

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 FEBRUARA 1939.

## PATENTNI SPIS BR. 14651

Gewerkschaft Auguste, Oberhausen, Nemačka.

Postupak za obradu jedinjenja, koja sadrže ugljenik.

Prijava od 20 aprila 1936.

Važi od 1 septembra 1938.

Ugljenik i jedinjenja, koja sadrže ugljenik, kao ugljenovodonici, njihovi derivati, ugljenmonoksid, ugljenik, ugljen svake starosti i sl. već su oplemenjavani pomoću krakovanja ili hidriranja. U tu svrhu podrgavane su ove ishodne materije ili uticaju više temperature — pri procesu krakovanja — ili dejstvu vodonika, pri hidriranju.

Sada je pronađeno, da se pomoću obrade ugljenika i/ ili jedinjenja koja sadrže ugljenik sa metanom, pod visokim pritiskom, mogu spravljati ugljenovodonici putem reakcija novih vrsta. Pomoću ovih novih reakcija i metana mogu se prevesti ne samo visokomolekularna jedinjenja u niskomolekularne ugljenovodonike, a da se pri tome ne stvaraju kao kod dasadanjih postupaka neželjeni proizvodi raspadanja, šta više pomoću ovog novog postupka uspeva izgrađivanje visokomolekularnih ugljenovodonika, iz niskomolekularnih ishodnih materija.

Predležeci pronalazak počiva na otkriću, da dipolno slobodni molekuli pod dejstvom visokog pritiska, t.j. pri presovanju elektronskih omota postaju sposobni za polarizovanje, tako da molekul metana, kod dovoljno visokog pritiska, protiv očekivanja neće više biti indiferentno jedinjenje, već jedinjenje vrlo sposobno za reakciju. Nov postupak se u principu sastoji u tome, što se metan ili mešavina gasa sa sadržinom metana pušta da dejstvuje na ugljenična jedinjenja, pod pritiskom, koji je dovoljan za polarizovanje metana, prisutnog u reakcionoj mešavini. Po pravilu primenjuje se pritisak iznad 500 atmosfera. Ako se pak u metanu ili u mešavini gasa sa sa-

držinom metana nalaze više od 20 volumprocenta etilena i/ ili acetilena, onda će biti po pravilu dovoljan pritisak između 250 i 500 atm. Pod dejstvom ovog visokog pritiska sprečava metan ne samo cepanje  $\text{CH}_4$  iz jedinjenja, koja su u obradi, koje inače nastupa, nego čak i preko toga vrši nagomilavanje metana na polazne materije ili na produkte cepanja polaznih materija, pri čemu istovremeno može nastati kondenzacija. To se nagomilavanje može vršiti i uz cepanje ugljeničnog lanca.

Nasuprot poznatim postupcima reakciono temperatura prema pronalasku ne mora da premašuje  $390^\circ \text{C}$ . Kod ove niske temperature metan neće biti krakovan, prema tome se vodonik praktički ne odcepa. Temperaturna granica, iznad koje se željene reakcije ne vrše više sa zadovoljavajućim iskorišćenjem može se odrediti iz termodinamičkih formula slobodnih energija, kao što su proračunate od strane Lewis-a i Randall-a; u predleženoj prijavi upotrebljava se način izražavanja, predložen od ovih autora na pr. u njihovoj knjizi „Thermodynamics“ (objavljena 1923 god. kod Mc. Graw and Hill, London).

Molekularni odnosi metana i materija za obradu izaberu se prema pronalasku na taj način, da slobodne energije željenih reakcija pri primenjenim uslovima rada odgovaraju vrednošću, koja proračunata prema metodi Lewis i Randall, ne prelaze  $+5000$  gramkalorija pro mol izrađenog ugljenovodonika; ova prednost može biti i negativna. Slobodne energije odgovaraju pri određenoj temperaturi izrazu

$$- RT \ln K = DF$$

(vidi na pr. str 21 knjige „The Free Energy



of Some Organic Compounds“ od Parks-a i Hoffman-a. Znak „D“ upotrebljava se ovde umesto uobičajenog simbola delta). DF odgovara jednoj brojnoj vrednosti, koja je manja od +5000 gkal., a može biti i negativna.

Ako je R gasna konstanta, T apsolutna temperatura, ln Napirov logaritam i K konstanta ravnoteže, onda pri primeni Brigg-ovih logaritama izgleda formula ovako:

$$-4,5753 T \cdot \log K = DF$$

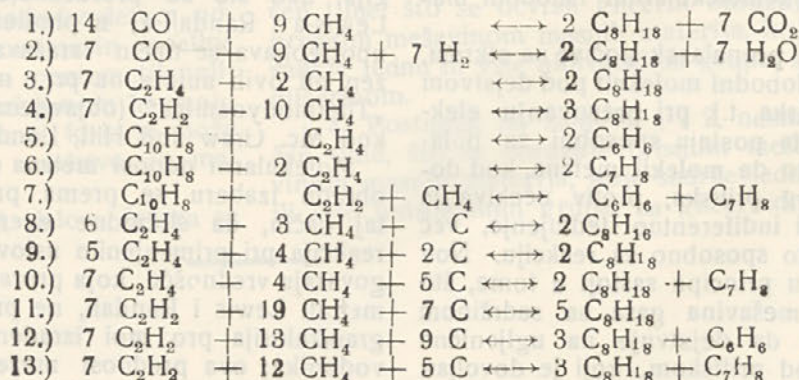
Iz konstante K može se izračunati prema zakonu o dejstvu masa totalni pritisak kao suma parcijalnih pritisaka komponenta ravnoteže.

Iz formule proizlazi, da parcijalni pritisci nastajućih komponentata, pa sa time i iskorišćenje, rastu sa primenjenim parcijalnim pritiskom metana. Rastući pritisak metana utiče povoljno na gubljenje eventualno prisutnog slobodnog ugljenika iz njegove čvrste faze.

Reakcija se može pomoću dodavanja pogodnih katalizatora podupirati i ubrzavati, ali pri visokim pritisacima njihovo prisustvo nije neophodno potrebno.

Ako se postupak primeni na pr. na visokomolekularne parafinske ugljovodonike, onda se nagomilava metan uz cepanje ugljenog lanca na niže molekularne proizvode cepanja. Kod nezasićenih ugljovodonika vrši se uglavnom nagomilavanje metana uz kondenzaciju, ali se reakcija može voditi i tako, da se istovremeno vrši i cepanje u niže molekularna jedinjenja.

Aromatična polciklična jedinjenja, kao naftalin, antracen i sl., mogu se pomoću metana prevesti u niže molekularne aromatične ugljovodonike i/ili u alifatična jedinjenja.



Kao što se vidi navedeni su za razne grupe (parafine, olefine, acetilen, naftene, naftaline itd.) samo zastupnici grupa. Reakcije se vrše na isti način i sa homolozima ili derivatima.

Samo po sebi se razume, da je svaka

Jedinjenja, koja sadrže kiseonik, nagomilavaju takode metan, pri čemu se zavisno od ishoda materije i uslova reakcije ocepiljuje voda, a ist vreme može da nastupi dalja kondenzacija ili i cepanje u niže molekularna jedinjenja.

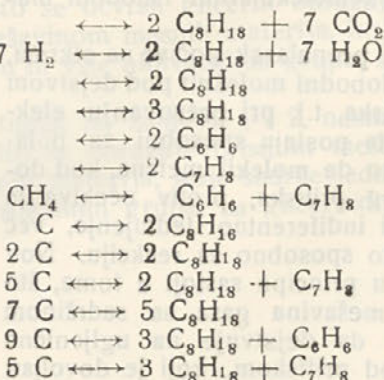
Napred navedeni primeri služe samo za objašnjenja pronalaska, ne ograničavajući ga. Naprotiv, obrada ugljeničnih jedinjenja sa metanom pod pritiskom, sposobna je za dalekosežnu tehničku upotrebu.

Mesto metana mogu se za reakciju upotrebiti mešavine svih vrsta gasa, koje sadrže metan, pri čemu se naravno parcijalni pritisak metana u sistemu mora održavati odgovarajući visoko.

Ako se nalaze etilen ili acetilen u količinama od oko 20 volumenskih procenata ili više u metanu ili mešavini, koja sadrži metan, onda se mogu primeniti i pritisci manji od 500 at., sniženi do 250 at. Takvi nezasićeni ugljovodonici su isto tako kao i ugljeni oksid (CO) labilni molekili, pa se prema tome pomaganje reakcije ne vrši samo pomoću pritiska, nego i pomoću potencijalne energije nezasićenih molekila.

Često se pri tom postupku pokazalo kao probitačno, da se reakcija vrši u heterogenom sistemu t. j., da bar jedna od već zastupljenih reakcionih komponentata, ili od krajnjih proizvoda koji se stvaraju pri reakcionom pritisku, ostane u tečnome stanju.

Proizvodi cepanja, koji se javljaju pri uobičajenim postupcima oplemenjavanja (metan i homolozi, vodonik, etilen i homolozi, ugljeni oksid, acetilen i homolozi, naftalin i drugi sastojci katrana, kao i čvrsti ugljenik) nepostojani su pod uslovima ovog postupka i reaguju prema sledećim reakcijama stvarajući kapljave (tečne) ugljovodonike:

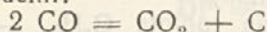


od ovih reakcija sama za sebe izvodljiva, ali se mogu i pojedine reakcije izvesti i međusobno kombinovane.

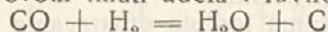
Pri izvođenju procesa može se, prema nauci o termodinamici ugljenik pojavljivati na razne načine. On se ne mora pri tome



taložiti iz neke čvrste faze, nego može postati na pr. iz ugljenog oksida prema sledećoj jednačini:

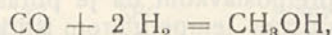


U slučaju da gasna faza sadrži vodonik, može u ovom imati udela i ravnoteža:

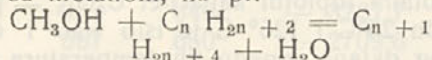


Ali tako stvoreni ugljenik reaguje pod uslovima rada sa višemolekularnim jedinjenjima ugljenika, a zatim sa metanom.

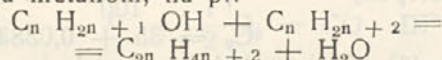
Pri prisustvu ugljenog oksida i vodonika, može se nov postupak termodinamički i tako predstaviti, da primarno nastupa reakcija



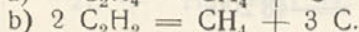
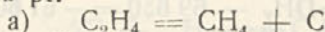
a da zatim alkohol reaguje sa višemolekularnim organskim ugljeničnim jedinjenjima i/ili sa metanom, na pr.



Ta teoriska opažanja kontrolisana su u laboratoriji i pronađeno je, da pod uslovima prema ovom pronalasku, stvarno reaguju alkoholi svih vrsta sa višemolekularnim organskim ugljeničnim jedinjenjima i/ili sa metanom, na pr.



Takođe nezasićeni ugljovodonici imaju tendenciju da izdvoje ugljenik iz gasne faze, na pr.



Reakcija između ugljenog oksida i metana može, prema termodinamičnim proračunima, da se razvija i preko etilena:



ali onda se raspada etilen ponova prema reakciji a).

Iz toga proizlazi, da se pri toj i pri sličnim reakcijama, moraju preduzeti mere predostrožnosti, radi izbegavanja taloženja ugljenika.

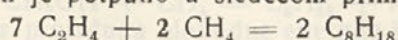
To taloženje ugljenika može se sprečiti pomoću sledećih mera:

1) parcijalni pritisak metana mora da je za mnogo puta veći od pritiska gasovite komponente, koja stupa u reakciju sa metanom i/ili

2) reakcije se moraju vršiti u jednom sistemu, koji pri uslovima reakcije sadrži bar jednu tečnu fazu. Ta tečna faza može se dodati u obliku nekog pogodnog ugljovodonika, na pr. parafinskog ulja.

Iz termodinamičkih razloga ne reaguje ugljenik iz čvrste faze direktno sa metanom.

Način proračunavanja reakcionih uslova, izrađen je potpuno u sledećem primeru:



Vrednost DF izračunava se ovako:

Pošto DF predstavlja vrednost slobodnih energija uzete su u njoj sve komponente

u obzir (toplote stvaranja, specifična toplota, toplota otparavanja itd.), tako da nasuprot uobičajenom navođenju toplotnog kretanja samo jedne reakcije, dolazi u stvari do izraza pravi suvišak energije reakcije.

Toplota stvaranja (DH) metana od grafita (C) i vodonika ( $\text{H}_2$ ) iznosi pri 291° apsolutnih (18°C) = -18300 gcal.

Vrednost specifične toplote  $C_p$  iznosi za metan

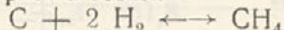
$$2,57 + 0,0231 T - 0,0000042 T^2 \text{ gcal (1)}$$

za  $\text{H}_2$  je  $C_p = 6,65 + 0,0007 T$  (2)

a za grafit:

$$C_p = 1,1 + 0,0048 T - 0,0000012 T^2 \text{ (3)}$$

Ako se prema formuli



izračuna algebarska suma od (1), (2) i (3), onda se dobiva

$$-(2) - (3) + (1) =$$

$$\text{DC}_p = -11,83 + 0,0169 T - 0,000003 T^2 \text{ gcal (4)}$$

Toplota stvaranja od  $\text{CH}_4$  iz elemenata pri 0° apsolutnih iznosi onda

$$\text{H}_{291} = \text{H}_0 - 11,83 T + 0,00845 T^2 - 0,000001 T^3 \text{ (5)}$$

Prema tome je  $\text{DH}_0 = -15500 \text{ gcal.}$

Iz merenja ravnoteže od strane Lewis-a i Randall-a proizlazi integraciona konstanta reakcione izohore

$$J = -52,07 + 0,17$$

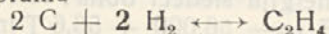
Vrednost slobodne energije (DF) za  $\text{C} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$  je prema tome  $\text{DF} = -15500 + 11,83 \ln T - 0,00845 T^2 + 0,000005 T^3 - 52,07 T$  (6)

Ako se Napirov logaritam ( $\ln$ , na bazi  $e = 2,71828 \dots$ ) zameni sa Brigg-ovim logaritmom, onda formula izgleda ovako:

$$\text{DF} = -15500 + 27,24 T \log T - 0,00845 T^2 + 0,000005 T^3 - 52,07 T \text{ (7)}$$

Iz ove formule proračunava se kolona a, tablice 1.

Ako se na isti način ustanovi slobodna energija stvaranja etilena iz njegovih elemenata prema



onda se dobiva sledeća formula:

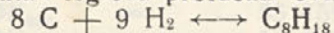
(Integraciona konstanta reakcione izohore uzeta je na osnovu iskustva sa  $J = -65$ )

$$\text{DF} = 17.680 + 11,1 T \ln T - 0,0055 T^2 - 65 T \text{ ili}$$

$$\text{DF} = 17.680 + 25,56 T \log T - 0,0055 T^2 - 65 T.$$

Odavde proizlazi kolona b, tablice 1.

Za oktan izgleda proračun ovako:



Specifična toplota za tečni oktan (pri 250°C) iznosi 0,5052.

Molarni toplotni kapacitet:  $C_p = 57,66.$

Specifična toplota parafinskog reda je kod čvrstih i tečnih jedinjenja proporcionalna apsolutnoj temperaturi, dakle za  $\text{C}_8\text{H}_{18}$   $C_p = 0,193 T.$



Entropija topljenja je

$$\frac{40,3 \cdot 114,4}{216,5} = 21,2$$

(Toplota rastvaranja parafinskog voska u petroleumskim destilatima iznosi 40,3 cal na gram, što je identično sa toplotom topljenja i mora biti nezavisno od molekularne težine.)

Potpuna entropija za  $C_8H_{18}$  (tečna) pri 25°C je

$$S_{298}^0 = 0,193 \cdot 298 + 21,2 = 78,7$$

dakle za  $8 C + 9 H_2$ :

$$S_{298}^0 = 10,4 + 265 = -275,4$$

$$DS_{298}^0 = -196,7$$

Toplota izgaranja  $C_8H_{18}$  iznosi:

$$130070 \text{ gcal / g-mol}$$

Algebarski zbir toptote izgaranja komponenata i oktana daje toplotu stvaranja:

$$H_{298} = -68000 \text{ gcal}$$

Slobodna energija iznosi prema tome:

$$DF_{298} = DH - TDS = -9300$$

Pritisak pare oktana pri 25°C iznosi 15,4 mm.

Slobodna energija isparavanja jednog molekula oktana (gasa) iznosi prema formuli:

$$DF = -RT \ln \frac{P}{760} = +2300$$

ili

$$-4,5753 T \log \frac{P}{760} = +2300$$

$$DF_{298} = -7000$$

Za obične temperature je toplotni kapacitet tečnog oktana:

$$C_p = 10 + 0,161 T$$

$$DC_p = -58,6 + 0,122 T$$

$$DH_{298} = DH_0 - 58,6 T + 0,061 T^2 - 68000$$

$$\text{Iz ovoga } H_0 = -56000$$

$$H_{398} = -69,65 (\text{pri apsolutnoj tački ključanja}).$$

Za tečan oktan iz njegovih elemenata dobiva dosada jednačina za njegovu slobodnu energiju sledeći oblik:

$$DF = -56,000 + 58,6 T \ln T -$$

$$-0,061 T^2 - 159,2 T$$

ili u Brigg-ovim logaritmima:

$$DF = -56000 + 134,93 T \log T -$$

$$-0,06 T^2 - 159,2 T$$

$DF_{398} = +19200$  (kako za tečan, tako i za parni oktan).

Specifična toplota  $C_8H_{18}$  — pare još nije obelodanjena. Ona se može izračunati na sledeći način:

Latentna toplota otparavanja je:

$DH_v = 8060 \text{ gcal/gMol}$  pri 125°C (tačka ključanja).

Za heksan iznosi latentna toplota otparavanja

$$6820 \text{ pri } 70^\circ\text{C}$$

$$\text{i } 7680 \text{ pri } 0^\circ\text{C}$$

Pod pretpostavkom da je porast  $DH_v$  sa opadajućom temperaturom isti kod heksana i oktana, onda se može  $DH_v$  pri 25°C proceniti na 9500 gcal.

Totalni toplotni kapacitet  $C_8H_{18}$  — pare između 25°C i 125°C je isto kao i onaj tečnog oktana između tih temperatura plus  $DH_v$  pri 125°C, minus  $DH_v$  pri 25°C i sa jednom korekturom za Joule — Thomson-ov efekt pri 25°C (70 gcal)

$$6242 + 8060 - 9500 + 70 = 4832$$

$$(\text{za stepen}) \quad C_p = \frac{4832}{100} = 48,32$$

$$C_p = 35 + 0,0383 T$$

Iz (2), (3) i poslednjeg proizlazi:

$$DC_p = -33,6$$

$$DH' = DH_0 - 33,6 T$$

$$DH_{398} = DH_v - 69650 = -61600 \text{ gcal}$$

$$DH_0 = -48200$$

Slobodna energija reakcione jednačine  $8 C + 9 H_2 = C_8H_{18}$  (gas) izgleda potpuno ovako:

$$DF = -48200 + 33,6 T \ln T - 53,4 T$$

ili pri upotrebi dekadnih logaritama:

$$DF = -48200 + 77,367 T \log T - 53,4 T$$

Iz ovoga se izračunava kolona c za oktan.

Slobodna energija reakcije  $7 C_2H_4 + 2 CH_4 = 2 C_8H_{18}$

izračunava se iz podataka tablice 1 iz algebarskog zbira

$$-(7b + 2a) + 2c = d$$

Dakle, u primeru za  $T 640^\circ (367^\circ\text{C})$ :

$$-7(19733) + 2(-3231,7) + 2(6575) = -18518$$



Tablica 1.

$$DF = - RT \ln K = - 4,5753 T \log K$$

t °C	T	a C + 2 H <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub>	b 2C + 2H <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	c 8C + 9H <sub>2</sub> = C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	d 7C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 2CH <sub>4</sub> = 2 C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
187	460	- 7821	+ 17 927	+ 22 010,6	- 65 826
207	480	- 7327	+ 18 108,5	+ 25 739,3	- 60 627
227	500	- 6825	+ 18298	+ 29 506,7	- 55 423
247	520	- 6320	+ 18 483,5	+ 33 274,2	- 50 196
267	540	- 5811	+ 18 690	+ 37 119	- 44 970
287	560	- 5299	+ 18 892	+ 40 963,8	- 39 718
307	580	- 4786	+ 19097	+ 44 831,8	- 34 179
327	600	- 4270	+ 19 306	+ 48 723	- 29 156
347	620	- 3751,8	+ 19 510	+ 52 614,3	- 23 838
367	640	- 3231,7	+ 19 733	+ 56575	- 18 518
387	660	- 2709,6	+ 19 951	+ 60 536	- 13 166

Kao podloga za proračunavanje na strani 4 navedenih 13 tipičnih reakcija, upotrebljene su sledeće formule za slobodne energije ishodnih materija:

$$C + O_2 = CO_2 \quad DF = - 94 110 + 0,60 T \ln T - 0,0065 T^2 + 0,000 00011 T^3 - 2,30 T$$

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO \quad DF = - 26 600 - 2,15 T \ln T + 0,00215 T^2 - 0,000 0002 T^3 - 7,48 T$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \quad DF = - 57410 + 0,94 T \ln T + 0,00165 T^2 - 0,000 00037 T^3 + 3,92 T$$

$$2C + H_2 = C_2H_2 \quad DF = + 54 400 + 2,75 T \ln T - 0,0033 T^2 - 26,4 T$$

$$10 C + 4 H_2 = C_{10}H_8 \quad DF = +38 540 + 21 T \ln T - 0,01 T^2 - 98 T$$

(Naftalin para)  
 $10 C + 4 H_2 = C_{10}H_8 \quad DF = +27 440 + 37,6 T \ln T - 0,047 T^2 - 160 T$

(Naftalin-tečan)  
 $6 C + 3 H_2 = C_6H_6 \quad DF = +24 545 + 20 T \ln T - 0,013 T^2 - 97,4 T$

(Benzol-para)  
 $6 C + 3 H_2 = C_6H_6 \quad DF = +14 920 + 29,45 T \ln T - 0,029 T^2 - 61,3 T$

(Benzol-tečan)  
 $7 C + 3 H_2 = C_7H_8 \quad DF = +19 270 + 24 T \ln T - 0,01 T^2 - 109 T$

(Toluol-para)  
 $7 C + 4 H_2 = C_7H_8 \quad DF = + 7 950 + 21,3 T \ln T - 0,0236 T^2 - 58,17 T$

(Toluol-tečan)

Iz napred izvedene jednačine:

$$DF = - 4,5753 T \log K = - 18 518$$

proračunava se K:

$$640 (-4,5753) \cdot \log K = - 18 518$$

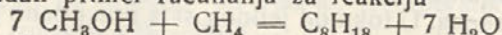
$$- \log K = \frac{-18 518}{2928} = - 6,325$$

$$K = \frac{(C_8H_{18})^2}{(CH_4)^2 \cdot (C_2H_4)^7} = 2,114 \cdot 10^6$$

iz ovoga se mogu izračunati izobare.

Radi objašnjenja, navodi se još ukratko

jedan primer računanja za reakciju



Iz proračuna slobodne energije i toplote stvaranja proizlazi slobodna energija celokupne reakcije.

$$DF^{\circ} = - 104 660 - 92,68 T \ln T + 0,118 T^2 - 0,00000309 T^3 + 600,11 T$$

ili

$$DF^{\circ} = - 104 660 - 213,4 T \log T + 0,118 T^2 - 0,00000309 T^3 + 600,11 T$$

Slobodne energije za temperaturna područja namenjena ispitivanju

$$DF_{500} = - 63 471,349$$

$$DF_{550} = - 61 059,346$$

$$DF_{600} = - 58 495 766$$

$$DF_{650} = - 55 759,45$$

$$DF_{700} = - 52 823,908$$

prema jednačini

$$DF = - RT \ln K = -$$

$$- RT \cdot 2,30556 T \log K$$

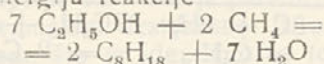
proračunavaju se pojedinačne temperature

T	log K
500°	27,725023
550°	24,246757



600°	21,293026
650°	18,735674
700°	16,481498

Isti proračun za etilalkohol daje slobodnu energiju reakcije



u iznosu

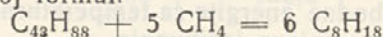
$$\text{DF}^\circ = -113\,630 - 92,19 \text{ TlnT} + 0,12015 \text{ T}^2 - 0,00000359 \text{ T}^3 + 619,78 \text{ T}$$

Već je gore napomenuto, da se reakcije lakše, potpunije i bolje vode i vrše u prisustvu od bar jedne tečne faze. Pri vladajućim reakcionim uslovima, treba dakle da je prisutna jedna od komponentata ravnoteže — bilo jedna od ishodnog materijala ili jedna od nastalih proizvoda reakcije — u tečnom obliku. Pri gore rasmatranim reakcijama, javlja se kao komponenta stalno voda, pošto se većina reakcija od grava ispod kritične tačke vode i stoga samim tim postoji

- 1.)  $7 \text{ CH}_2 = \text{CH}_2\text{OH}$  (alialkohol) +  $11 \text{ CH}_4 + 4 \text{ C}_8\text{H}_{18} + 7 \text{ H}_2\text{O}$
- 2.)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C OH}$  (trietil-karbinol) +  $\text{CH}_4 = \text{C}_8\text{H}_{18} + \text{H}_2\text{O}$
- 3.)  $\text{CH} = \text{C}-\text{CH OH}$  (amil-propiol-alkohol) +  $4\text{CH}_4 = 2\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$
- 4.)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (fenol) +  $\text{CH}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (toluol) +  $\text{H}_2\text{O}$
- 5.)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2 \text{ CH}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$  (ksilol) +  $2 \text{ H}_2\text{O}$
- 6.)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{C}_{15}\text{H}_{32} + 2\text{CH}_4 = \text{C}_6\text{H}_6 + 4 \text{ C}_8\text{H}_{18} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 7.)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- 8.)  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH} + 3\text{CH}_4 + \text{C}_{20}\text{H}_{42} + \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{ C}_8\text{H}_{18} + \text{H}_2\text{O}$
- 9.)  $7 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (glikol) +  $10 \text{ CH}_4 = 3 \text{ C}_8\text{H}_{18} + 14 \text{ H}_2\text{O}$
- 10.)  $7 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  (glicerin) +  $19 \text{ CH}_4 = 5 \text{ C}_8\text{H}_{18} + 21 \text{ H}_2\text{O}$

### Primer 1

U jednom autoklavu kao što se upotrebljuje za hidriranje, obrađivano je u toku od jednog sata 100 kgr. parafinskog ulja sa metanom pri 350°C i 1000 at. natpritisaka. Prerada se nije vršila statički, nego je navedena količina ona, koja je sprovedena kroz uređaj u toku od jednog sata. Katalizator se sastojao od bakarnog jodida, molibdenske kiseline i magnezijevog oksida. Za jedan sat dobiveno je: 112 kgr. benzina, koji se sa 80% sastoje iz oktana. Prema tome uglavnom se vršila reakcija prema sledećoj formuli



### Primer 2

Mesto sa čistim metanom, obrađivano je parafinsko ulje sa metanom, koji je sadržao oko 30% vodonika. Pritisak je bio povećan na 1500 at. Iskorišćenje je u ovom primeru procentualno otprilike isto takvo, kao i u primeru 1.

### Primer 3

U autoklavu obrađivano je sa metanom u toku od jednog sata 100 kgr. naftalina

prisustvo tečne faze. Ali tečna faza može se stvoriti i tako, ako se osim preimućstvenih reakcionih komponentata ubrizgavaju takve materije, koje pri reakcionim uslovima ostaju sa sigurnošću tečne. Takve materije su na pr. parafini, parafinsko ulje, vazelini, katranska ulja i sl.

Naročito se preporučuje to dodavanje kod onih reakcionih komponentata, koje imaju naklonost za ocepjenje nižih parafina. Ovde reaguju dodati teški parafini sa nastajućim lakim parafinima i usavršavaju reakciju u toku od jednog tehnički upotrebljivog trajanja reakcije.

Vrednosti za slobodne energije upotrebljene u napred izvedenim računskim primerima, izračunate su za vodenu paru. Proračunati na tečnu vodu, smanjuju se odgovarajući navedeni brojevi u gcal.

U sledećem navode se nekoliko primera za osnovne reakcije:

pri 330°C i oko 2000 at. pritiska, bez katalizatora, uz ubrizgavanje od 10 kgr. parafinskog ulja. Na sat je dobiveno: 65 kgr. benzola i toluola i 99 kgr. benzina, uglavnom oktana.

### Primer 4

U toku od jednog sata obrađivano je sa metanom 100 kgr. glikola pri 1000 at. pritiska i 300°C. Katalizator se sastojao od cinkovog hlorida, volframske kiseline i magnezijevog oksida. Na sat je dobiveno 75 kgr. benzina.

### Primer 5

Gasna mešavina, koja se sastojala od 40 vol.% ugljenog oksida i 60 vol.% metana, obrađivana je pri 1000 at. pritiska i 260–280°C. Prostor od 30 litara, koji je stajao na raspoloženju za katalizu, bio je napunjen sa katalizatorom od gvožđa i molibdena. U toku od jednog sata prevedeno je 30 m<sup>3</sup> gasne mešavine. U reakcionim prostor ubrizgavano je u toku od jednog sata 5,3 kgr. parafinskog ulja (tačka ključanja oko 360°C).

Na sat je dobiveno:



13,9 kgr. = 19,7 litara jednog benzina, od koga je 9% ključalo ispod 150°C i koji je bio slobodan od nezasićenih jedinjenja,

Kada je temperatura povišena na 285—318°C, stvarali su se tečni olefini i nafteni.

### Primer 6

Jedna gasna mešavina, koja se sastojala od 7 m<sup>3</sup> vodonika, 7 m<sup>3</sup>CO i 21 m<sup>3</sup> metana, obrađivana je od jednog sata pod pritiskom od 1000 at., pri 184—224°C. Prostor za katalazu od 30 litara bio je sa jednim katalizatorom od volframa i gvožđa ispunjen. Pošto je jedna tečna faza (voda) već bila zastupljena, nije bilo potrebno ubrizgavati parafinsko ulje ili sl.

U toku od jednog sata dobivano je:

10,3 kgr. = 15,5 litara benzina, od koga je 95% ključalo ispod 170°C. Osim toga dobiveno je 6 litara vode.

### Primer 7

U toku od jednog sata prerađivana je jedna mešavina od 4 m<sup>3</sup> etilena i 4 m<sup>3</sup> metana pri 400 at. i 250—310°C. U prostor za katalizu od 20 litara, koji je bio napunjen sa jednim katalizatorom od gvožđa i molibdena, ubrizgavano je u toku od jednog sata 4 kgr. parafinskog ulja.

Na sat je dobivano:

10,3 kgr. = 14,5 litara jednog benzina, od koga je 95% ključalo ispod 170°C.

### Primer 8

Gasna mešavina, koja se sastojala od 4,7 m<sup>3</sup> acetilena i 14,1 m<sup>3</sup> metana, obrađivana je pri 400 at. i 260—320°C. U prostoru za katalizu od 20 litara nalazio se jedan katalizator od gvožđa, molibdena i natrijevog bromida. U toku od jednog sata ubrizgavano je 4,8 kgr. parafinskog ulja.

Na sat je dobivano:

15,4 kgr. = 21,9 litara benzina, od koga je 90% ključalo ispod 170°C.

### Primer 9

U toku od jednog sata ubrizgavano je 11,5 kgr. tečnog naftalina i 4,25 kgr. parafinskog ulja u reakcioni prostor od 20 litara, koji je bio napunjen katalizatorom od gvožđa i molibdena. Uređaj je, uz svakosatno utiskivanje jedne mešavine od 2,5 kgr. = 2 m<sup>3</sup> etilena i 6,7 m<sup>3</sup> metana, održavan na pritisku od 760 at. Temperatura je iznosila 189—260°C.

Dobivano je:

14,8 kgr. aromatičnih ugljovodonika, uglavnom benzola i toluola i 3,0 kgr. parafina, uglavnom oktana.

### Primer 10

Pod istim uslovima kao u primeru 9, unošen je zajedno sa parafinskim uljem u toku od 1 sata još 1 kgr. fino mlevenog kamenog uglja. Mesto 2 m<sup>3</sup> etilena utiskivano je 6,7 m<sup>3</sup> etilena na sat.

Dobivano je:

14,6 kgr. aromatičnih ugljovodonika, uglavnom benzola i toluola i 12,7 kgr. benzina, uglavnom oktana.

### Primer 11

U jednom autoklavu, pri 600 at. pritiska i 360°C, obrađivano je u toku od jednog sata 100 kgr. etilalkohola (96%ni) sa metanom. Iz odlazeće mešavine vodene pare i metana, odvajano je i kondenzovano u toku sata 65 kgr. benzina. U autoklavu je upotrebljen katalizator od aluminijevog oksida, cinkovog oksida i bakarnog hlorida.

### Primer 12

Preko jednog katalizatora, koji se sastojao od cinkovog hlorida, vanadinske kiseline i magnezijumovog oksida, sprovedeno je u toku jednog sata 100 kgr. glikola /C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>/, pri pritisku metana od 1000 at. i 300°C. Iz odlazećih gasova i para moglo se odvojiti 75 kgr. benzina. Ovde se u pogledu količina pokazuje vrlo jasno učestvovanje metana.

### Primer 13

U autoklavu, obrađivano je 100 kgr. glicerina na sat sa metanom, pri 800 at. i 280°C. Katalizator se sastojao od magnezijevog oksida, molibdenovog oksida i cinkovog hlorida.

Dobivano je:

86 kgr. benzina, pored vode, ostataka glicerina i visokomolekularnih alkohola.

### Primer 14

100 kgr. benzilalkohola C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-OH obrađivano je sa metanom u toku jednog sata, u autoklavu, pri 350°C i 900 at. Bio je primenjen jedan od katalizatora navedenih u predašnjim primerima i ubrizgavano je na sat 20 kgr. parafinskog ulja, kao što se uvek radi kod slučajeva, kod kojih postoji naklonost za ocepljenje lanaca, koji se nalaze sa strane u obliku lakih alifatičnih ugljovodonika.

### Primer 15

U autoklavu je obrađivano u toku sata sa metanom 100 kgr. alilalkohola (CH<sub>2</sub> =



= CH . CH<sub>5</sub> OH), pri 300° i 500 at. Na sat je dobivano 110 kgr. benzina.

#### Primer 16

U autoklavu je preko jednog katalizatora, koji se sastojao od silikovolframske kiseline sa cinkovim hloridom i bornom kiselinom, obrađivana u toku sata sa metanom 100 kgr. fenola pri 700 at. i 280° C.

Na sat dobivano je oko 96 kgr. skoro čistog toluola.

#### Primer 17

100 kgr. pirogalola obrađivano je u autoklavu sa metanom pri 800 at. i 290°C, u prisustvu jednog katalizatora, koji se sastojao od uranske —, hromne kiseline i natrijevog hlorida.

U toku sata stvarala se jedna mešavina od benzola, toluola, ksilola i mezitilena koja je, zavisno od pritiska i temperature, varirala u svom sastavu. Celokupna količina iznosila je 95 kgr. na sat.

Reakcija se može izvesti u jednom uređaju uobičajenom za reakcije pod velikim pritiskom, na pr. u jednom uređaju za hidriranje, kakav se upotrebljuje kod Bergiusovog postupka.

Na opisani način mogu se dobiti ugljovodoni između ostalih od ugljena proizvoljne starosti, na pr. od kamenog uglja, mrkog uglja, drvenog uglja, lignita, treseta, od prirodnih bitumena i asfalta ili njihovih mešavina, od celuloze, na pr. celuloze od drveta ili pamuka, od koloidalnih ugljovodnika, na pr. od kaučuka i balatuma, od katrana svih vrsta kao od katrana kamenog uglja, mrkog uglja, švelovanja, drveta, škrljca, kao i drugih organskih kiselina ili jednovalentnih ili viševalentnih alkohola i fenola ili krezola.

Reakcija se može izvesti u jednom uređaju uobičajenom za reakcije pod visokim pritiskom na pr. u uređaju za hidriranje, kakav se upotrebljuje kod Bergiusovog postupka.

#### Patentni zahtevi:

1.) Postupak za spravljanje ugljovodnika iz ugljena ili jedinjenja ugljenika, na-

značen time, što se na polazni materijal pri temperaturi, koja ne prelazi 390°C pušta da dejstvuje metan ili mešavina gasa, koja sadrži metan pod ukupnim pritiskom koji je dovoljan za polarizovanje prisutnog metana i u takvim odnosima molova, da suma slobodnih energija željenih reakcija za pretvaranje pri radnoj temperaturi odgovara vrednosti, koja izračunata prema metodi Lewis i Randall ne premašuje + 5000 gkal. pro mol stvorenog ugljovodnika i može biti i negativna.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, da se reakcija vrši pri ukupnom pritisku od najmanje 500 atm. ili ako se radi sa mešavinom gasa, koja sadrži metan, u kojoj je prisutan više od 20 volumenprocenta etilena ili acetilena, onda se vrši od najmanje 250 atm.

3.) Postupak po zahtevu 1—2, naznačen time, da se parcijalni pritisak metana održava višestruko višim od zbira parcijalnih pritisaka gasovitih jedinjenja, koja treba da reaguju sa njim.

4.) Postupak po zahtevu 1—3, naznačen time, da se obrada vrši u heterogenom sistemu i što tečna faza uzima udela u reakciji.

5.) Postupak po zahtevu 4, naznačen time, što se tečna faza stvara pomoću dodatka neke materije, koja je pod reakcionim uslovima tečna.

6.) Postupak po zahtevu 4 ili 5, naznačen time, što se kao ishodni materijal upotrebljavaju monovalentni ili polivalentni alkoholi, fenoli, krezoli, organske kiseline, celuloze (na pr. drvena celulozna materija ili pamuk), koloidalni, ugljovodoni kao kaučuk, petroleum ili njegove frakcije ili ostaci, katrani svih vrsta (na pr. katrani od kamenog uglja, od mrkog uglja, od švelovanja, drveni katrani, ulja od škrljaca), prirodni bitumeni, odn. prirodni asfalti ili ugljen proizvoljnog porekla (kameni, mrki, drveni ugljen, lignit, treset).

7.) Postupak po zahtevu 5 ili 6, naznačen time, što se pri reakciji jedinjenja, koja lako odcepljuju niže parafine, stvara tečna faza pomoću dodavanja viših parafina, odn. stvara se jedna daljna tačna faza.