na primer zavisi od stanja kontaktne mase i od veličine pritiska.

Uopšte će se pri svežoj kontaktnoj masi i pri višem pritisku raditi sa nižom temperaturom, a pri nižem pritisku ili starijoj kontaktnoj masi je podesna viša reakciona temperatura. Postupak po pronalasku može biti upotrebljen i kod takvih načina rada, kod kojih se u jednom ili više stupnjeva održava kružni tok gasa.

Primer 3. — Ako se preko istog u primeru 2 opisanog katalizatora pri atmosferskom pritisku vodi gas za sintezu čiji je sastav 4% N₂, 2% CO₂, 4% CH₄, 30% CO i 60% H₂ (tako zvani sveži gas), i ako se ovaj normalni gas za sintezu razredi pomoću konačnih gasova, koji se dobijaju pri ovoj sintezi bez pritiska, povratnim vodenjem u kružni tok, to se dobija razređeni gas za sintezu po pronalasku od približno 10% N₂, 6% CO₂, 17% CH₄ + homoloji, 22% CO i 45% H₂. Ako se provodenje gasa opet održava na 1 N ltr na svaki gram kobalta na čas, u odnosu na sveži gas, to se pri atmosferskom pritisku i 190° C dobija 95 gr tečnih ugljovodonika, na svaki normalni kubni metar svežeg gasa, a pri pritisku od 12 atmosfere i 180° C 121 gr i pri 60 atmosfera i 174° C, čak 138 gr po normalnom kubnom metru svežeg gasa. Ako se najzad pritisak poveća na 200 atmosfere, to se preporučuje, da se sa razređivanjem gasa pri ulasku u kontaktnu peć ide još dalje, n. pr. jačim kružnim vodenjem konačnog gasa, tako, da se dobija približno sledeći sastav: 20% N₂, 13% CO₂, 42% CH₄, 8% CO₂ i 17% H₂. Sa ovim razređenim gasom se tada pri 170° C i istim uslovima katalizatora dobija 148 gr tečnih ugljovodonika na svaki normalni kubni metar svežeg gasa.

Ako se kao što je u uvodu pomenuto, razređivanje gasa za sintezu postiže time, da se normalni gas za sintezu (sa 10% in-

ertnog gasa) najpre pomoću poznatih katalizatora podvrgne benzinskoj sintezi bez pritiska, to može dalje tretiranje ovoga konačnog gasa u jednom drugom kontaktnom stupnju po pronalasku biti pod povećanim pritiskom menjano na veoma različite načine. Može se kako deo bez pritiska tako i deo pod pritiskom sinteze deliti u više stupnjeva, i moguće je izdvajanje proizvoda katalize u i/ili na kraju svakog dela. Može se i tako raditi, da tek u delu pod pritiskom, ili posle ovoga bude vršeno potpuno ili delimično izdvajanje obrazovanih reakcionih produkata.

Dalja znatna korist postupka po pronalasku sastoji se u tome, što se po prilici rasterećenjem pritiska pojedinih elemenata u kontaktnoj peći dela pod pritiskom može postići regenerisanje kontaktne mase. Ovo se vrši n. pr. tako, da se pojedini elementi peći dela pod pritiskom sinteze u cilju regenerisanja kontaktne mase povremeno pogone sa istim gasom, no ipak sa znatno manjim pritiskom, koji se može sniziti na atmosferski pritisak i niže. Na ovaj se način postiže izvrsno regeneraciono dejstvo. Ovo može biti pojačano još i time, što se za vreme tretiranja pomoću gasa sa smanjenim pritiskom ovaj vodi suprotno normalnom reakcionom pravcu kroz kontakt.

Poznato je da se za regenerisanje iscrpljenih kontaktnih masa preuzima tretiranje vodenom parom. Ova se mera može kod postupka po pronalasku takode upotrebiti, n. pr. na taj način, što se za duže ili kraće vreme u jednom stupnju ili jednom delu stupnja sinteze reakcionom ili regeneracionom gasu dodaje vodena para, vodonik ili tome slično, ili što se ova gasovita sredstva sama za sebe upotrebljuju za parenje. Ovo se parenje može kod postupka po pronalasku n. pr. kod kontaktne peći izvoditi u delu pod pritiskom ili bez pritiska odnosno u vakuumu. U mnogim slučajevima se u svima stupnjima postiže najbolji efekat pri parenju sa što je moguće nižim pritiskom ili pod- pritiskom. Podesno se pri tome upotrebljuje vodena para u pregrejanom stanju i radi se po mogućnosti u protivnom strujanju ili poprečnom strujanju u odnosu prema normalnom pravcu reakcionog gasa.

Da bi se kod napred opisanog katalitičkog pretvaranja gasova, koji sadrže ugljen oksid i vodonik dobijajući se konačni gas, koji još sadrži ugljen oksid i vodonik, korisno iskoristio, podesno se ovaj konačni gas još jednom u kakvoj kontaktnoj peći izlaže istom katalitičkom pretvaranju. Konačni gas sadrži prosečno još približno 10% ugljen oksida i 20% vodo-

nika, pošto je u višestrukom kružnom toku prošao kroz jednu ili više kontaktnih peći. Ako se ovaj gas, koji predstavlja 30% ni gas za sintezu, vodi u jednu drugu kontaktnu peć koja radi bez kružnog toka, to se po kubnom metru konačnog gasa može dobiti još 30—40 gr viših ugljovodonika. Ako bi se i u ovoj drugoj peći radilo sa kružnim tokom, to bi se u najboljem slučaju dobilo još 20 gr produkata, potpuno nezavisno od toga što je skuplji način rada jednog kružnog toka. S obzirom na malu sadržinu za sintezu konačnog gasa prvog stupnja se u drugom stupnju radi podesno sa dužim vremenom bavljenja, većom temperaturom, većom kontaktnom aktivnošću (n. pr. sa koncentrisanijim kontaktom ili sa novim kontaktom) ili i pomoću dalje povećanog pritiska, pri čemu se svaka od ovih mera za sebe ili sve zajedno mogu upotrebiti.

Odnos ugljen oksida prema vodoniku u gasovima, koji se dovode u prvu u kružnom toku radeću grupu peći, može se održavati na 1 : 2. Ali se korisno može izabrati i kakav gas koji je bogatiji ugljen oksidom, čime se dolazi do produkata, koji su otporniji na lupanje. Naravno tada odvođeni gasovi prve kontaktne grupe sadrže takode gas koji je bogatiji ugljen oksidom. Pošto je ovaj gas i suviše siromašan vodonikom za dalje pretvaranje, to će biti podesno da se ovaj pre ulaska u drugu grupu kontaktnih peći koje ne rade sa kružnim tokom, eventualno koriguje dodavanjem vodonika.

Umesto uključivanja jedno za drugim zasebnih sistema kontaktnih peći, može se i sa jednom jedinom kontaktnom peći vodenje u kružnom toku ograničiti na jedan deo dužine peći i ostavlja se samo drugi deo peći nedarnut kružnim tokom.

Patentni zahtevi:

Postupak za katalitičko pretvaranje gasova, koji sadrže ili izdvajaju okside ugljenika sa vodonikom ili vodonik, u višestruke ugljovodonike pri temperaturama, koje se nalaze ispod temperatura za isključivo obrazovanje metana, naznačen time, što se sinteza izvodi pod višim pritiscima od 2 atm. i što se usled upotrebe kakvog višeg pritiska nasuprot uslovljenom jačem toku reakcije deluje upotrebom odgovarajućih blažijih reakcionih uslova, time, što se upotrebljuju tako razređeni gas za sintezu i odnosno ili toliko razređeni kontakti, koji sadrže tako male količine aktivatora, i odnosno ili se radi sa tako velikim brzinama strujanja i odnosno ili tako niskim temperaturama, da bi se pri spro-

vodenju sinteze, pod normalnim pritiskom i pod inače jednakim reakcionim uslovima dobile samo dobiti, koje bi se nalazile znatno ispod postiživih maksimalnih dobiti a prvenstveno ispod 100 gr tečnih ili čvrstih ugljovodonika na svaki normalni kubni metar gasa za sintezu, računato u odnosu na gas, koji sadrži 100% ni ugljen oksid i vodonik.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što je sadržina aktivatora i katalizatora u toliko manja, u koliko se bira viši pritisak, pod kojim se preduzima katalitičko pretvaranje gasa za sintezu.

3) Postupak po zahtevu 1 do 2, naznačen time, što je sadržina aktivatora u kontaktu različito velika, korisno tako, da ona na mestu, koje se nalazi najbliže ulasku gasa, bude najniža a u pravcu ka izlasku gasa da se stalno ili stupanjski povećava.

4) Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se upotrebljuju takve kontaktne mase, koje pod poznatim najpovoljnijim uslovima za sintezu benzina pri atmosferskom pritisku i pri provodenju gasa od jednog normalnog litra na svaki gram aktivnog metala i na čas, daju manju dobit no 100 grama tečnih ugljovodonika na normalni kubni metar gasa za sintezu (računato na $\text{CO} + 2\text{H}_2$).

5) Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što katalizator sadrži manje no 50 gr aktivnog metala računato na litar nabacane kontaktne mase, korisno 0,5—40 grama na svaki litar.

6) Postupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se kod višestupanjskog načina rada u docnije uključenim kontaktnim stupnjima upotrebljuju aktivniji katalizatori no u prethodno uključenim kontaktnim stupnjima, pri čemu se aktivnost katalizatora podesno povećava u toj meri, u kojoj opada sadržina ugljen oksida i vodonika u reakcionim gasovima.

7) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 6, naznačen time, što se u svakom kontaktnom stupnju pretvaraju iste količine po težini reagujućih gasnih sastojaka u odnosu na prostornu jedinicu katalizatora.

8) Varijanta postupka po zahtevu 6, naznačena time, što se pritisak u kasnije uključenom kontaktnom stupnju povećava i jednovremeno katalizator dobija isto dejstvo kao katalizator iz prethodno uključenog stupnja.

9) Postupak po zahtevu 1 do 8, naznačen time, što se temperature u kontaktnoj masi povećavaju u pravcu od mesta ulaza gasa ka mestu izlaska gasa.

10) Postupak po zahtevu 1 do 9, naznačen time, što se sve većim trajanjem rada povećava temperatura ili pritisak od-

nosno se snižava provođenje gasa ili se obe ove mere međusobno kombinuju.

11) Postupak po zahtevu 1 do 10, naznačen time, što se sastav gasa za sintezu tako menja, da se u njemu osim njegove sadržine ugljenoksida i vodonika sadrže gasovi, koji deluju razređujući u većoj količini no što je to do sada bilo uobičajeno, na primer preko 20% inertnih gasnih sastojaka (CO_2 , N_2 , CH_4), pri čemu se podesno razrednost bira u toliko većom, u koliko je viši pritisak koji dospeva do upotrebe.

12) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 11, naznačen time, što se kao razređeni gas za sintezu upotrebljuje konačni gas, koji se pri sintezi ugljovodoničnih jedinjenja, koja sadrže kiseonika (sinteza metanola) dobija pri temperaturama od preko 250°C i pritiscima od preko 100 atmosferi.

13) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 11, naznačen time, što se kao razređeni gas za sintezu upotrebljuje kakav konačni gas, koji se dobija pri sintezi ugljovodoničnog gasa pod atmosferskim ili malo od ovoga različitim pritiskom (sinteza benzina), podesno po izdvajanju jednoga dela ili svih reakcionih produkata.

14) Postupak po zahtevu 12 do 13, naznačen time, što se konačni gas kao početni gas za sintezu benzina tako visoko komprimuje, da parcijalni pritisak reagujućih gasnih sastojaka (ugljen monoksid i vodonik) približno dostiže parcijalni pritisak istih gasnih sastojaka u početnom gasu prethodne sinteze ili ovaj i prevazilazi.

15) Postupak po zahtevu 12 i 13, naznačen time, što se pritisak, na koji se konačni gas kao početni gas ugljovodonične sinteze dovodi u kakvoj drugoj kontaktnoj peći nalazi između dve i trideset atmosfera i raspoređuje se na više stupnjeva pod pritiskom, korisno na dva stupnja pod pritiskom, od kojih prvi radi pri tri atmosfere a drugi pri 20 atmosfera.

16) Postupak po zahtevu 13 do 15, naznačen time, što se izdvajanje jednoga dela ili svih reakcionih produkata iz konačnog gasa ugljovodonične sinteze, koja je sprovedena pod atmosferskim pritiskom vrši pod povećanim pritiskom, na primer pod pritiskom kasnije uključenog stupnja pod pritiskom.

17) Postupak po zahtevu 13 do 16, naznačen time, što se iz konačnog gasa ugljovodonične sinteze pod atmosferskim pritiskom izdvajaju samo oni reakcioni proizvodi, koji se mogu izdvajati jednostavnim hladenjem, dok se ostali reakcioni produkti izdvajaju tek po prolasku konačnog ga-

sa kroz deo pod pritiskom za ugljovodoničnu sintezu.

18) Postupak po zahtevu 13 do 15, naznačen time, što se odvajanje gasovite materije kao ugljen dioksida vrši pri pritisku u delu pod pritiskom za ugljovodoničnu sintezu ili pod višim pritiskom.

19) Postupak po zahtevu 14 do 18, naznačen time, što se temperature u delu pod pritiskom za sintezu održavaju nižim no u delu, koji radi pod atmosferskim pritiskom i kod više stupnjeva pod pritiskom se u najvišem stupnju pod pritiskom održava niža temperatura no u nižem stupnju pod pritiskom.

20) Oblik izvođenja postupka po zahtevu 11, naznačen time, što se razređivanje početnog gasa ugljovodonične sinteze pod pritiskom vrši na taj način, što se po izdvajanju u njemu obrazovanih reakcionih produkata dobiveni konačni gas stalno vraća u kružnom toku u početni gas, pri čemu se iz kružnog toka stalno oduzima struja konačnog gasa, koja odgovara kontrakciji reakcionih gasova.

21) Postupak po zahtevu 20, naznačen time, što se početni gas za sintezu pod pritiskom iza ulaznog mesta u kružnom toku vodenog gasa upućuje preko kontakta u jednakim ili različitim delimičnim količinama u kontaktnu peć na jednom jedinom mestu ili na različitim mestima.

22) Postupak po zahtevu 11, naznačen time, što se u cilju razređivanja početnog gasa za sintezu pod pritiskom ovome dodaju takvi gasovi odnosno pare, koji se kod ugljovodonične sinteze javljaju kao reakcioni produkti, n. pr. benzinske pare ili takvi gasovi koji omogućuju lako iskorišćenje konačnog gasa, na primer CH_4 i viši ugljovodonični i/ili takvi gasovi, koji se lako daju ponovo pomoću poznatih tehničkih sredstava ukloniti iz konačnih gasova, na primer ugljena kiselina, vodena para i alkohol.

23) Postupak po zahtevu 1 do 22, naznačen time, što se reakciona temperatura u kontaktnoj peći i u okolini kontakta vladajućeg sastava gasa za sintezu u odnosu na njegovu sadržinu ugljen oksida i vodonika tako prilagodava, da se temperatura održava niskom na mestima, na kojima dospeva do pretvaranja gas za sintezu, koji ima srazmerno visoki procenat ugljen oksida i vodonika.

24) Postupak po zahtevu 22, naznačen time, što se kod uredaja jedne ili više kontaktnih peći sa vodenjem konačnih gasova u kružnom toku reakcionom gasu priključuje jedna ili više kontaktnih peći bez vodenja konačnih gasova u kružnom toku.

25) Postupak po zahtevu 24, nazna-

čen time, što se vreme bavljenja gasova u grupi peći bez kružnog toka konačnih gasova održava većim no u predključenim grupama sa kružnim tokom konačnih gasova.

26) Postupak po zahtevu 24 i 25, naznačen time, što se u konačnom stupnju upotrebljuje kontakt sa naročito visoko aktivnom masom.

27) Postupak po zahtevu 24 do 26, naznačen time, što se pritisak i temperatura ili oboje u konačnom stupnju održavaju višim no u prethodnim stupnjima.

28) Postupak po zahtevu 24 do 27, naznačen time, što se u kontaktnim pećima koje rade sa vodenjem u kružnom toku upotrebljuje gasna mešavina, koja sadrži više no jednu zapreminu ugljeničnih oksida na dve zapremine vodonika, i što se zatim sastav konačnih gasova pre ili pri ulazu u

grupe peći koje rade bez kružnog toka koriguje u odnosu na njihovu sadržinu vodonika.

29) Postupak po zahtevu 1 do 28, naznačen time, što se regenerisanje kontaktnih masa sa konačnim gasom prvog ili jednog od sledećih kontaktnih stupnjeva po izdvajanju reakcionih proizvoda vrši pod atmosferskim pritiskom ili smanjenim pritiskom korisno u kakvom tehničkom visokom vakuumu, u datom slučaju u prisustvu vodonika.

30) Postupak po zahtevu 1 do 29, naznačen time, što se regenerisanje kontaktnih masa vrši regenerišućim sredstvima, kao reakcionim gasom, vodenom parom, vodonikom ili tome slično i mešavinom ovih materija koje se za vreme katalize vode u suprotnom pravcu prema struji gasa za sintezu.