

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 1

STYCZEŃ 1955

TREŚĆ

	Str.		
Od redakcji	1	i amoniaku w obecności nowego kontaktu dehydra-	
E. Treszczanowicz i J. Abramowicz — Światowe kierunki	2	tacyjno-uwodorniającego	36
rozwojowe wielkiej syntezy organicznej		H. Stegner, K. Marczevska i E. Treszczanowicz — Próby	
A. Krause — O badaniach podstawowych w katalizie	11	powiększenia stężenia czterochloru węgla w pro-	
S. Bretsznajder — O szybkości reakcji utleniania amoniaku I	13	duktach niekatalitycznego chlorowania metanu	39
S. Bretsznajder — O szybkości reakcji utleniania amoniaku II	17	Ł. Kohmanowa i E. Treszczanowicz — Kontakty miedzio-	
A. Pilc — Zapobieganie wybuchom mieszanin palnych	20	we typu Raneya w procesie odwodorniania cyklo-	
par i gazów z powietrzem za pomocą obojętnych		heksanolu do cykloheksanonu	42
gazów		H. Leszczyńska, Zb. Leszczyński i E. Treszczanowicz —	
E. Błasiak — Obliczanie teoretycznie możliwej wydajno-	25	Ocena kontaktów MgO — SiO ₂ do syntezy butadienu	
ści w syntezie metanolu		z alkoholu etylowego no podstawie zachowania się	
St. Grzelczyk, I. Jaworska, Z. Kohman, J. Sznajder	28	w reakcji peroksydatywnego utleniania indygo-	
i E. Treszczanowicz — Nowy trwały katalitycznie		karminu	45
kontakt do syntezy acetonu z alkoholu etylowego		H. Leszczyńska, Zb. Leszczyński i E. Treszczanowicz —	
E. Treszczanowicz, A. Pilc, St. Grzelczyk, A. Szpyrko-	33	Porównawcze badania kontaktów do syntezy buta-	
wicz, Z. Kohman, J. Sznajder — Nowy kontakt do		dieniu z alkoholu etylowego	47
syntezy acetonu z alkoholu etylowego		B. Lipka — Badania kontaktów Ni-Raneya metodą kine-	
E. Treszczanowicz, I. Jaworska i W. Kaźmierowicz —		tyczną oraz potencjometryczną	55
Synteza etyloamin z aldehydu octowego, wodoru		ZE ŚWIATA	58
		KRONIKA	59
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	63

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции	1
Э. Трещанович и Г. Абрамович — Направления мирового развития тяжелой органической промышленности	2
А. Краузе — Об основных исследованиях катализа	11
С. Брэтшнайдер — Скорость реакции окисления аммиака I	13
С. Брэтшнайдер — Скорость реакции окисления аммиака II	17
А. Пильц — Избежание взрывов смесей горючих паров и газов с воздухом при помощи нейтральных газов	20
Е. Бласяк — Вычисление теоретически возможного выхода синтеза метанола	25
Ст. Гжельчик, И. Яворская, З. Коман, Г. Шнайдер и Э. Трещанович — Новый каталитически устойчивый катализатор для синтеза ацетона из этилового спирта	28
Э. Трещанович, А. Пильц, Ст. Гжельчик, А. Шпыркович, З. Коман и Г. Шнайдер — Новый катализатор для синтеза ацетона из этилового спирта	33
Э. Трещанович, И. Яворская и В. Казьмерович — Синтез этиламинов из уксусного альдегида, водорода и аммиака в присутствии нового дегидратирующего- гидрирующего катализатора	36
Г. Штэгнер, К. Марчевская и Э. Трещанович — Попытки повышения концентрации четыреххлористого углерода в продуктах некаталитического хлорирования метана	39
Л. Коман и Э. Трещанович — Медные скелетные катализаторы в процессе дегидрогенизации циклогексанола до циклогексанола	42
Г. Лецинский, З. Лецинский и Э. Трещанович — Оценка катализаторов $MgO-SiO_2$ для синтеза бутадиена из этилового спирта на основании их поведения в реакции перекисидативного окисления индигокармина	45
Г. Лецинская, З. Лецинский и Э. Трещанович — Сравнительные исследования катализаторов для синтеза бутадиена из этилового спирта	47
В. Липка — Исследования никелевых скелетных катализаторов по кинетическому и потенциометрическому методу	55
ЗА РУБЕЖОМ	58
ХРОНИКА	59
ИЗ НОВЫХ КНИГ	63

БИБЛИОГРАФИЯ

CONTENTS

1 Editorial	1
World Development Trends in Organic Synthesis — by E. Treszczanowicz and J. Abramowicz	2
2 Fundamental Investigation of Catalysis — by A. Krause	11
11 The Rate of Ammonia Oxidation, Part I — by S. Bretsznajder	13
13 The Rate of Ammonia Oxidation, Part II — by S. Bretsznajder	17
17 Prevention of Explosion of Mixtures of Inflammable Vapours and Gases with Air Using Neutral Gases — by A. Pilc	20
20 Calculation of Possible Theoretical Yield in the Synthesis of Methanol — by E. Błasiak	25
25 A New Long-Life Catalyst for the Synthesis of Acetone from Ethyl Alcohol — by St. Grzelczyk, I. Jaworska, Z. Kohman, J. Sznajder and E. Treszczanowicz	28
28 A New Catalyst for the Synthesis of Acetone from Ethyl Alcohol — by E. Treszczanowicz, A. Pilc, St. Grzelczyk, A. Szpyrkowicz, Z. Kohman and J. Sznajder	33
33 Synthesis of Ethyl Amines from Acetaldehyde, Hydrogen and Ammonia in Presence of A New Dehydrating Hydrogenating Catalyst — by E. Treszczanowicz, I. Jaworska and W. Kaźmierowicz	36
36 Experiments to Obtain Higher Concentration of Carbon Tetrachloride in Products of Non-Catalytic Chlorination of Methane — by H. Stegner, K. Marczevska and E. Treszczanowicz	39
39 Copper Catalyst of Raney Type in the Process of Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone — by E. Kohmanowa and E. Treszczanowicz	42
42 Estimation of $MgO-SiO_2$ Catalysts for the Synthesis of Butadiene from Ethyl Alcohol on the Basis of Their Behaviour in the Reaction of Peroxidative Oxidation of Indigo Carmine — by H. Leszczyńska, Zb. Leszczyński and E. Treszczanowicz	45
45 Comparative Investigation of Catalysts for the Synthesis of Butadiene from Ethyl Alcohol — by H. Leszczyńska, Zb. Leszczyński and E. Treszczanowicz	47
47 Investigation of the Raney-Ni Catalysts by Potentiometric and Kinetic Methods — by B. Lipka	55
55 FROM THE WORLD	58
58 CHRONICLE	59
63 BOOK REVIEW	63

BIBLIOGRAPHY

Prenumerata roczna 108— zł, ½ roczna 54— z.

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane są w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendarzowy.

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

Na okresy kwartalne odpowiednio do dnia 10-go m-ca grudnia, marca, czerwca i września.

Na okresy półroczne — do dnia 10-go m-ca grudnia i czerwca.

Na okres roczny — do dnia 10-go m-ca grudnia.

Dotyczy to przyjmowania prenumeraty przez urzędy pocztowe i listonoszy.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

Komitet Redakcyjny: mgr Karol Akerman, mgr inż. Marian Axt, mgr inż. Tadeusz Borucki, prof. dr Stanisław Bretsznajder, mgr inż. Maria Głowacka, mgr inż. Stanisław Miernik, mgr inż. Bolesław Szatański, prof. dr Wojciech Świętosławski, prof. dr Tadeusz Urbański, mgr inż. Wacław Zieliński

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny mgr inż. F. Wajngot
Administracja. Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, ½ strony 900.— zł, ¼ strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Oddano do składania 24.11.54. Podpisano do druku 4.2.55.

Druk ukończono 8.2.55. Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 1566c/54. B-6-874.

Nakład 2.950 egz. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86 × 122.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA NAUKOWO-TECHNICZNEGO INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

Treść rocznika 1955 XI(34)

CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

A. KRAUSE — O badaniach podstawowych w katalizie	Str. 11
St. GRZELCZYK, I. JAWORSKA, Z. KOHMAN, J. SZNAJDER i E. TRESZCZANOWICZ — Nowy trwały katalityczny kontakt do syntezy acetonu z alkoholu etylowego	28
E. TRESZCZANOWICZ, A. PILC, St. GRZELCZYK, A. SZPYRKOWICZ, Z. KOHMAN i J. SZNAJDER — Nowy kontakt do syntezy acetonu z alkoholu etylowego	33
E. TRESZCZANOWICZ, I. JAWORSKA i W. KĄZMIEROWICZ — Synteza etyloamin z aldehydu octowego, wodoru i amoniaku w obecności nowego kontaktu dehydracyjno-uwodorniającego	36
Ł. KOHMANOWA i E. TRESZCZANOWICZ — Kontakty miedziowe typu Raneya w procesie odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu	42
H. LESZCZYŃSKA, Zb. LESZCZYŃSKI i E. TRESZCZANOWICZ — Ocena kontaktów $MgO-SiO_2$ do syntezy butadienu z alkoholu etylowego na podstawie zachowania się w reakcji peroksydacyjnego utleniania indygo karminu	45
H. LESZCZYŃSKA, Zb. LESZCZYŃSKI i E. TRESZCZANOWICZ — Porównawcze badania kontaktów do syntezy butadienu z alkoholu etylowego	47
B. LIPKA — Badania kontaktów Ni-Raneya metodą kinetyczną oraz potencjometryczną	55
W. TOMASSI i W. JODZEWICZ — O łatwym sposobie wytwarzania niektórych elektrod drugiego rodzaju i o zachowaniu się tych elektrod w środowisku nietypowym	129
A. ORSZAGH — O badaniu mieszanin ciekłych, cz. II	133
M. SARNOWSKI, J. KRAWCZYK i J. ZYGADŁO — Sole podwójne w układach: $Ca(NO_3)_2-KNO_3-H_2O$, $Ca(NO_3)_2-RbNO_3-H_2O$ i $Ca(NO_3)_2-CsNO_3-H_2O$	171
M. KRANZ — O żółczeniach i oranżach chromowych	174
B. BORKOWSKI — Amfoteryczne wodorotlenki metali jako stabilizatory nadtlenu wodoru	184
M. SARNOWSKI, J. KRAWCZYK i J. ŚCIENSKA — Otrzymywanie nowej soli kompleksowej: $Ca(NO_3)_2 \cdot CO-(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$	228
L. WASILEWSKI i A. KOBYLECZYK — Rozpuszczalność nadsiarczuanu amonu w wodnych roztworach kwasnego siarczuanu amonu	232
L. WASILEWSKI i A. KOBYLECZYK — Analiza procesu periodycznego otrzymywania krystalicznego nadsiarczuanu amonu	235
L. WASILEWSKI i A. KOBYLECZYK — Warunki tworzenia się krystalicznego nadsiarczuanu amonowego w procesie ciągłym	241
L. WASILEWSKI i A. KOBYLECZYK — Znaczenie katody w procesie ciągłego otrzymywania krystalicznego nadsiarczuanu amonu	247
A. KRAUSE — O działaniu czteroskładnikowych katalizatorów wodorotlenków metali w rozkładzie H_2O_2	291
U. FALL, L. KOHMAN i J. SZNAJDER — Próby estryfikacji wobec wymieniaczy jonowych stosowanych jako katalizatory	294
M. SARNOWSKI, J. ZYGADŁO i I. ŚCIENSKA — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych, cz. II	422
M. SARNOWSKI, B. BARANOWSKI i J. ZYGADŁO — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych, cz. III	425

J. DUBIK — Badania zjawisk dyfuzyjnych na substancjach porowatych w zakresie wyższych ciśnień	430
J. BERAK — Wpływ własności fizykochemicznych nośnika na aktywność kontaktów żelaznych do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha	432
Z. SOKALSKI i P. SZOTA — Wstępne badania nad uszlachetnianiem ziemi krzemionkowej do produkcji nośnika	437
J. MAJEWSKI — Adiabatyczna absorpcja chlorowodoru w wodzie	487
W. TOMASSI, A. FRĄCKIEWICZ i M. SANCHEZ — Badania nad metodą posługiwania się elektrodami proszkowymi	492
A. GROSSMAN i B. KALINOWSKI — Określenie mechanicznych własności ubijanego wsadu koksowniczego w zastosowaniu do oceny wpływu domieszek ciekłych	594
Z. BŁASZKOWSKA i J. KUCHARSKI — Badania nad skutecznością metod elektromagnetycznych do celów przygotowania wody zasilającej kotły parowe	617
A. GROSSMAN — Wpływ zawartości wilgoci i sposobu suszenia próbek na oznaczenie zdolności spiekania węgla	648
J. BUBNICKA — Wyznaczanie ciężarów cząsteczkowych produktów benzolowych	650

CHEMIA NIEORGANICZNA

S. BRETSZNAJDER, J. BOCZAR, J. PIKORSKI i J. POROWSKI — Hydroliza siarczuanu glinowego w roztworach w wysokiej temperaturze	89
J. KĘPIŃSKI — Dwutlenek chloru, cz. II	124
M. KRANZ — Otrzymywanie kwasu solnego w laboratorium	152
S. BRETSZNAJDER i W. KOTOWSKA — Rozpuszczalność alunu glinowo-amonowego w wodnych roztworach kwasu siarkowego	285
A. SWINARSKI i M. CZAKIS — Oznaczanie rozpuszczalności niektórych rodanortęcianów	384
W. TRZEBIATOWSKI i P. ROZDZIAŁ — Badania nad zawartością mikroelementów w krajowych fosforach	613

CHEMIA ORGANICZNA

Z. BUCZKOWSKI i J. LANGE — Środki lecznicze pochodne furfuralu, cz. I	98
S. GALINOWSKI i S. ŚWIATŁY — O pochodnych bromowych kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego	140
J. KULEZA i W. MADALIŃSKI — Otrzymywanie p-metyloacetofenonu przez utlenianie p-cymenu kwasem azotowym	141
M. MOLL — O glikozydowych połączeniach kwasu p-aminosalicylowego	165
J. GRONOWSKA — Próby otrzymywania leukorubrofenu z gwajakolu i chloroformu	251
L. PRAJER — Otrzymywanie 2,3-dwuhydroksynaftalenu	304
A. ŚWIRSKA, J. LANGE i Z. BUCZKOWSKI — Środki lecznicze pochodne furfuralu, cz. II	306
T. POMPOWSKI, Z. DUDZIŃSKI i A. KOSIŃSKI — Katalityczne otrzymywanie etylenu z alkoholu etylowego	507
W. DAHLIG — Otrzymywanie styrenu zmodyfikowaną metodą dekarboksylacji kwasu cynamonowego	518
Z. ECKSTEIN — Z zagadnień otrzymywania środków chwastobójczych, cz. I	627

	Str.		Str.
W. STACHURA — p-Nitrofenetol. Metody syntezy z nitrochlorobenzenu	630	J. DOWNAROWICZ i W. MAŁECKI — Analiza spektrograficzna czystego ołowiu	687
E. BOROWSKI i J. KONOPA — Synteza ureidu kwasu fenyllooctowego	635	J. CZAKOW i T. PUKAS — Spektrograficzne oznaczanie fluoru w karbidzie	691
DZIAŁ ANALITYCZNY		Z. ZAGÓRSKI i S. OLSZAŃSKI — Analityczne zastosowanie elektronowego aparatu do regulowania czasu trwania kropli elektrody rtęciowej	693
W. KEMULA, A. HULANICKI i S. RUBEL — Kolorymetryczne oznaczanie żelaza w cynku	99	W. KOWALSKI i M. SZWANENFELD — Fotokolorymetryczne oznaczanie P_2O_5 w nawozach sztucznych w postaci molibdeniano-wanadano-fosforowego związku zespolonego	698
W. KEMULA, A. HULANICKI i S. RUBEL — Oznaczanie domieszek ołowiu, kadmu, cyny i żelaza w cynku	102	Z. MARGASIŃSKI i H. RAFAŁOWSKA — Zastosowanie metody mikrokrytalograficznej do wykrywania niektórych pochodnych kwasu nikotynowego w środkach leczniczych	700
A. BASIŃSKI i M. LANGO — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu, cz. III	145	L. POLACZEK i W. DMOWSKA — Oznaczanie octanu dl-alfa-tokoferolu i jego zanieczyszczeń w syntetycznym preparacie czystym i technicznym	702
J. MINCZEWSKI i J. TROMSZCZYŃSKI — W sprawie oznaczania wody metodą acetylenową	147	B. ŁUCKA i H. TABORSKA — Oznaczanie niektórych środków leczniczych metodą bromowania w bezwodnym kwasie octowym	706
A. HULANICKI i B. GLUCK — Kolorymetryczna metoda oznaczania zawartości srebra w emulsjach fotograficznych	149	K. KALINOWSKI — Kulometryczne oznaczanie pantokain za pomocą elektrochemicznego utleniania bromem	710
Z. ŁADA — Zastosowanie wersenianu do oznaczania zawartości rtęci w produktach pośrednich syntezy merliotatu	201	TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA	
A. BASIŃSKI i Z. ORYLSKI — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu, cz. IV	203	S. BRETSZNAJDER — O szybkości reakcji utleniania amoniaku, cz. I	13
Z. MARCZENKO i I. PACEWSKA — Oznaczanie miedzi, manganu i ołowiu w surowcach przemysłu gumowego	253	S. BRETSZNAJDER — O szybkości reakcji utleniania amoniaku, cz. III	17
W. CZERWIŃSKI i J. POHOSKA — Metody ilościowego oznaczania kauczków w gumach	258	S. BRETSZNAJDER — Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego, cz. V	115
R. PIETRUCZUK — Szybka metoda oznaczania wody w cieczach organicznych	311	T. ADAMSKI i M. KLIMEK — Z badań nad procesem tzw. kaustyfikacji sody	117
J. MŁODECKA — Oznaczanie izomerów ksylenu	315	J. SZAFNICKI — W sprawie możliwości zużytkowania żużli wielkopieczowych w rolnictwie i przemyśle nawozów sztucznych	223
O. KACHELSKA — O zastosowaniu niektórych soli kwasu trójtlenowego w analizie jakościowej kationów	317	W. KOWALSKI — Wpływ zawartości $MgCO_3$ w kamieniu wapiennym na rozkład saletry amonowej w saletraku	287
L. GRZELEWSKI i S. CIBOROWSKI — Oznaczanie benzenu, toluenu i ksylenu w ich mieszaninie	375	K. AKERMAN i inni — Doświadczalna produkcja 1000 ton termofosfatu magnezowego topionego	364
K. BOLEWSKI i W. ŁOGINOW — Zastosowanie konduktometrii w rozdzielczej chromatografii bibułowej	380	Z. KWAPNIEWSKI — Termofosfat magnezowy jako równoczesne źródło fosforu i magnezu dla roślin	366
K. KAPITAŃCZYK i M. MIEDZIŃSKI — Oznaczanie dwutlenku węgla aparatem Ströhleina w węglanach, wapieniach, marglach oraz fosforytach	521	M. GÓRSKI i T. STOBIECKI — Woda amoniakalna jako nawóz sztuczny	417
Z. BELLEN i B. SĘKOWSKA — Oznaczanie kwasu bursztynowego, maleinowego i fumarowego obok siebie	523	J. SCHROEDER — Badania nad wpływem dodatków na szybkość azotowania karbidu wapniowego	442
N. BELLEN i M. JUROWSKA-WERNEROWA — Oznaczanie zawartości kwasów dwu- i trójtlenowych w kwasie jednochlorooctowym	526	E. BŁASIAK — O otrzymywaniu termofosfatu serpentynowego w piecu elektrycznym	446
E. BAKÁCS — Oznaczanie jonów fosforanowych za pomocą mianowanego roztworu siarczanu magnezowego	641	W. MAZGAJ i J. KWIECIEŃ — Przerób apatytu „Kola-koncentrat” na drodze mokrej za pomocą kwasu azotowego	449
S. BYRDY — Metoda biologicznego badania na toksyczność preparatów owadobójczych o działaniu wewnętrznym na pątyczaku	643	E. HERDEGEN i J. NADOLSKA — Badania nad amoniakami	455
S. BYRDY, K. GÓRECKI i A. KOŁODZIEJCZYK — Ilościowe oznaczanie izomeru gamma sześciochlorocykloheksanu metodą biologiczną	645	A. SWINARSKI — Mechanizm absorpcji tlenków azotu przez kwas siarkowy	485
W. KEMULA — Nowe metody analityczne w Polsce	657	K. ADWENTOWSKI i E. ZIELIŃSKI — Poszukiwanie krajowych źródeł gazów szlachetnych	502
J. ŚWIĘTOSŁAWSKA — Zastosowanie metod statystycznych do oceny wyników analizy chemicznej	659	K. AKERMAN P. HOFFMANN i H. LESZCZYŃSKA — Rafinacja koncentratów siarkowych ze złóż polskich przez filtrację	610
J. MINCZEWSKI — O kadry dla nowoczesnej chemii analitycznej w Polsce	665	TECHNOLOGIA ORGANICZNA	
Z. ŁADA — Polska chemia analityczna w latach 1945—55 w cyfrach	669	E. TRESZCZANOWICZ i J. ABRAMOWICZ — Światowe kierunki rozwojowe wielkiej syntezy organicznej	2
B. BOBRAŃSKI — Nowsze osiągnięcia w dziedzinie ilościowej analizy elementarnej związków organicznych	670	E. BŁASIAK — Obliczanie teoretycznie możliwej wydajności w syntezie metanolu	25
T. LIPIEC — Zastosowanie odczynników organicznych do wytrącania osadów analitycznych na drodze pośredniej (w roztworach jednorodnych)	675	H. STEGNER, K. MARCZEWSKA i E. TRESZCZANOWICZ — Próby powiększenia stężenia czterochloru węgla w produktach niekatalizacyjnego chlorowania metanu	39
F. KACPRZAK i Z. OLSZEWSKI — Chromatografia bibułowa w zastosowaniu do analizy barwników	677	S. TERTIL — Utwory sapropelowe jako surowiec dla chemicznej przeróbki	85
W. KEMULA, W. BRACHACZEK i A. HULANICKI — Spektrograficzna metoda analizy roztworów, cz. I	679		
W. KLIMECKI — Kontrola prawidłowości analiz spektrograficznych	683		

L. JAKUBOWICZ — Badania nad składem krajowego wosku montanowego	135	T. CZARNOTA, J. ORŁOWSKI i J. CIBOROWSKI — O kontaktowym utlenianiu naftalenu do bezwodnika ftalowego metodą fluidyzacji	295
I. JAKOBSON — Barwniki metalokompleksowe, ich budowa i własności	167	APARATURA, KONTROLA I AUTOMATYZACJA PROCESÓW	
L. KUCZYŃSKI i A. NAWOJSKI — Rozdzielanie frakcji pikolinowej zasad pirydynowych	190	J. POTYŃSKI — Klimatyzacja przemysłowa	110
J. BRZEZIŃSKI, M. KOZIŃSKI i Z. WIRPSZA — Dwucyanodwuamid jako surowiec do tłoczysz, cz. III	193	A. STANKIEWICZ — Gazowa komora korozyjna	151
J. FEJGIN, M. TOMASZEWICZ i W. ŻOŁĘDZIOWSKI — Otrzymywanie n-butoksychlorosilanów	198	A. GRODOŃ, A. GROSSMAN i B. KALINOWSKI — Utrzymywanie sprawności rur pieca do ciągłej destylacji smoły	205
R. A. KOLIŃSKI — Współczesne metody przemysłowej syntezy fenolu	265	R. SIERBIN — Recykulowanie gazów kominowych metodą racjonalnego ogrzewania aparatów technologicznych	215
M. TANIEWSKI — Przyczynek do badań nad usiecianiem polialkoholu winylowego	302	H. WOŁK-ŁANIEWSKA — Korozja żeliw przez smołopochodne	261
K. BARAŃSKI — Niektóre problemy surowcowe i ekonomiczne produkcji olefin gazowych dla syntezy chemicznej	343	E. SCHNEIDER i R. MAJEWSKI — Technika prasowania wtłaskowego	278
R. DOBROWOLSKI — Problem syntyny w Polsce	347	L. LEŚNIEWICZ — Urządzenie do zateżniania i odprowadzania roztworów za pomocą palnika nurnikowego	308
Z. ECKSTEIN i J. NADOLSKI — Próby półtechniczne otrzymywania alkoholu allilowego	371	M. J. HETMAN — Taśmy przenośnikowe z polichlorku winylu dla przemysłu węglowego	370
K. MITORAJ — Synteza węglowodorów pod ciśnieniem normalnym przy użyciu katalizatora żelazowego	439	H. JODKO i M. WIEKIERA — Badanie kwasoodporności tworzyw ceramicznych w kwasie azotowym i porównanie wyników z metodami konwencjonalnymi	637
W. KRAMARZ — Aktywacja krajowych rud darniowych do sporządzania mas wiążących do odsiarczania gazu syntezowego	445	DZIAŁ OGÓLNY	
J. OBŁOJ — Badania nad syntezą kwasów tłuszczowych	457	Od redakcji	1
W. MAZGAJ, M. SARNOWSKI i J. ZYGADŁO — Otrzymywanie cyjanowodoru z metanu, amoniaku i powietrza	462	A. PILC — Zapobieganie wybuchom mieszanin palnych par i gazów z powietrzem za pomocą obojętnych gazów, cz. I	20
Z. SOKALSKI i P. SZOTA — O niektórych zagadnieniach polimeryzacji blokowej metakrylanu metylu	464	W. NOWAKOWSKI — Zarys organizacji i uporządkowania gospodarki ściekami w przemyśle chemicznym	69
F. KACPRZAK — Barwniki do poprawienia odcienia	494	S. PAWLIKOWSKI — Zastosowanie tlenu w procesach przemysłu chemicznego	78
J. FEJGIN — Otrzymywanie silikonowych lakierów żaroodpornych	510	Zadania przemysłu chemicznego w 1955 r.	109
K. KOWALSKI — Kleje fenolowo-formaldehadowe do klejenia na zimno	517	L. DROŻDŻ — Uwagi o rozwoju socjalistycznego współzawodnictwa w przemyśle chemicznym	213
H. ZIELIŃSKI — Racjonalne wykorzystanie węgla płomiennych i gazowo-płomiennych	550	W. KRYGIEŁOWA i J. KUCHARSKI — Próby odkrzemiania wody do celów kotłowych za pomocą odpadkowego szlamu z oczyszczania solanki w zakładach przemysłu sodowego	230
A. BYLICKI, D. ROSTAFIŃSKA i M. WNEK — Z badań nad metodyką bilansu zasad organicznych z produktów koksowania	565	Od redakcji	327
A. BYLICKI — Zasady organiczne z produktów koksowania jako baza surowcowa produkcji kwasów nikotynowych	571	B. RUMIŃSKI — O pełne osiągnięcia w kosztach i asortymentach	328
J. GÓRZYŃSKA, H. MAJEWSKA i J. WERLE — Z badań nad fizykochemią smoły niskotemperaturowej	575	K. AKERMAN i P. HOFFMANN — Dziesięciolecie polskiego przemysłu nawozów fosforowych	331
J. SZUBA i U. ŚNIEŻEK — Charakterystyka i własności wysokowrzęcych frakcji smoły koksowniczej, cz. I	579	H. KONAR — Dziesięć lat przemysłu farmaceutycznego	334
B. KALINOWSKI, J. SZUBA i R. ŚWIERCZEK — Otrzymywanie wysokoprocentowego naftalenu na drodze ciągłej bezprzeponowej kondensacji par oleju naftaleno-	586	A. LACH — Dorobek przemysłu barwnikarskiego w okresie dziesięciolecia	336
B. KALINOWSKI i T. NIEWIADOMSKI — Węglpochodne z przeróbki ciekłych produktów koksowania węgla kamiennego	590	Z. KLONOWSKI — Polski przemysł farb i lakierów w ostatnim dziesięcioleciu	340
T. GRUBERSKI — Olej płuczkowy jako źródło surowców dla przemysłu chemicznego	623	A. PILC — Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin palnych par i gazów z powietrzem, cz. III	357
M. TANIEWSKI i D. SZOMBIERSKA — Wodochłonność błon z oleju lnianego	625	A. PILC — Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin palnych par i gazów z powietrzem, cz. III	359
		A. KOWALSKI — Słowo wstępne	397
		A. RADLIŃSKI, W. PŁASKURA i T. STOBIECKI — Rozwój przemysłu wielkiej syntezy chemicznej w minionym dziesięcioleciu	397
		K. LAIDLER — Zakłady Przemysłu Azotowego Kędzierzyn	404
		J. HOSOWICZ — Zakłady Chemiczne Oświęcim	413
		G. GAWECKA — Przegląd nowych metod pracy w przemyśle chemicznym	463
		W. BRUD — Jak wykonać i pogłębić zadania przemysłu chemicznego w II półroczu 1955 r.	473
		B. PASTUSZKA — Dziesięć lat przemysłu gumowego w Polsce Odrodzonej	476
		J. KUCHARSKI — Zagadnienia ustalania niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków przemysłowych	480
		S. MACIASZEK — Odfenolowanie wód ściekowych w zakładach tworzyw sztucznych	483
INŻYNIERIA CHEMICZNA			
J. BARCICKI, A. BARCICKA i A. WAKSMUNDZKI — Teoretyczne podstawy mineralizacji pęcherzyków powietrza w procesie flotacji	72		
M. BUKAŁA, J. MAJEWSKI i W. RODZIŃSKI — Aparat do wyznaczania krzywych składu ciekłych mieszanin	94		
M. BUKAŁA, J. MAJEWSKI i W. RODZIŃSKI — Nomogramy do wyznaczania krzywej równowagi międzyfazowej ciecz-para z krzywej składu dla dwuskładnikowych mieszanin cieczy	186		

T. LIPIEC — Możliwość zastosowania amidu kwasu tiooctowego (AKT) jako odtrutki przy zatruciach metalami ciężkimi	520
A. SZPILEWICZ — Przemysł koksochemiczny Związku Radzieckiego	537
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI — Problem należytego wykorzystania surowców organicznych	539
M. WNEK — Niektóre zagadnienia przeróbki koksochemicznej	541
R. SZCZEPANIK — Podstawowe wytyczne przerobu smoły wysokotemperaturowej	547
M. LENARTOWSKI — Na marginesie dyskusji o rozwoju przemysłu węglpochodnych	555
S. MILCZANOWSKI — W sprawie pełnego wykorzystania zdolności produkcyjnych	597
W. JACKIEWICZ — Historia Chorzowskich Zakładów Azotowych	600
W. HENNEL — Zagadnienia typizacji przy projektowaniu laboratoriów, cz. I	605

RÓŻNE

A. DORABIALSKA — Sesja naukowa Polskiej Akademii Nauk poświęcona Marii Skłodowskiej-Curie	106
PATENTY POLSKIE	154
P. ZABYSTRZAN — Zagadnienie smoły w budownictwie	221
H. OSMÓLSKI — Związki chemiczne wskazujące temperaturę	271
Z. DUDZIŃSKI — Nowa metoda pracy Dąbrowy-Wrony „Od laboranta do aparaturowego”	386
A. GRZYBOWSKI — Wykres awaryjny	527
A. JARZYŃSKI — Wojciech Świętosławski — twórca nowych dróg badania węgla	533
M. SKOWERSKI — Notatka z praktyki w Związku Radzieckim	556
Z. SYNOWIEDZKI — Perspektywa wykorzystania w Polsce doświadczeń produkcji i nauki radzieckiej w dziedzinie antybiotyków	558
J. MINCZEWSKI — O chemii analitycznej w ZSRR	560
J. GDYNIA — Refleksje z praktyki w Węgierskiej Republice Ludowej	562
W. DAHLIG — Z pobytu na praktyce w NRD	608

NORMY

D. FRONSKI — Normalizacja w resorcie przemysłu chemicznego	113
B. SZATAŃSKI — Schematy chemicznych procesów technologicznych	161
Normy MPChem	388

KRONIKA KRAJOWA

Sprawozdanie z Kolokwium w Oświęcimiu poświęconego problematyce badań przemysłowych procesów katalitycznych	59
II Krajowy Zjazd Racjonalizatorów Przemysłu Chemicznego we Wrocławiu	62
Analiza przebiegu ruchu wynalazczości pracowniczej w ciągu trzech kwartałów 1954 r.	63
Informacje o najważniejszych uchwałach Kolegium MPChem	208
Narada w sprawie Kalendarza Chemicznego	208
Z planu problemowego PAN na r. 1955	209
II Konferencja Teoretyczna. Chemików w Spale	210
Narada w sprawie bhp w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego	262
Posiedzenie Kolegium Ministerstwa Przemysłu Chemicznego w Zakładach Azotowych w Tarnowie	321
Analiza wykonania zadań w zakresie wynalazczości pracowniczej w stosunku do planu za rok 1954	323
Czasopismo „Przemysł Chemiczny” w okresie międzywojennym i w ostatnim dziesięcioleciu	389

Str.		Str.
	Z pobytu Ministra Przemysłu Chemicznego ZSRR w Polsce	392
	Narada robocza w sprawie ścieków i wody	393
	Z działalności oddziału warszawskiego SNTITPChem	393
	Uchwały Kolegium i Kierownictwa Resortu Ministra Przemysłu Chemicznego za I kwartał 1955 r.	395
	Chemia na wystawie pt. „Postęp techniczny w służbie człowieka” w Pałacu Kultury i Nauki im. Stalina w Warszawie	395
	Polska Chemia na XXIV Międzynarodowych Targach Poznańskich	396
	Sprawozdanie z Kolokwium w Oświęcimiu poświęconego zagadnieniom produkcji związków alifatycznych jako bazy dla przemysłu chemicznego organicznego	470
	Kolegium Ministerstwa Przemysłu Chemicznego poświęcone przodującym metodom pracy w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych	529

ZE ŚWIATA

Smary syntetyczne otrzymane przez polimeryzację estrów nienasyconych (Francja)	58
Kauczuki silikonowe (Anglia) — W. W.	59
Starzenie się i odporność na czynniki atmosferyczne kauczuku wulkanizowanego (Francja) — W. W.	154
Miareczkowanie w środowisku niewodnym (Anglia) — Z. R.	155
Barwniki fototropowe (Anglia) — M. Graliński	321
Zmiany występujące w elastomerach wskutek promieniowania kobaltu 60 (Stany Zjednoczone) — W. W.	389

KRONIKA ZAGRANICZNA

	156
	207
	530
	712

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

Z. S. Roginskij: Adsorbpcja i kataliz na nieodnorodnych powierzchniach — S. Bretsznajder	63
O dobry podręcznik chemii nieorganicznej dla naszej studiującej młodzieży (M. Axt)	157
Antoni Basiński — Chemia Nieorganiczna i Ogólna, Warszawa 1953 (A. Houwalt)	158
„Kalendarz Chemiczny”, Część I ogólna, Warszawa (E. J.)	264
W sprawie podręcznika A. Basińskiego „Chemia nieorganiczna” (A. Swinarski)	325
Krzywdząca „recenzja” (J. Hurwic)	325
J. Kucharski i B. Koziorowski — Oczyszczanie ścieków przemysłowych — Metody i przykłady, Warszawa (W. N.)	532
P. Reboux — Phenomènes de fluidisation (J. Ciborowski)	714
W. N. Dawydoff — Bestimmung des Molekulargewichts von Polyamiden, (W. Zieliński)	714

GŁOSY CZYTELNIKÓW

Wypowiedzi K. Akermana i T. Rogozińskiego w sprawie artykułu „Aktualne problemy w przemyśle chloru”	64
Lekkie wirniki mieszadeł turbinowych	108
Spostrzeżenia dotyczące uczuleń na 4-hydroksypirydynę i niektóre jej pochodne (H. Bojarska-Dahlig)	108
Wrażenia z Konferencji Naukowej na temat leków syntetycznych	159
Chromatografia środków optycznie bielących (S. Bartkiewicz i W. Klupś)	160
W sprawie artykułu I. Bursztyna „Klejenie metali” (W. Dahlig i I. Bursztyn)	211
Dlaczego nie stosuje się w Oświęcimiu kwasu solnego do uszlachetniania ziemi krzemionkowej (M. Axt)	714

Spis treści wg nazwisk autorów

	Str.		Str.
ADAMSKI T. i KLIMEK M. — Z badań nad procesem tzw. kaustyfikacji sody	117	BRUD W. — Jak wykonać i pogłębić zadania przemysłu chemicznego w II półroczu 1955 r.	473
ADWENTOWSKI K. i ZIELIŃSKI E. — Poszukiwanie krajowych źródeł gazów szlachetnych	502	BRZEZIŃSKI J., KOZIŃSKI M. i WIRPSZA Z. — Dwucyjanodwuamid jako surowiec do tłoczyw, cz. III	193
AKERMAN K. i HOFFMANN P. — Dziesięciolecie polskiego przemysłu nawozów fosforowych	331	BUBNICKA J. — Wyznaczanie ciężarów cząsteczkowych produktów benzolowych	650
AKERMAN K., HOFFMANN P. i LESZCZYŃSKA H. — Rafinacja koncentratów siarkowych ze złóż polskich przez filtrację	610	BUCZKOWSKI Z. i LANGE J. — Środki lecznicze pochodne furfuralu, cz. I	98
AKERMAN K. i inni — Doświadczalna produkcja 1000 ton termofosfatu magnezowego topionego	364	BUKAŁA M., MAJEWSKI J. i RODZIŃSKI W. — Aparat do wyznaczania krzywych składu ciekłych mieszanin	94
AXT M. — O dobry podręcznik chemii nieorganicznej dla naszej studiującej młodzieży	157	BUKAŁA M., MAJEWSKI J. i RODZIŃSKI W. — Nomogramy do wyznaczania krzywych równowagi międzyfazowej ciecz-para z krzywej składu dla dwuskładnikowych mieszanin cieczy	186
AXT M. — Dlaczego nie stosuje się w Oświęcimiu kwasu solnego do uszlachetniania ziemi krzemionkowej	714	BURSZTYN I. — List w sprawie artykułu „Klejenie metali”	211
BAKACS E. — Oznaczanie jonów fosforanowych za pomocą mianowanego roztworu siarczanu magnezowego	641	BYLICKI A. — Zasady organiczne z produktów koksovania jako baza surowcowa produkcji kwasów niktynowych	571
BARAŃSKI K. — Niektóre problemy surowcowe i ekonomiczne produkcji olefin gazowych dla syntezy chemicznej	343	BYLICKI A., ROSTAFIŃSKA D. i WŃEK M. — Z badań nad metodyką bilansu zasad organicznych z produktów koksovania	565
BARCICKI J., BARCICKA A. i WAKSMUNDZKI A. — Teoretyczne podstawy mineralizacji pęcherzyków powietrza w procesie flotacji	72	BYRDY S. — Metoda biologicznego badania na toksyczność preparatów owadobójczych o działaniu wewnętrznym na patyczaku	643
BARTKOWICZ S. i KLUPŚ W. — Chromatografia środków optycznie bielących	160	BYRDY S., GORECKI K. i KOŁODZIEJCZYK A. — Ilościowe oznaczanie izomeru gamma sześciochlorocykloheksanu metodą biologiczną	645
BASIŃSKI A. i LANGO M. — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu, cz. III	145	CIBOROWSKI J. — Recenzja książki P. Reboux	714
BASIŃSKI A. i ORYLSKI Z. — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu, cz. IV	203	CZAKOW J. i PUKAS T. — Spektrograficzne oznaczanie fluoru w karbidzie	691
BELLEN N. i JUROWSKA-WERNEROWA M. — Oznaczanie zawartości kwasów dwu- i trójchlorooctowego w kwasie jednoclorooctowym	526	CZARNOTA T., ORŁOWSKI J. i CIBOROWSKI J. — O kontaktowym utlenianiu naftalenu do bezwodnika ftalowego metodą fluidyzacji	295
BELLEN Z. i SEKOWSKA B. — Oznaczanie kwasu bursztynowego, maleinowego i fumarowego obok siebie	523	CZERWIŃSKI W. i POHOSKA J. — Metody ilościowego oznaczania kauczuku w gumach	258
BERAK J. — Wpływ własności fizykochemicznych nośnika na aktywność kontaktów żelaznych do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha	432	DAHLING W. — List w sprawie artykułu I. Bursztyna „Klejenie metali”	211
BLASIAK E. — Obliczanie teoretycznie możliwej wydajności w syntezie metanolu	25	DAHLIG W. — Otrzymywanie styrenu zmodyfikowaną metodą dekarboksylacji kwasu cynamonowego	518
BLASIAK E. — O otrzymywaniu termofosfatu serpentynowego w piecu elektrycznym	446	DAHLIG W. — Z pobytu na praktyce w NRD	608
BLASZKOWSKA Z. i KUCHARSKI J. — Badania nad skutecznością metod elektromagnetycznych do celów przygotowania wody zasilającej kotły parowe	617	DOBROWOLSKI R. — Problem syntyny w Polsce	347
BOBRAŃSKI B. — Nowsze osiągnięcia w dziedzinie ilościowej analizy elementowej związków organicznych	670	DORABIALSKA A. — Sesja Naukowa Polskiej Akademii Nauk poświęcona Marii Skłodowskiej-Curie	106
BOJARSKA-DAHLIG H. — Spostrzeżenia dotyczące uczenia na 4-hydroksypirydynę i niektóre jej pochodne	108	DOWNAROWICZ J. i MAŁECKI W. — Analiza spektrograficzna czystego ołowiu	687
BOLEWSKI K. i ŁOGINOW W. — Zastosowanie konduktometrii w rozdzielczej chromatografii bibułowej	380	DROŻDŻ L. — Uwagi o rozwoju socjalistycznego współzawodnictwa w przemyśle chemicznym	213
BORKOWSKI B. — Amfoteryczne wodorotlenki metali jako stabilizatory nadtlenu wodoru	184	DUBIK J. — Badania zjawisk dyfuzyjnych na substancjach porowatych w zakresie wyższych ciśnień	430
BOROWSKI E. i KONOPA J. — Synteza ureidu kwasu fenylooctowego	635	DUDZIŃSKI Z. — Nowa metoda pracy Dąbrowy-Wrony „Od laboranta do aparaturowego”	386
BRETSZNAJDER S. — O szybkości reakcji utleniania amoniaku, cz. I	13	ECKSTEIN Z. — Z zagadnień otrzymywania środków chwastobójczych, cz. I	627
BRETSZNAJDER S. — O szybkości reakcji utleniania amoniaku, cz. II	17	ECKSTEIN Z. i NADOLSKI J. — Próby półtechniczne otrzymywania alkoholu alilowego	371
BRETSZNAJDER S. — Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego, cz. V	115	FALL U., KOHMAN Ł. i SZNAJDER J. — Próby estryfikacji wobec wymiennicy jonowych stosowanych jako katalizatory	294
BRETSZNAJDER S. — Recenzja książki Z. S. Rogińskiego	63	FEJGIN J. — Otrzymywanie silikonowych lakierów żaroodpornych	510
BRETSZNAJDER S., BOCZAR J., PISKORSKI J. POROWSKI J. — Hydroлиза siarczanu glinowego w roztworach w wysokiej temperaturze	89	FEJGIN J., TOMASZEWICZ M. i ŻOŁĘDZIOWSKI W. — Otrzymywanie n-butoksychlorosilanów	198
BRETSZNAJDER S. i KOTOWSKA W. — Rozpuszczalność alunu glinowo-amonowego w wodnych roztworach kwasu siarkowego	285	FRONSKI D. — Normalizacja w resorcie przemysłu chemicznego	113

	Str.		Str.
GALINOWSKI S. i ŚWIATEŁY S. — O pochodnych bromowych kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbo- wego	140	KEMULA W., BRACHACZEK W. i HULANICKI A. — Spektrograficzna metoda analizy roztworów, cz. I . . .	679
GAWECKA G. — Przegląd nowych metod pracy w przemyśle chemicznym	468	KEMULA W., HULANICKI A. i RUBEL S. — Kolory- metryczne oznaczanie żelaza w cynku	99
GDYNIA J. — Refleksje z praktyki w Węgierskiej Republice Ludowej	562	KEMULA W., HULANICKI A. i RUBEL S. — Oznacza- nie domieszek ołowiu, kadmu, cyny i żelaza w cynku . .	102
GÓRSKI M. i STOBIECKI T. — Woda amoniakalna jako nawóz sztuczny	417	KĘPIŃSKI J. — Dwutlenek chloru, cz. II	124
GORZYŃSKA J., MAJEWSKA H. i WERLE J. — Z ba- dań nad fizykochemią smoły niskotemperaturowej . . .	575	KLIMECKI W. — Kontrola prawidłowości analiz spektrograficznych	683
GRODŃ A., GROSSMAN A. i KALINOWSKI B. — Utrzymywanie sprawności rur pieca do ciągłej destyla- cji smoły	205	KŁONOWSKI Z. — Polski przemysł farb i lakierów w ostatnim dziesięcioleciu	340
GRONOWSKA J. — Próby otrzymywania leukorubro- fenu z gwajakolu i chloroformu	251	KOCHMANOWA Ł. i TRESZCZANOWICZ E. — Kon- takty miedziowe typu Raneya w procesie odwodornia- nia cykloheksanolu do cykloheksanonu	42
GROSSMAN A. — Wpływ zawartości wilgoci i spo- sobu suszenia próbek na oznaczenie zdolności spiekania węgla	648	KOLIŃSKI R. A. — Współczesne metody przemysł- owej syntezy fenolu	265
GROSSMAN A. i KALINOWSKI B. — Określenie me- chanicznych własności ubijanego wsadu koksowniczego w zastosowaniu do oceny wpływu domieszek ciekłych .	594	KONAR H. — 10 lat przemysłu farmaceutycznego . . .	334
GRUBERSKI T. — Olej płuczkowy jako źródło su- rowców dla przemysłu chemicznego	623	KOWALSKI A. — Słowo wstępne	397
GRZELCZYK St., JAWORSKA I., KOCHMAN Z., SZNAJDER J. i TRESZCZANOWICZ E. — Nowy trwa- ły katalityczny kontakt do syntezy acetonu z alkoholu etylowego	28	KOWALSKI K. — Kleje fenolowo-formaldehadowe do klejenia na zimno	517
GRZELEWSKI L. i CIBOROWSKI S. — Oznaczanie benzenu, toluenu i ksylenów w ich mieszaninie . . .	375	KOWALSKI W. — Wpływ zawartości $MgCO_3$ w ka- mieniu wapiennym na rozkład saletry amonowej w sa- letrzaku	287
GRZYBOWSKI A. — Wykres awaryjny	527	KOWALSKI W. i SZWANENFELD M. — Fotokolory- metryczne oznaczanie P_2O_5 w nawozach sztucznych w postaci molibdeniano-wanadano-fosforowego związ- ku zespolonego	698
HENNEL W. — Zagadnienia typizacji przy projekto- waniu laboratoriów, cz. I	605	KRAMARZ W. — Aktywacja krajowych rud darnio- wych do sporządzania mas wiążących do odsiarczania gazu syntezowego	445
HERDEGEN E. i NADOLSKA J. — Badania nad amo- niakami	465	KRANZ M. — Otrzymywanie kwasu solnego w labo- ratorium	152
HETMAN M. J. — Taśmy przenośnikowe z polichlor- ku winylu dla przemysłu węglowego	370	KRANZ M. — O żółceniach i oranżach chromowych . .	174
HOSOWICZ J. — Zakłady Chemiczne Oświęcim . . .	413	KRAUSE A. — O badaniach podstawowych w katalizie .	11
HOUWALT A. — Recenzja książki A. Basińskiego . .	158	KRAUSE A. — O działaniu czteroskładnikowych kata- lizatorów wodorotlenków metali w rozkładzie H_2O_2 . .	291
HULANICKI A. i GLUCK B. — Kolorymetryczna me- toda oznaczania zawartości srebra w emulsjach foto- graficznych	149	KRYGIEŁOWA W. i KUCHARSKI J. — Próby odkrze- miania wody do celów kotłowych za pomocą odpadko- wego szlamu z oczyszczania solanki w zakładach prze- mysłu sodowego	230
HURWIC J. — Krzywdząca „recenzja”	325	KWAPNIEWSKI Z. — Termofosfat magnezowy jako równoczesne źródło fosforu i magnezu dla roślin . . .	366
JACKIEWICZ W. — Historia Chorzowskich Zakładów Azotowych	600	KUCHARSKI J. — Zagadnienia ustalania niezbędnego stopnia oczyszczania ścieków przemysłowych	480
JAKOBSON I. — Barwniki metalokompleksowe, ich budowa i własności	167	KUCZYŃSKI L. i NAWOJSKI A. — Rozdzielanie frak- cji pikolinowej zasad pirydynowych	190
JAKUBOWICZ L. — Badania nad składem krajowego wosku montanowego	135	KULESZA J. i MADALIŃSKI W. — Otrzymywanie p-metyloacetofenonu przez utlenianie p-cymenu kwa- sem azotowym	141
JARZYŃSKI A. — Wojciech Świętosławski — twórca nowych dróg badania węgla	533	LACH A. — Dorobek przemysłu barwnikarskiego w okresie dziesięciolecia	336
JODKO H. i WIEKIERA M. — Badanie kwasoodpor- ności tworzyw ceramicznych w kwasie azotowym i po- równanie wyników z metodami konwencjonalnymi . .	637	LAIDLER K. — Zakłady Przemysłu Azotowego Kę- dzierzyn	404
KACHELSKA O. — O zastosowaniu niektórych soli kwasu trójtlenowego w analizie jakościowej katio- nów	317	LENARTOWSKI M. — Na marginesie dyskusji o ro- woju przemysłu węglopochodnych	555
KACPRZAK F. — Barwniki do poprawiania odcienia .	494	LESNIEWICZ L. — Urządzenie do zateżniania i odparo- wania roztworów za pomocą palnika nurnikowego . . .	308
KACPRZAK F. i OLSZEWSKI Z. — Chromatografia bibułowa w zastosowaniu do analizy barwników . . .	677	LESZCZYŃSKA H., LESZCZYŃSKI Zb. i TRESZCZA- NOWICZ E. — Ocena kontaktów $MgO-SiO_2$ do synte- zy butadienu z alkoholu etylowego na podstawie za- chowania się w reakcji peroksydacyjnego utleniania indygokarminu	45
KALINOWSKI B. i NIEWIADOMSKI T. — Węglo- pochodne z przeróbki ciekłych produktów koksowania węgla kamiennego	590	LESZCZYŃSKA H., LESZCZYŃSKI Zb., TRESZCZA- NOWICZ E. — Porównawcze badania kontaktów do syntezy butadienu z alkoholu etylowego	47
KALINOWSKI B., SZUBA J. i ŚWIERCZEK R. — Otrzymywanie wysokoprocentowego naftalenu na dro- dze ciągłej bezprzeponowej kondensacji par oleju naft- alenowego	586	LIPIEC T. — Zastosowanie odczynników organicz- nych do wytrącania osadów analitycznych na drodze pośredniej (w roztworach jednorodnych)	675
KALINOWSKI K. — Kulometryczne oznaczanie pan- tokainy za pomocą elektrochemicznego utleniania bromem	710	LIPIEC T. — Możliwość zastosowania amidu kwasu tiooctowego (AKT) jako odtrutki przy zatruciach me- talami ciężkimi	520
KAPITAŃCZYK K. i MIEDZIŃSKI M. — Oznaczanie dwutlenku węgla aparatem Ströhleina w węglanach, wa- pieniach, marglach oraz fosforatach	521	LIPKA B. — Badania kontaktów Ni-Raneya metodą kinetyczną oraz potencjometryczną	55
KEMULA W. — Nowe metody analityczne w Polsce	657		

	Str.		Str.
ŁADA Z. — Zastosowanie wersenianu do oznaczania zawartości rtęci w produktach pośrednich syntezy mer- tiolatu	201	SARNOWSKI M., BARANOWSKI B. i ZYGADŁO J. — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wod- nych trójskładnikowych, cz. III	425
ŁADA Z. — Polska chemia analityczna w latach 1945—55 w cyfrach	669	SARNOWSKI M., KRAWCZYK J. i SCIENSKA I. — Otrzymywanie nowej soli kompleksowej: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot$ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	228
ŁUCKA B. i TABORSKA H. — Oznaczanie niektórych środków leczniczych metodą bromowania w bezwodnym kwasie octowym	706	SARNOWSKI M., KRAWCZYK J. i ZYGADŁO J. — Sole podwójne w układach: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—RbNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—CsNO}_3\text{—H}_2\text{O}$	171
MACIASZEK S. — Odfenolowanie wód ściekowych w zakładach tworzyw sztucznych	483	SCHNEIDER E. i MAJEWSKI R. — Technika praso- wania wtryskowego	278
MAJEWSKI J. — Adiatatyczna absorpcja chlorowo- doru w wodzie	487	SCHROEDER J. — Badania nad wpływem dodatków na szybkość azotowania karbidu wapniowego	442
MARCZENKO Z. i PACEWSKA I. — Oznaczanie mie- dzy, manganu i ołowiu w surowcach przemysłu gu- mowego	253	SIERBIN R. — Recykulowanie gazów kominowych metodą racjonalnego ogrzewania aparatów technolo- gicznych	215
MARGASIŃSKI Z. i RAFAŁOWSKA H. — Zastoso- wanie metody mikrokrytalograficznej do wykrywania niektórych pochodnych kwasu nikotynowego w środ- kach leczniczych	700	SKOWERSKI M. — Notatka z praktyki w Związku Radzieckim	556
MAZGAJ W. i KWIECIEŃ J. — Przerób apatyty „Kola-koncentrat” na drodze mokrej za pomocą kwasu azotowego	449	SOKALSKI Z. i SZOTA P. — Wstępne badania nad uszlachetnianiem ziemi krzemionkowej do produkcji nośnika	437
MAZGAJ W., SARNOWSKI M. i ZYGADŁO J. — Otrzymywanie cyjanowodoru z metanu, amoniaku i po- wietrza	462	SOKALSKI Z. i SZOTA P. — O niektórych zagadnie- niach polimeryzacji blokowej metakrylanu metylu	464
MILCZANOWSKI S. — W sprawie pełnego wyko- rzystania zdolności produkcyjnych	597	STACHURA W. — p-Nitrofenetol. Metody syntezy z nitrochlorobenzenu	630
MINCZEWSKI J. — O chemii analitycznej w ZSRR	560	STANKIEWICZ A. — Gazowa komora korozyjna	151
MINCZEWSKI J. — O kadry dla nowoczesnej chemii analitycznej w Polsce	665	STEGNER H., MARCZEWSKA K. i TRESZCZANO- WICZ E. — Próby powiększenia stężenia czterochloru węglu w produktach niekatalitycznego chlorowania metanu	39
MINCZEWSKI J. i TROMSZCZYŃSKI J. — W spra- wie oznaczania wody metodą acetylenową	147	SWINARSKI A. — W sprawie podręcznika A. Basiń- skiego	325
MITORAJ K. — Synteza węglowodorów pod ciśnie- niem normalnym przy użyciu katalizatora żelazowego	439	SWINARSKI A. — Mechanizm absorpcji tlenków azo- tu przez kwas siarkowy	485
MŁODECKA J. — Oznaczanie izomerów ksylenu	315	SWINARSKI A. i CZAKIS M. — Oznaczanie rozpusz- czalności niektórych rodanortęcianów	384
MOLL M. — O glikozydowych połączeniach kwasu p-aminosalicylowego	165	SYNOWIEDZKI Z., Perspektywa wykorzystania w Polsce doświadczeń produkcji i nauki radzieckiej w dziedzinie antybiotyków	558
NOWAKOWSKI W. — Zarys organizacji i uporząd- kowania gospodarki ściekami w przemyśle chemicznym	69	SZAFNICKI J. — W sprawie możliwości zużytkowa- nia żużli wielkopiecowych w rolnictwie i przemyśle na- wózów sztucznych	223
OBŁÓJ J. — Badania nad syntezą kwasów tłuszczo- wych	457	SZATAŃSKI B. — Schematy chemicznych procesów technologicznych	161
ORSZAGH A. — O badaniu mieszanin ciekłych, cz. II	133	SZCZEPANIK R. — Podstawowe wytyczne przerobu smół wysokotemperaturowej	547
OSMOŁSKI H. — Związki chemiczne wskazujące tem- peraturę	271	SZPILEWICZ A. — Przemysł Koksochemiczny Związ- ku Radzieckiego	537
PASTUSZKA B. — Dziesięć lat przemysłu gumowego w Polsce Odrodzonej	476	SZUBA J., SNIĘZEK U. — Charakterystyka i własno- ści wysokowrzących frakcji smół koksoowniczej, cz. I	579
PAWLIKOWSKI S. — Zastosowanie tlenu w proce- sach przemysłu chemicznego	78	ŚWIĘTOSŁAWSKA J. — Zastosowanie metod staty- stycznych do oceny wyników analizy chemicznej	659
PIETRUCZUK R. — Szybka metoda oznaczania wody w cieczach organicznych	311	ŚWIĘTOSŁAWSKI W. — Problem należytego wyko- rzystania surowców organicznych	539
PILC A. — Zapobieganie wybuchom mieszanin pal- nych par i gazów z powietrzem za pomocą obojętnych gazów, cz. I	20	SWIRSKA A., LANGE J. i BUCZKOWSKI Z. — Środki lecznicze pochodne furfuralu, cz. II	306
PILC A. — Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin palnych par i gazów z powietrzem, cz. II	357	TANIEWSKI M. — Przyczynek do badań nad usie- ciowaniem polialkoholu winylowego	302
PILC A. — Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin palnych par i gazów z powietrzem, cz. III	359	TANIEWSKI M. i SZOMBIERSKA D. — Wodochłon- ność błon z oleju lnianego	625
POLACZEK L. i DMOWSKA W. — Oznaczanie octanu dl-alfa-tokoferolu i jego zanieczyszczeń w syntetycznym preparacie czystym i technicznym	702	TERTIL S. — Utwory sapolowe jako surowiec dla chemicznej przeróbki	85
POMPOWSKI T., DUDZIŃSKI Z. i KOSIŃSKI A. — Katalityczne otrzymywanie etylenu z alkoholu etylowego	507	TOMASSI W., FRĄCKIEWICZ A. i SANCHEZ M. — Badania nad metodą posługiwania się elektrodami proszkowymi	492
POTYŃSKI J. — Klimatyzacja przemysłowa	110	TOMASSI W. i JODZEWICZ W. — O łatwym sposo- bie wytwarzania niektórych elektrod drugiego rodzaju i o zachowaniu się tych elektrod w środowisku niety- powym	129
PRAJER L. — Otrzymywanie 2,3-dwuhydroksynafta- lenu	304	TRZEBIATOWSKI W. i ROZDZIAŁ P. — Badania nad zawartością mikroelementów w krajowych fosforytach	613
RADLIŃSKI A., PLASKURA W. i STOBIECKI T. — Rozwój przemysłu wielkiej syntezy chemicznej w minio- nym dziesięcioleciu	397	TRESZCZANOWICZ E. i ABRAMOWICZ J. — Świato- we kierunki rozwojowe wielkiej syntezy organicznej	2
RUMIŃSKI B. — O pełne osiągnięcia w kosztach i asortymentach	328		
SARNOWSKI M., BARANOWSKI B. i SCIENSKA I. — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wod- nych trójskładnikowych, cz. II	422		

TRESZCZANOWICZ E., JAWORSKA I., KAŻMIEROWICZ W. — Synteza etyloamin z aldehydu octowego, wodoru i amoniaku w obecności nowego kontaktu dehydratacyjno-uwodorniającego	Str.	WASILEWSKI L. i KOBYŁCZYK A. — Znaczenie katody w procesie ciągłego otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonu	Str.
TRESZCZANOWICZ E., PILC A., GRZELCZYK St., SZPYRKOWICZ A., KOHMAN Z. i SZNAJDER J. — Nowy kontakt do syntezy acetonu z alkoholu etylowego	36	WOŁK-ŁANIEWSKA H. — Korozja żeliw przez smołopochodne	247
WASILEWSKI L. i KOBYŁCZYK A. — Rozpuszczalność nadsiarczanu amonu w wodnych roztworach kwaśnego siarczanu amonu	33	WNĘK M. — Niektóre zagadnienia przeróbki koksochemicznej	261
WASILEWSKI L. i KOBYŁCZYK A. — Analiza procesu periodycznego otrzymywania krystalicznego nadsiarczanu amonu	232	ZABYSTRZAN P. — Zagadnienie smoły w budownictwie	541
WASILEWSKI L. i KOBYŁCZYK A. — Warunki tworzenia się krystalicznego nadsiarczanu amonowego w procesie ciągłym	235	ZAGÓRSKI Z. i OLSZAŃSKI S. — Analityczne zastosowanie elektronowego aparatu do regulowania czasu trwania kropli elektrody rtęciowej	221
	241	ZIELIŃSKI H. — Racjonalne wykorzystanie węgla płomiennych i gazowo-płomiennych	693
		ZIELIŃSKI W. — Recenzja książki W. N. Dawydoff	550
			714

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROK XI (34)

STYCZEŃ 1955

Nr 1

Od Redakcji



66.013 (438) „1954”

Ministerstwo Przemysłu Chemicznego wykonało plan produkcji globalnej w cenach niezmiennych w 103 procentach, co stanowi wzrost w stosunku do 1953 r. o 17%.

Uzyskany przyrost wartości produkcji wskazuje, że progresja rozwojowa przemysłu nie ulega obniżeniu i kształtuje się na poziomie lat 1952 — 1953.

Po raz pierwszy od kilku lat został wykonany plan produkcji kwasu siarkowego. Produkcja kwasu siarkowego wzrosła w stosunku do 1953 r. o 8%, nawozów fosforowych o 11%, produkcja środków ochrony roślin o 55%, nawozów azotowych o 24%, o 6% wzrosła produkcja jedwabiu wiskozowego, o 23% produkcja steelonu, o 25% produkcja włókien ciętych, o 41% produkcja wyrobów farmaceutycznych.

Osiągnięcie pozytywnych wyników w produkcji kwasu siarkowego wynika z realizacji zaleceń przeprowadzonej w roku 1950 ekspertyzy radzieckiej dla zakładów produkujących kwas siarkowy z pirytów oraz z całkowitego opanowania ruchu w Zakładach Chemicznych w Wizowie produkujących kwas na bazie krajowych anhydrytów.

Z wyróżniających się pod względem dodatnich wyników zakładów przemysłu chemicznego należy wymienić Zakłady Farmaceutyczne w Tarchominie i Krakowie, Chodakowskie Zakłady Włókien Sztucznych, Zakłady Przemysłu Azotowego im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie. Zakłady te wykonały z poważną nadwyżką zadania produkcyjne, wykazały ponadplanową obniżkę kosztów, podniosły wydajność pracy.

W przemyśle chemicznym uruchomiono w roku 1954 cały szereg nowych obiektów o podstawowym znaczeniu dla gospodarki narodowej. Kluczową budową, na którą zwrócona jest uwaga całego kraju, są Zakłady Azotowe w Kędzierzynie. Uruchomione w styczniu 1954 r. przez młodą i niedoświadczoną załogę osiągnęły znacznie wyższy poziom produkcji amoniaku i opartych na amoniaku nawozów azotowych od najstarszych polskich Zakładów Przemysłu Azotowego w Chorzowie.

Na terenie kombinatu chemicznego w Dworach uruchomiono nowe poważne wytwórnie chemiczne, z których najważniejsze są fabryki karbidu i syntetycznego kwasu octowego.

Uruchomiono oddziały produkcyjne celulozy w Zakładach Włókien Sztucznych w Jeleniej Górze, witaminy C w Krakowskich Zakładach Farmaceutycznych, cały szereg półproduktów barwnikarskich, farmaceutyków, wyrobów z tworzyw sztucznych, lakierów i emalii, wyrobów przemysłu gumowego itp. o mniej podstawowym znaczeniu.

Nie wszystkie jednak przedsiębiorstwa przemysłu chemicznego mogą poszczycić się pozytywnymi wynikami swej pracy. Nie zrealizowały planu produkcji Krakowskie Zakłady Sodowe, Jeleniogórskie Zakłady Włókien Sztucznych oraz przedsiębiorstwa podległe Centralnemu Zarządowi Budowy Zakładów Chemicznych.

Przekroczyły poważnie zaplanowane koszty produkcji i nie wykonały planu akumulacji Zakłady Przemysłu Azotowego im. P. Findera, Chorzowskie Zakłady Włókien Sztucznych, Inowrocławskie Zakłady Sodowe, Zakłady Tworzyw Sztucznych w Gliwicach i Pustkowie.

Ministerstwo Przemysłu Chemicznego w roku 1954 wydało ostrą walkę objawom marnotrawstwa majątku narodowego. Realizując uchwały III Zjazdu Partii, Kolegium Ministerstwa

w maju ubiegłego roku wyznaczyło sposoby i metody walki o obniżkę kosztów własnych. Zorganizowane w całym przemyśle narady techniczno-ekonomiczne zainteresowały i zmobilizowały załogi robotnicze wokół zagadnienia obniżki kosztów własnych produkcji.

Przeprowadzona akcja dała spodziewane rezultaty. Podczas gdy w I kwartale ubiegłego roku przemysł nie wykonał w najważniejszym stopniu zadań planu obniżki kosztów własnych, w II kwartale osiągnięto już średnio poziom planowanych kosztów, a w drugim półroczu zostały nadrobione niedobory pierwszego kwartału. W ten sposób Narodowy Plan Gospodarczy na rok 1954 w zakresie obniżki kosztów własnych przemysłu chemicznego wykonał z nadwyżką. W efekcie obniżono koszty własne takich wyrobów jak kwas siarkowy o 5%, superfosfat o 1,5%, penicylina o 34%, opony do samochodów osobowych o 2,8%.

W roku 1954 wprowadzono w przemyśle chemicznym nowy regulamin płac pracowników inżynieryjno-technicznych, na podstawie którego poważnie podwyższono uposażenia zasadnicze i wprowadzono wysoką progresję w premii na przekroczenie planu produkcji. Nowy regulamin wprowadził również premie za obniżenie kosztów produkcji. W efekcie płace personelu inżynieryjno-technicznego wzrosły o 21% w stosunku do 1953 roku.

Przez dostarczenie rolnictwu większej ilości nawozów sztucznych i środków ochrony roślin, obniżkę kosztów własnych produkcji, przekroczenie planów produkcji leków i innych artykułów szerokiego spożycia, podwyżkę realnych zarobków pracowników przemysłu chemicznego zrealizował w roku 1954 uchwały II Zjazdu Partii i uczynił poważny wkład w rozwój gospodarki narodowej naszego kraju.

Ogólnie pozytywna ocena wyników pracy przemysłu chemicznego za rok 1954 nie może przesłaniać istniejących nadal poważnych trudności w pracy przemysłu.

Ciągle niewystarczająca jest jakość produkcji, szczególnie w przemyśle tworzyw sztucznych, gumowym i nieorganicznym. Przemysł gumowy i tworzyw sztucznych jak też przemysł farb i lakierów nie nadążają za potrzebami kraju zarówno na skutek niewystarczającej krajowej bazy surowcowej jak braku właściwego rozeznania potrzeb rynku i małej operatywności w rozszerzaniu asortymentu wyrobów.

Istnieją poważne trudności w opanowaniu technologii szeregu wyrobów specjalnie w przemyśle barwników i półproduktów.

Pomimo wykonania zadań oszczędnościowych w skali całego przemysłu chemicznego, nadal niezadowolająca jest w większości zakładów gospodarka surowcowa.

W związku z rozwojem przemysłu przybiera coraz poważniejsze rozmiary zagadnienie ścieków z zakładów przemysłowych, które do tej pory nie znalazło zadowalającego rozwiązania.

W roku 1955 wysiłek przemysłu chemicznego skoncentruje się na usunięciu dotychczasowych braków i niedociągnięć. Rozwój przemysłu będzie w dalszym ciągu postępował po linii rozbudowy produkcji nawozów sztucznych, środków ochrony roślin, artykułów szerokiego spożycia oraz gałęzi przemysłu opartych o krajową bazę surowcową jak węglopochodne, sól itp.

Światowe kierunki rozwojowe wielkiej syntezy organicznej

E. Treszczanowicz i J. Abramowicz

Instytut Chemii Ogólnej

661.7 (4/9)

Przedstawienie w krótkim referacie chociażby zasadniczych kierunków rozwojowych wielkiej syntezy organicznej stanowi trudne zadanie. Nawet rozgraniczenie procesów wielkiej syntezy chemicznej od syntez współzależnych następcza już duże trudności.

Utrudnienie stanowi również fakt, że te same produkty otrzymuje się różnymi metodami, wychodząc nieraz z bardzo rozmaitych grup surowcowych w zależności m. in. od ich zasobów, warunków techno-ekonomicznych oraz możliwości wykorzystania produktów ubocznych.

Systematyzując materiał w referacie przedstawiliśmy w skali światowej kierunki rozwojowe przemysłu syntezy chemicznej organicznej opartej na bazach surowcowych analogicznych do pięciu zasadniczych baz surowcowych Polski Ludowej. Głównym naszym źródłem surowcowym jest węgiel i produkty jego przerobu: smoła wysokotemperaturowa i węglowodory aromatyczne. Dlatego w rozdziale pierwszym referatu najwięcej uwagi poświęciliśmy możliwościom wykorzystania produktów przerobu smoły wysokotemperaturowej. W drugim — przedstawiliśmy w skrócie tendencje rozwojowe (w skali światowej) syntez opartych na tlenku węgla i wodorze, które w dostosowaniu do naszych warunków mogłyby stworzyć bazę surowcową związków alifatycznych.

Trzeci rozdział uwypukla wagę dla naszego przemysłu częściowej przeróbki ropy naftowej, co może uzupełnić bazę węglową w zakresie węglowodorów alifatycznych.

W rozdziale czwartym zwróciliśmy uwagę na wytłewanie węgla jako na dziedzinę, która dostarczy w przyszłości tanich surowców, w rozdziale zaś piątym omówiliśmy kierunki rozwojowe w zakresie podstawowych syntez z acetyleny.

Dla zobrazowania zasadniczych kierunków rozwoju przemysłu syntezy chemicznej podaliśmy poniżej nieco danych statystycznych zaczerpniętych z literatury światowej. Ze względu na odmienne źródła surowcowe i inne stosunki gospodarcze statystyka ta musi być przyjęta z zastrzeżeniami.

1. Związki aromatyczne jako surowce w przemyśle chemicznym

Zużycie węglowodorów aromatycznych (toluenu, etylobenzenu, izopropylbenzenu) stosowanych dotychczas jako lotnicze paliwa wysokooktanowe stale wzrasta w przemyśle chemicznym.

W ZSRR i u nas poświęca się wiele wysiłku badawczego zagadnieniu destylacji smoły węglowej i pełniejszemu wydzielaniu z niej związków w postaci czystej.

Rafinowanie i krakowanie ropy daje zaledwie część ogólnej produkcji związków aromatycznych. Uwodornianie węgla lub niektórych frakcji smoły węglowej jest również cennym źródłem związków aromatycznych jako surowców chemicznych.¹⁾

Procesy katalityczne cyklizacji parafin $C_6 - C_9$, odwodorniania i izomeryzacji związków naftenowych, alkilowania niższych związków aromatycznych i usuwania grup alkilowych z wyższych umożliwiają produkcję związków najbardziej pożądanych. Syntezy te nadają elastyczność produkcji chemicznej i rozszerzają jej zakres.

W niektórych krajach produkcja związków aromatycznych jest bardzo poważna (rys. 1). Pomimo tego od kilku lat obserwuje się w przemyśle chemicznym niektórych krajów deficyt benzenu, toluenu i naftalenu.

Rozszerzenie produkcji typowych związków aromatycznych w oparciu o ropę będzie wg zdania E. Ayresa — znanego specjalisty w zakresie surowców — prawie napewno zbyt kosztowne, aby mogło na większą skalę konkurować z produkcją tych chemikaliów z węgla.

Niedawno opracowana przez Carbide a. Carbon Co metoda łagodnego uwodorniania węgla daje możność produkowania 6—8 razy więcej naftalenu z tony węgla niż w procesie kokowania, 60—80 razy więcej fenolu, 100—500 razy więcej wyż-

szych fenoli, bez porównania więcej aniliny, chinoliny, indolu, toluidyny.

Ogółem powstaje 80% aromatyków i zaledwie 10% niżej wrzających benzyn. Proces prowadzi się w temp. 450 — 550°C pod stosunkowo niskim ciśnieniem 200 — 400 at, zużywając tylko 5% koniecznej w dotychczasowej metodzie upłynnia-
nia węgla ilości kosztownego wodoru.

Wyrażane są opinie, że już w niedalekiej przyszłości chemia rozporządzać będzie w skali światowej bardzo poważnymi ilościami aromatyków.

E. Ayres uważa jednak, że produkcja chemikaliów metodą modyfikowanego procesu uwodorniania, nawet gdy głównym jej celem będą chemikalia, prawdopodobnie nie będzie w stanie konkurować na dłuższą metę z produktami ubocznymi wytłewania węgla.²⁾

Modernizacja metod rafinowania surowego benzolu w oparciu o kontaktowe uwodornianie pozwala na zachowanie i wydzielanie zawartych w nim cennych surowców (inden, kumaron), co wyraźnie rozszerza możliwości ekonomiczne przemysłu benzolowego.

Benzen

Jak wynika z gospodarczych planów produkcyjnych istnieje silna tendencja wzmocnienia w oparciu o benzen produkcji fenolu syntetycznego, środków piorących (detergentów), nylonu, nitrobenzenu i aniliny oraz najważniejszych insektycydów do walki ze szkodnikami w rolnictwie.

Zużycie benzenu związane jest w poważnym stopniu z ogromnym zapotrzebowaniem styrenu do produkcji kauczuku syntetycznego.

W produkcji styrenu przerabia się 31% zużywanego w przemyśle chemicznym benzenu. Nylon, którego synteza oparta jest również na benzenie, produkowany jest w stale wzrastających ilościach — większych niż inne włókna syntetyczne.

Projektowana jest produkcja kaprolaktamu z benzenu poprzez cykloheksan z pominięciem fenolu.

Spośród środków piorących (detergentów) szczególne znaczenie, m. in. dzięki swym zaletom technicznym i taniości, posiada sulfonian dodecylobenzenu otrzymywany przez alkilowanie benzenu trimerem propylenu i kolejne sulfonowanie.

Znaczną pozycję stanowi produkcja bezwodnika maleinowego stosowanego w produkcji żywic modyfikowanych oraz hydrazynu, jako środka do niszczenia roślin dwuliściennych itp. Podobnie jak niegdyś w dziedzinie barwników, obecnie wzrasta stale zainteresowanie aniliną jako produktem pośrednim do wytworzenia surowców pomocniczych dla kauczuku, farmaceutyków, centralitu itp. Produkcja opiera się głównie na metodzie redukcji kontaktowej nitrobenzenu lub też na działaniu amoniakiem na chlorobenzen pod ciśnieniem.

Niedobór benzenu w USA jest tak dotkliwy, że trzeba było zmniejszyć procent styrenu dodawanego do kauczuku syntetycznego z 28% do minimalnej zawartości 20%.

Wiele badań przeprowadzono w celu choćby częściowego zastąpienia styrenu przez α -metylostyren oraz winylotoluen.

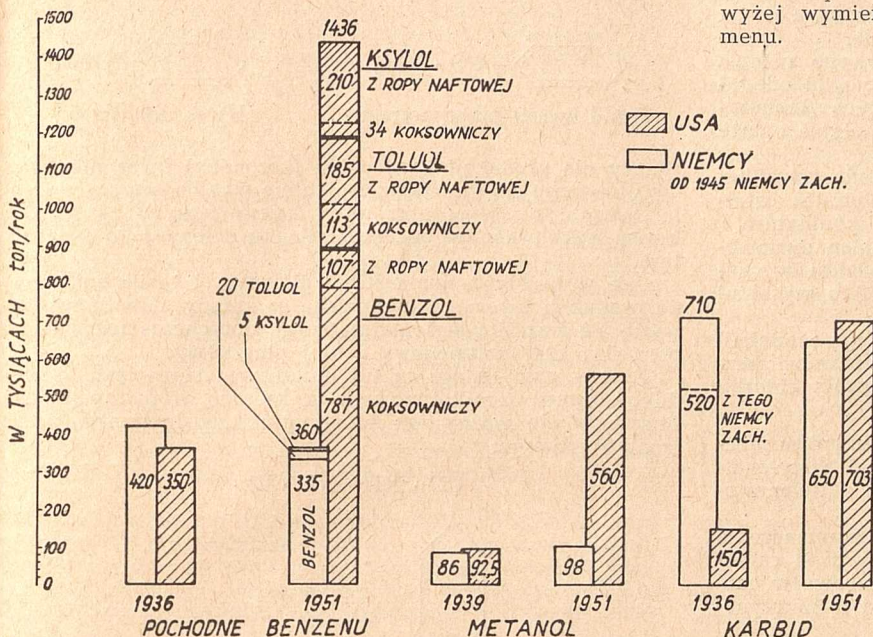
Fenol

W szeregu krajów inwestuje się poważne wkłady w instalacje związane z nową produkcją fenolu wyłącznie syntetycznego (6000 — 100.000 t fenolu/rok).

Wszystkie cztery metody otrzymywania fenolu opisane w literaturze (chlorowa, sulfonowa, Raschiga i kumenowa) prawdopodobnie utrzymają się. Mogą one być bardziej lub mniej ekonomiczne w zależności od warunków miejscowych, jak np. tani chlor elektrolityczny, wykorzystanie produktów ubocznych, wielkość jednostki produkcyjnej itp.

Najnowsza metoda kumenowa produkcji fenolu poprzez hydronadtlenek izopropylbenzeny zyskała dużą popularność, gdyż nie wymaga ani chloru ani kwasu siarkowego, a także dlatego, że na każdą tonę fenolu otrzymuje się 0,5 t acetonu.

Metoda ta opisana była szczegółowo w „Przemysle Chemicznym”, 9(32), 142(1953).



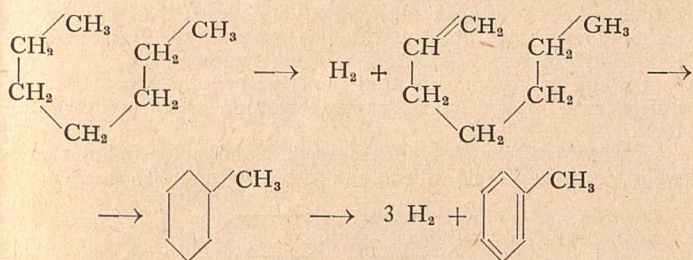
Metoda kumenowa jest ogólna, daje możliwość np. wychodząc z toluenu lub naftalenu otrzymywania odpowiednio p-krezolu (przez p-cymen) lub β-naftolu.

Fenol zużywa się głównie do produkcji żywic fenolo-formaldehadowych, żywic i włókien typu poliamidowego (kaprolaktam, steelon).

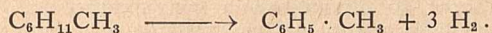
Toluen, ksyleny

W czasie minionej wojny poza przeróbką smoły węglowej i krakowaniem niektórych frakcji ropy naftowej toluen otrzymywano różnymi metodami, jak:

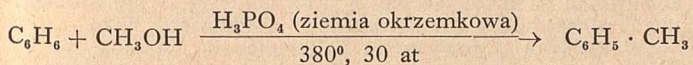
a) Kontaktowa cyklizacja n-heptanu metodą opracowaną w ZSRR, która przyjęła się następnie w wielu krajach:



b) Katalityczne odwodornianie frakcji ropy bogatych w metylocykloheksan metodą opracowaną również w ZSRR:

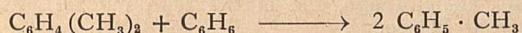


c) Alkilowanie benzenu metanolem pod ciśnieniem:



Analogiczną metodą produkuje się za granicą izopropylbenzen z propylenem i benzenu.

d) Katalityczne usuwanie grup alkilowych w fazie ciekłej lub gazowej z ksylenów otrzymywanych z ropy lub ze smoły węglowej:



Chociaż produkcja toluenu jest znaczna, w niektórych krajach jest ona niedostateczna w stosunku do rosnących nowych zapotrzebowań, jak produkcja winyltolenu oraz p-ksylenu. Winyltoluen stosowany jest podobnie jak styren do produkcji kauczuku syntetycznego, mas plastycznych, nowych typów lakierów, żywic wzmacniających kauczuk syntetyczny. Poza tym toluen używa się również do produkcji krezoli wyżej wymienioną metodą poprzez hydronadtlenek p-cymenu.

Ksyleny posiadają obecnie znaczenie jako surowce chemiczne. Z o-ksylenu produkuje się drogą utleniania bezwodnik kwasu ftalowego, a z m-ksylenu — kwas izoftalowy stosowany do produkcji plastifikatorów polichlorku winylu i do wyrobu żywic alkidowych.

95% p-ksylen jest obecnie szczególnie cennym surowcem do produkcji kwasu tereftalowego i dalej tereftalanu glikolu, z którego produkuje się niegniotące się i odporne na zdzieranie włókno pod nazwą „terylen” w Anglii i „dacron” w USA.

Włókno terylenowe opracowane w Anglii zdobyło uznanie fachowców. Produkowane jest ono obecnie w Anglii, USA, Kanadzie, w Niemczech Zach., Francji, we Włoszech, Holandii i Belgii i przewiduje się duży wzrost jego produkcji.

Mieszaninę ksylenów pochodzenia koksochemicznego rozdziela się na poszczególne izomery przez oddestylowanie izomeru orto, krystalizację para i sulfonowanie meta w celu wyodrębnienia od domieszki etylobenzenu. Ostatnio opracowywana jest metoda rozdzielania izomerycznych kwasów otrzymywanych w procesie utleniania mieszaniny ksylenów. Nad zagadnieniem bazy surowcowej dla tej produkcji prowadzone są za granicą liczne prace badawcze. Badania idą w kierunku usuwania grup alkilowych z wyżej alkilowanych benzenów i izomeryzacji ksylenów zawartych np. w solwentnacji, w ksylenach pochodzenia koksochemicznego. Prowadzone są również prace nad syntezą p-ksylenu metodą kierowanego metylowania toluenu alkoholem metylowym lub chlorometylowania za pomocą aldehydu mrówkowego i suchego chlorowodoru.

Naftalen, alkilonaftaleny, acenaften, antracen, karbazol

Zarówno w ZSRR jak i u nas w kraju prowadzone są prace nad zwiększeniem uzysku naftalenu ze smoły węglowej wysokotemperaturowej oraz wydzieleniem z niej w postaci chemicznie czystej 1- i 2-metylnaftalenów, acenaftenu, antracenu oraz karbazolu.

Ze względu na istniejące już u nas możliwości surowcowe najobszerniej omówimy naftalen. Inne węglowodory, których chemiczne wykorzystanie nie jest jeszcze należycie postawione, potraktujemy pobieżnie.

Naftalen. W zakresie podniesienia uzysku naftalenu polskie prace badawcze dały poważne osiągnięcia.

W trzech krajowych zakładach, w których została wprowadzona wypracowana w IChO metoda azeotropowej destylacji naftalenu, zwiększono jego uzysk o 50%.

W ciągu najbliższych lat stanie przed chemią w Polsce realne zadanie zagospodarowania około 40.000 t naftalenu rocznie. W USA produkcja naftalenu surowego ciągle jeszcze nie zaspakaja rosnącego zapotrzebowania.

Ważnym technicznym produktem otrzymywanym z naftalenu krystalicznego drogą katalitycznego uwodorniania jest tetralina.

75% produkcji naftalenu przerabia się jednak drogą kontaktowego utleniania w fazie gazowej na bezwodnik ftalowy. Wprowadzana metoda fluidyzacyjna daje prawie 8-krotną intensyfikację procesu.

Bezwodnik ftalowy jest cennym półproduktem chemicznym, przede wszystkim do produkcji ftalanów alkoholi C₆ — C₉, głównie zaś C₈ — C₉. Estry te stosuje się jako zmiekczacze tworzyw syntetycznych pracujących w niskich temperaturach i narażonych na wielokrotne zginanie (buna, perbunan, neopren i przede wszystkim polichlorek winylu).

jako dodatki obniżające temperaturę zamarzania smarów lotniczych, dodatki do prochu bezdymnego (ftalan dwubutyli).

Najpoważniejszą pozycję wśród zmiekczaczy stanowi ftalan dwu-2-etyloheksylu. Duże tendencje rozwojowe wykazuje produkcja ftalanu dwuizooktylu. Ostatnio wyprodukowano nowy plastifikator sześciohydroftalan dwu-2-etyloheksylu dla żywic produkowanych w oparciu o chlorek winyli. Posiada on bardzo znaczną odporność na światło i ciepło.

Stosunkowo znaczne ilości bezwodnika ftalowego zużywa się w produkcji ftalanu dwumetylu jako insektycydu odstraszającego oraz wysoko wartościowych schnących lakierniczych barwników ftalocyjaninowych (monastrale) o wysokiej trwałości i o żywych odcieniach.

Wyżej wymienione estry produkuje się metodą estryfikacji bez katalizatora pod niedużym ciśnieniem lub też ostatnio w obecności wymiennicy jonowych jako kontaktów.

W oparciu o bezwodnik ftalowy (poprzez ftalan dwuamionowy) rozwija się produkcja ftalonitrylu, półproduktu do cennych barwników ftalocyjaninowych (monastrale) o wysokiej trwałości i o żywych odcieniach.

Bezwodnik ftalowy w USA jest surowcem do produkcji antrachinonu, który otrzymuje się metodą kondensacji bezwodnika kwasu ftalowego z benzenu w obecności chlorku glinu.

Metylonafталeny. Ważnym zagadnieniem przetworu smoły węglowej staje się wydzielanie frakcji metylonafталenowej, dotychczas dzielonej na frakcję oleju naftalenowego i frakcję oleju płuczkowego.

Zaletą tego rodzaju metody destylacji jest zgromadzenie w jednej frakcji obok 1- i 2-metylonafталenów prawie całkowitej ilości chinoliny i izochinoliny, ważnych surowców chemicznych do produkcji kwasów nikotynowego i izonikotynowego.

Mieszanina 1- i 2-metylonafталenów stosowana jest do ekstrahowania w wyższych temperaturach i jako rozpuszczalnik do farb typograficznych.

1-metylonafталen używany jest jako przenośnik ciepła. Za granicą prowadzone są próby utleniania metylonafталenów do bezwodnika ftalowego.

Niewielkie ilości stosowane są do produkcji witaminy K (zwiększającej krzepliwość krwi). Do czasu znalezienia racjonalnej metody uszlachetniania można by stosować częściowo metylonafталeny jako domieszkę do produkcji sadzy aktywnej, a poza tym do zestawiania oleju płuczkowego.

Antracen wydzielany jest z surowego antracenu, gdzie występuje razem z karbazolem. Stosuje się go w produkcji stabilizatorów paliwa motorowego, farb typograficznych oraz głównie do produkcji antrachinonu.

Bezpośrednie wyzyskanie w kraju obu tych związków zawartych w surowym antracenie w ilościach, które mogłyby być produkowane ze smoły, nie wydaje się możliwe.

Acenaften i tlenek dwufenyli mogą być wydzielane z odpowiednich olejów (260—290°) np. metodą IChO destylacji i krystalizacji.



Utleniając acenaften otrzymuje się acenaftenochinon stosowany do produkcji barwników kadziowych np. szkarłatu.

Tlenek dwufenyli stosowany jest w charakterze składnika nośnika ciepła Dowthermu.

Inne produkty wydzielane ze smoły węglowej. W pracach zagranicznych wydzielano dalsze związki: fluoren, fenantren, chryzen, piren. Karpuchin podaje, że jeżeli przyjąć zawartość antracenu w smole węglowej za jedność, to zawartość w niej naftalenu wynosi 13,4 cz, fluorenu — 2,8 cz, fenantrenu — 1,7 cz, acenaftenu — 1,4 cz, a izomerycznych metylonafталenów — 0,78 cz.

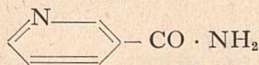
Wg danych z fachowej prasy zagranicznej istnieje możliwość produkcji bezwodnika ftalowego z metylonafталenów lub fenantrenu.

Zasady pirydynowe

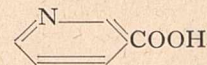
W ZSRR, USA, Anglii i u nas prowadzone są prace nad wykorzystaniem jako surowców chemicznych pirydyny i jej homologów, które występują w smole węglowej, benzolu su-

rówym, w gazie koksowniczym, w oleju naftalenowym oraz płuczkowym.

Produkowany w znacznych ilościach lek sulfidyna nie jest jedynym produktem opartym na pirydynie. Pirydyna i jej homologi stosowane są m. in. do produkcji niektórych witamin syntetycznych np. witaminy przeciwpelagrycznej PP (amidu kwasu nikotynowego).



Amid kwasu nikotynowego

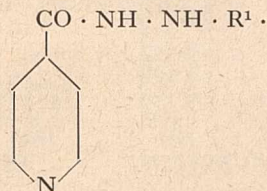


Kwas nikotynowy

Ważny dla produkcji kardiamidu (koraminy) kwas nikotynowy otrzymuje się utleniając 3-pikolinę (znajdującą się w smole, benzolu surowym oraz gazie koksowniczym) za pomocą kwasu siarkowego w obecności tlenku selenu jako katalizatora.

Jak wykazały badania IChO głównym i tanim surowcem do produkcji kwasu nikotynowego są zasady chinolinowe zawarte we frakcji metylonafталenowej, dotychczas rozdzielanej pomiędzy olej naftalenowy i olej płuczkowy.

Zasady chinolinowe są też najtańszym surowcem do produkcji kwasu izonikotynowego, z którego w dalszym ciągu otrzymuje się ważny lek przeciwegzematyczny hydrazid kwasu izonikotynowego:



Ostatnio chinolina została zastosowana w produkcji preparatów grzybo- i specjalnie pleśniobójczych.

Wydzielanie zasad ze smoły węglowej nie rozwiązuje jednak wzrastającego w niektórych krajach zapotrzebowania przemysłu chemicznego na pewne specjalne surowce, jak winylopirydyna, 2-metylo-5-etylopirydyna, akrydyna (półprodukt do preparatów antymalarycznych).

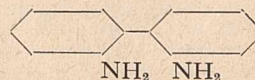
W związku z tym w krajach tych jest w budowie kilka instalacji do produkcji 2-metylo-5-etylopirydyny z aldehydu octowego i amoniaku.

W ZSRR i USA badane są również inne metody syntezy katalitycznej zasad pirydynowych z aldehydu hydrofurfurylowego i NH₃, acetyleny i NH₃, tlenku etylenu i NH₃ itp.

Równocześnie prowadzone są badania nad otrzymywaniem kwasu nikotynowego z alkilopirydyn poprzez 3-cyjanopirydynę, przepuszczając np. 3-pikolinę w mieszaninie z amoniakiem i powietrzem nad kontaktem w fazie gazowej.

Dużego znaczenia nabiera winylopirydyna stosowana do polepszenia własności barwienia włókien typu poliakrylonitryli.

Karbazol, który dotychczas wydzielano z oleju antracenowego, otrzymuje się obecnie z o-o-dwu-aminodwufenyli:



Stosuje się go do produkcji czteronitrokarbazolu środka owa-dobóczego używanego w winnicach, do materiałów wybuchowych oraz do otrzymywania winylokarbazolu. Produkcja winylokarbazolu oparta jest na działaniu acetyleny na karbazol w obecności alkaliów w wysokiej temperaturze. Polimer otrzymywany z winylokarbazolu znajduje coraz większe zastosowanie w elektrotechnice jako materiał o pierwszorzędnych własnościach dielektrycznych zastępujący mikę.

W związku z powyższym podkreśla się niekiedy, że wydzielanie zasad ze smoły węglowej nie daje elastyczności w ich produkcji, a zagadnienie niektórych zasad pirydynowych należy traktować nie tylko pod kątem widzenia potrzeb przemysłu farmaceutycznego, lecz znacznie szerzej.

Oczywiście przy produkcji zasad pirydynowych smołę węglową należy wykorzystać w pełni i kompleksowo. Jakkolwiek panuje opinia, że nie wystarczy ona dla potrzeb przemysłu chemicznego, nie można tego narazie powiedzieć o sytuacji w Polsce.

2. Syntezy z tlenku węgla i wodoru

Większość głównych produktów wielkiej syntezy można wytwarzać z tlenku węgla i wodoru zmieniając stosunek substratów, warunki reakcji i katalizator.

Produkcja gazu do syntezy z najrozmaitszych paliw stałych jest jednym z najważniejszych procesów wielkiej syntezy. Koszt otrzymywania gazu stanowi dotychczas od 30 do 60% całkowitych kosztów produkcji. Zagadnieniu wytwarzania takiego gazu poświęca się dlatego wiele badań, szczególnie w ZSSR.

Synteza metanolu, izobutanolu i n-propanolu

Spośród syntez wysokociśnieniowych największe znaczenie ma znana synteza metanolu z tlenku węgla i wodoru. Wprawdzie w USA głównym surowcem (77%) do produkcji metanolu jest jeszcze gaz ziemny, jednakże wg ogólnej opinii zagranicznych fachowców, m. in. E. Ayresa, gaz ziemny w przyszłości nie będzie stosowany do tej syntezy ze względu na stosunkową szczupłość jego zasobów. Produkcję metanolu trzeba będzie oprzeć o bezpośrednią gazyfikację węgla.

Metanol stosuje się jako składnik paliw motorowych, rozpuszczalnik oraz w licznych syntezach kontaktowych, np. metyloamin, dwumetyloformamidu, formaldehydu (używanego do produkcji żywic syntetycznych fenolowych i moczniowych), sześciometylenoczeroaminy, metyloloetanu, pentaerytrytu, gliceryny itp.

Duże znaczenie ma synteza izobutanolu zbliżona do syntezy metanolu pod względem warunków technicznych. Różnica polega na tym, że syntezę prowadzi się w obecności kontaktu alkalicznego, stosując mniejsze obciążenia substratami oraz zawierając częściowo powstający w procesie alkoholu metylowy.

Z alkoholu izobutyloвого produkuje się izobutylen, dwuizobutylen, izooktan lub oppanol. Z otrzymywanego w syntezie izobutanolowej alkoholu n-propylowego można produkować kwas propionowy lub glicerynę (poprzez propylen) a z wyższych alkoholi po zestryfikowaniu cenne zmiękczacze oraz dodatki do olejów smarowych.

Syntezy typu Fischera-Tropscha

Spośród licznych syntez opartych na tlenku węgla i wodorze największe znaczenie posiada metoda Fischera-Tropscha. Synteza ta niesłusznie jest uważana jedynie za źródło paliwa (zresztą miernej jakości). Najkorzystniejsze jest natomiast się na produkcję węglowodorów olefinowych, kogazyny oraz parafiny kontaktowej. Syntezę Fischera-Tropscha słusznie zaczyna się traktować jako źródło związków alifatycznych nasyconych i olefinowych niezbędnych do dalszej różnorodnej przeróbki chemicznej.²⁾

Daje ona znaczne ilości węglowodorów $C_3 - C_4$, które można wykorzystać do produkcji alkiobenzenów, acetonu itp. Z oleju dieslowego wytwarza się środki myjące i pianiące (mersole), emulgatory oraz smary syntetyczne, a pewne frakcje zawierające olefiny przerabiane są w syntezie „okso” na wyższe aldehydy i alkohole i dalej na detergenty (sulfoalkohole) i zmiękczacze (estry).

Utlennianie katalityczne gazu parafinowego z syntezy Fischera-Tropscha dostarcza kwasów tłuszczowych do mydeł oraz do produkcji alkoholi. Z parafiny twardej otrzymuje się metodą utleniania woski syntetyczne, emulgatory, które znalazły już zbyt w naszym kraju.

Przyczyną panującego przekonania o małej rentowności syntezy Fischera-Tropscha jest niedostateczne dotychczas powiązanie jej produkcji z produkcją chemiczną i małe jeszcze wykorzystanie produktów syntezy jako surowców chemicznych.

Perspektywy na przyszłość i racja istnienia tej syntezy leżą przede wszystkim w dużych możliwościach dalszej przeróbki produktów pierwotnych jako surowców dla chemii związków alifatycznych. Synteza pod średnim ciśnieniem na kontakcie żelazowym daje cenniejsze produkty i dlatego opłacalność jej jest większa. Opracowana po wojnie metoda Ruhrchemie-Lurgi, w której stosuje się kontakt żelazny, wykazuje następujące zalety: niższe koszty produkcji, większa różnorodność produktów lżejszych i cięższych, powstawanie mniejszych ilości metanu, dłuższe łańcuchy węglowodorów, wyższa zawartość olefin (70–80%), wyższy procent związków zawierających tlen.

Podczas ruchu instalacji wybudowanej w Poł. Afryce wykazano obniżenie o około 45% kosztów produkcji w stosunku do starej metody niskociśnieniowej z kontaktem kobaltowym.

Rentowność syntez typu Fischera-Tropscha zależy poza tym od szeregu zmieniających się warunków lokalnych, np. od ceny węgla, robocizny.

Istnieją również techniczne możliwości zwiększenia rentowności syntez typu Fischera-Tropscha przez obniżenie kosztów produkcji gazu do syntezy na drodze otrzymywania gazu wodnego możliwe bez użycia tlenu w generatorach typu ciągłego z małowartościowego węgla kamiennego czy półkoks.

Pewne możliwości w tym kierunku daje również wykorzystanie gazu końcowego tzw. reszkowego — dwutlenku węgla i tlenku węgla.

Szczególne znaczenie ma tzw. synteza „okso” opracowana w skali technicznej przez Ruhrchemie jeszcze w czasie wojny.

Działając na olefiny otrzymywane w syntezie typu Fischera-Tropscha tlenkiem węgla i wodorem można produkować aldehydy, alkohole, kwasy tłuszczowe (poszukiwane szczególnie o liczbie węgla $C_8 - C_{20}$) i estry. Są to cenne półprodukty do otrzymywania rozpuszczalników, zmiękczaczy, środków myjących i pomocniczych środków przemysłowych.

Dowodem, że rozwój syntezy Fischera-Tropscha nie zakończył się, są wyniki osiągnięte w metodzie Rheinpreussen A. G. i Koppers. Pod ciśnieniem 10 at bez cyrkulacji, w obecności katalizatora w postaci zawieszony w ciekłej stopionej parafinie uzyskano 162–175 g produktów ciekłych z 1 Nm³ gazu do syntezy. Zaletą tej metody są niskie koszty katalizatora oraz możliwość selektywnego prowadzenia procesu w kierunku najbardziej pożądanym produktów, m. in. gazu parafinowego. Podobnie jak w metodzie Lurgi decydującą pozycją kosztów jest cena gazu syntezowego.

Odmianą średniociśnieniowej syntezy Fischera-Tropscha jest metoda synolowa (18–25 at, 140–200°C). Proces prowadzi się w warunkach ściśle regulowanej temperatury nad żelaznym kontaktem topionym, stosowanym również w syntezie amoniaku.

Temperaturę reguluje się utrzymując nieznaczną konwersję, przepuszczając mieszaninę gazów silnie rozcieńczonych gazami obiegowymi.

Metoda ta należy do niezupełnie jeszcze opanowanych, zwłaszcza jeżeli chodzi o budowę reaktora i rozdzielanie złożonych produktów syntezy.

Celem syntezy jest produkcja alkoholi pierwszorzędowych o prostym łańcuchu od C_1 do C_{20} przydatnych do produkcji zmiękczaczy i detergentów. Poza tym otrzymuje się olefiny cenne w produkcji detergentów oraz węglowodory nasycone.

Tablica 1

Rodzaj procesu	Zawartość procentowa $C_1 - C_4$ w gazach							
	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	i- C_4H_{10}	n- C_4H_{10}
Krakovanie termiczne	14	3	20	11	22	15	6	9
Reforming	12	3	13	15	24	16	6	9
Krakovanie katalityczne	9	3	3	14	14	13	37	7
Piroliza	30	25	11	20	3	10	1	—
Gazol z rafinowania ropy	—	—	2,9		23,8	—	34,1	38,7

Produkcja alkoholi tą metodą jest bardziej ekonomiczna i prostsza od złożonej metody otrzymywania z gazu poprzez utlenianie, estryfikację kwasów i wysokociśnieniową redukcję estrów.

3. Wykorzystanie niektórych gazów przemysłowych

Niektóre gazy przemysłowe stanowią cenne źródło alifatycznych związków, w szczególności olefinowych.³⁾

Gazy z przeróbki koksowniczej węgla zawierają głównie cenny metan (około 24% obj.) oraz niewielkie ilości etylenu. Wydzielanie etylenu z gazu koksowniczego metodą hypersorpcji lub niskotemperaturowego frakcjonowania jest zwykle traktowane jako uzupełnienie innego zasadniczego źródła etylenu.

Gazol otrzymywany w syntezie Fischera-Tropscha nad kontaktem kobaltowo-torowym zawiera około 70% poszukiwanych wyższych węglowodorów $C_3 - C_4$, w tym 25% związków olefinowych.

Szczególnie korzystny jest skład gazolu otrzymywanego nad kontaktem żelaznym. Zawiera on około 97% węglowodorów $C_3 - C_4$, w tym około 69% związków nienasyconych.

Wielkie ilości gazów otrzymywanych podczas rafinowania ropy lub katalitycznego i termicznego krakowania zawierają węglowodory $C_1 - C_4$, a w szczególności cenne olefiny, których przemysł koksochemiczny nie może dostarczyć w dostatecznym asortymencie i ilości.

Przeciętny skład gazów z przeróbki ropy naftowej podano w tablicy I.

Ze względu na uciążliwy transport tych gazów duże zakłady przeróbki ropy, gazu ziemnego oraz syntezy w oparciu o tlenek węgla i wodorów powiązane są często w kombinaty z zakładami chemicznymi wykorzystującymi produkowane węglowodory, co daje najbardziej wszechstronne i racjonalne wykorzystanie surowców, aparatury i energii.

W celu produkcji odpowiednich ilości najpotrzebniejszych dla przemysłu chemicznego olefin gazowych i ciekłych oraz związków aromatycznych w niektórych krajach, jak np. w Anglii, mimo rozbudowanego przemysłu węglowego rozwija się krakowanie ropy naftowej importowanej.

Program krakowania ropy w firmie I. C. I. (Anglia) oparty jest na stosowaniu procesów wysokotemperaturowych w celu produkcji etylenu, propylenu i paliwa motorowego.

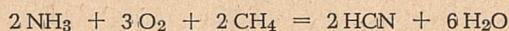
Metan jako surowiec chemiczny

Poważne zasoby metanu w ZSRR, USA, Rumunii i Włoszech coraz w większym stopniu uruchamiane są dla produkcji chemicznej. W niektórych krajach ze względu na brak gazu ziemnego lub ograniczone jego zasoby stosowany jest metan wydzielany z gazu koksowniczego metodą destylacji niskotemperaturowej.

W przemyśle chemicznym największe ilości metanu zużywa się w wielkiej syntezie w produkcji gazu wodnego i wodoru, cyjanowodoru, chloropochodnych metanu oraz ostatnio w produkcji taniego acetyleny.

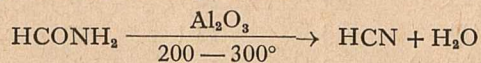
Cyjanowodor. Dotychczasowa produkcja cyjanowodoru z formamidu lub amidku sodu i koksu, jak też wyodrębnianie go z gazów koksowniczych nie mogą już pokryć wzrostu zapotrzebowania.

Produkcja cyjanowodoru z amoniaku, metanu i powietrza jest jednakże w stanie zaspokoić całkowicie potrzeby przemysłu włókien syntetycznych typu akrylonitryli. Proces przebiega na platynowym kontakcie w temp. 1000°C według równania sumarycznego:



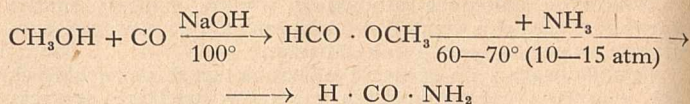
Metoda ta stosowana jest w technice, zdobywa coraz więcej zwolenników, gdyż daje od razu wolny cyjanowodor, a wydajność jest ostatnio wysoka (85% teor. licząc na amoniak). Metoda odpowiada w szczególności zakładom, gdzie cyjanowodor jest na miejscu zużywany do dalszej produkcji.

W przypadku, gdy zachodzi konieczność transportu cyjanowodoru, zaleca się stosować jako surowiec formamid, z którego przez katalityczne odszczipienie wody wydziela się łatwo cyjanowodor według wzoru:



Produkcja HCN tą metodą jest w dalszym ciągu powszechnie

stosowana w Niemczech. Wymaga ona jednak dodatkowej produkcji formamidu według metody następującej:



Koszty surowców, inwestycji i energii elektrycznej dla obu tych metod produkcji cyjanowodoru są zbliżone i niższe w porównaniu z kosztami innych sposobów wytwarzania tego związku.

Wydzielanie cyjanowodoru z gazów koksowniczych na drodze absorpcji nie stanowi podstawy dla rozwoju chemii związków cyjanowych, lecz może być uzupełniającym źródłem surowcowym.

Metodę tę stosuje się zwłaszcza w tych zakładach, gdzie gaz jest sprężany z innych powodów, jak np. chemiczny przerób gazu koksowniczego, przesyłanie gazu na odległość.

Chloropochodne metanu

W Niemczech i USA otrzymuje się przez działanie na metan chlorem w temperaturach 390 — 410° w obecności kontaktów lub bez nich równocześnie wszystkie poszukiwane chloropochodne, a mianowicie: chlorek metylu (stosowany w reakcjach metylowania), chlorek metylenu (używany w procesach acetylowania celulozy), chloroform jako rozpuszczalnik, wreszcie czterochlorek węgla do celów przeciwpożarowych, do syntezy związków fluorowych metanu itp.

W procesie tym można regulować w szerokim zakresie skład produktu surowego zależnie od zapotrzebowania na poszczególne produkty.

Wykorzystanie etylenu

W USA około 25% produkcji etylenu pochodzi z gazu z rafinerii ropy. Uzyskuje się przy tym zaledwie 20% etylenu zawartego w tym gazie. Można by wydzielać z gazu większą część etylenu, lecz prawdopodobnie nie byłoby to ekonomicznie uzasadnione.

Ayres wskazuje, że w procesie Fischera-Tropscha otrzymuje się pięć razy więcej etylenu (licząc na jednostkę wyprodukowanego paliwa motorowego) niż podczas standardowej przeróbki ropy. Proces Fischera-Tropscha mógłby dostarczyć każdej ilości etylenu, jakiej potrzebuje przemysł chemiczny.

Cennym surowcem dla wyodrębniania czystego etylenu są mieszaniny gazów otrzymywane w wysokotemperaturowym krakowaniu gazolu pod niskim ciśnieniem lub podczas krakowania niższych parafin, np. propanu. Propan lub propanoetanowe frakcje poddaje się najczęściej pirolizie. Etylen otrzymuje się przy tym w wyniku odszczipienia metanu.

W Niemczech etan otrzymywany ubocznie w procesach uwodorniania węgla poddawano pirolizie utleniającej (w 850 — 900°C) do etylenu.

Wydzielanie etylenu z gazu koksowniczego jest ekonomicznie uzasadnione, gdy stanowi jedną z operacji przy przerobieniu chemicznym gazu koksowniczego np. w celu otrzymywania wodoru.

Jak już wspominaliśmy podczas wydzielania etylenu z gazu koksowniczego duże usługi oddaje ostatnio metoda hypersorpcji na węglu.

Otrzymywanie etylenu z alkoholu etylowego jest ekonomicznie usprawiedliwione w tych krajach, gdzie nie prowadzi się wcale lub prowadzi w niewielkiej skali krakowanie ropy. Poza tym alkohol etylowy jest dogodny jako surowiec do produkcji etylenu w małych zakładach, gdyż może być dostarczany do każdego miejsca w balonach lub cysternach.

Wreszcie należy wspomnieć o stosowanym dotychczas w Niemczech kontaktowym uwodornianiu acetyleny do etylenu w obecności palladu osadzonego na żelu kwasu krzemowego oraz o rozdzielaniu gazów poreaacyjnych w aparaturze typu Lindego. Spośród metod przerobu etylenu największe znaczenie ma chlorowanie, alkilowanie i polimeryzacja.

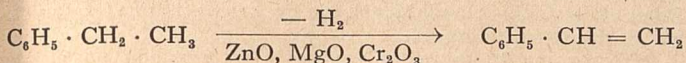
Chlorując etylen w obecności wody otrzymuje się chlorohydrnę etylenu, z której pod wpływem słabych zasad powstaje na skutek hydrolizy glikol. Pod wpływem silnych zasad odszczepia się HCl i tworzy się tlenek etylenu. Chlorohydryna jest poza tym podstawowym półproduktem do produkcji isopertytu.

Chlorowanie etylenu prowadzi również do otrzymywania chlorku etylenu $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (dwuchloroetan), z którego dalej otrzymuje się perduran i tiokol.

W ostatnich latach wzrasta wyraźnie znaczenie dwuchloroetanu jako taniego surowca do produkcji chlorku winylu. Eter β, β' -dwuchloroetylowy otrzymywany ubocznie w procesie chlorowania etylenu jest surowcem w produkcji bezwodnego tiokolu.

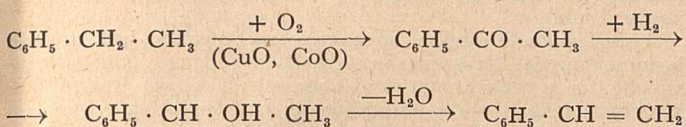
Etylobenzen, styren

Produkcja etylobenzenu oparta jest na metodzie alkilowania nielutem etylenem w fazie ciekłej w obecności chlorku glinu. W procesie kontaktowego odwodorniania etylobenzenu w fazie gazowej w temp. 590 — 610° otrzymuje się styren:



Polistyreny, produkty polimeryzacji styrenu, znajdują szerokie zastosowanie we wszystkich gałęziach przemysłu elektrotechnicznego.

W czasie ostatniej wojny w Niemczech i w USA podejmowane były próby produkcji styrenu z etylobenzenu metodą pośrednią poprzez acetofenon i fenylometylokarbinol:



W metodzie tej otrzymuje się wprawdzie niższą wydajność (82% wobec 86% wyd. teoret. w metodzie bezpośredniej), lecz równocześnie unika się trudności technicznych, jakie istnieją podczas oddzielania etylobenzenu od styrenu.

Szczególnie ważne są ekonomiczne walory tej metody, a mianowicie możliwość wykorzystania acetofenonu jako półproduktu w dalszych syntezach, jak np. w produkcji żywic lakierowych AP, SK oraz do syntezy chloroacetofenonu.

Tlenek etylenu jest ważnym półproduktem. Działając na niego cyjanowodem otrzymuje się cyjanohydrynę, z której w procesie dehydratacji kontaktowej powstaje nitril kwasu akrylowego, ważny półprodukt tworzyw poliakrylowych oraz składnik perbunanu.

Coraz większe znaczenie zyskuje jednak, jak wspomniano wyżej, metoda syntezy nitrilu kwasu akrylowego z acetylenem i cyjanowodorem. Aminoalkohole otrzymywane z tlenku etylenu przez przyłączenie amoniaku stosowane są jako środki pomocnicze dla przemysłu włókienniczego, jako emulgatory oraz do produkcji materiałów wybuchowych o dużej sile (dwunitrodwuetanolamina).

Cennymi pochodnymi etylenu produkowanymi z tlenku etylenu są rozpuszczalniki specjalne, jak glikol etylowy, dwuetylowy, trójetylowy, dioksan oraz igepon ważny niejonowy środek powierzchniowo czynny.

Tlenek etylenu produkuje się w ZSRR, USA, Anglii i w Niemczech z etylenu przeważnie metodą poprzez chlorohydrynę etylenu. Proces ten wymaga jednak dużych ilości chloru (2 t chloru na każdą tonę tlenku etylenu).

Ze względu na deficyt chloru budowane są obecnie fabryki produkujące tlenek etylenu metodą bezpośredniego utleniania etylenu. Produkcja taka w obecności kontaktu stacjonarnego kalkuluje się tylko dla dużych jednostek. Wiele zalet posiada proces w obecności kontaktu fluidalnego.

Polietylen otrzymuje się drogą polimeryzacji etylenu o wysokiej czystości. W zależności od stopnia polimeryzacji otrzymuje się:

- Pod ciśn. 100 at — smary o wysokich wskaźnikach viskozowych, niskich temp. krzepnięcia, stosowane jako dodatki do smarów lotniczych.
- Pod ciśn. 1000 — 1500 at — tworzywa o wysokiej chemicznej odporności, elastyczności w niskich temperaturach, pierwszorzędnych własnościach izolacyjnych, poszukiwane przez przemysł kablowy.

Polimery te stosowane są również do wytwarzania korków i naczyń na chemikalia, do wykładania aparatury chemicznej, do wyrobu rur dla wody do picia i do kanalizacji (a więc w zastępstwie deficytowych metali).

Nowa metoda bezpośredniego otrzymywania polietylenu polega na syntezie typu Fischera-Tropscha z tlenku węgla i wodoru wobec dwutlenku rutenu jako katalizatora i pod ciśnieniem 200 do 800 at.

Polimeryzacja etylenu i kondensacja z naftalenem w obecności chlorku glinu daje tzw. paraflow, który w postaci roz-

tworu olejowego służy jako dodatek do olejów smarowych w celu obniżenia ich temperatury krzepnięcia.

Syntetyczny alkohol etylowy otrzymywany jest w bardzo dużych ilościach w ZSRR i w krajach kapitalistycznych znaną lecz ulepszoną metodą hydratacji etylenu w obecności kwasu siarkowego. Ostatnio opracowane zostały nowe metody hydratacji w fazie gazowej w obecności tlenku wolframu lub kwasu fosforowego na nośniku.

Alkohol syntetyczny jest tańszy od alkoholu z melasy (stosunek ceny 10 : 16). Niezwykle szybko wzrasta zużycie alkoholu syntetycznego w przemyśle chemicznym (produkcja butadienu, kwasu octowego, chlorku etylu, octanu etylu) i jako rozpuszczalnika. Mianowicie w r. 1949 stanowiło ono 304 000 t, a w r. 1953 — 534 400 t, czyli o 80% więcej.

Wykorzystanie propylenu

Bardzo dogodnym źródłem propylenu są gazy z krakowania lub gazy odprowadzane przy stabilizacji benzyny otrzymywanej podczas krakowania ciężkich frakcji ropy naftowej. W zakładach, w których nie prowadzi się krakowania, propylen otrzymuje się w procesie odwodorniania propanu w obecności kontaktów przyspieszających reakcję odwodorniania.

Spółród syntez prowadzonych w oparciu o propylen duże znaczenie mają produkcje: izopropylbenzenu, dodecylobenzenu, alkoholu izopropylowego i gliceryny syntetycznej.

Izopropylbenzen znajduje coraz szersze zastosowanie. Stosowany jest jako wyskokoktanowe paliwo lotnicze, do produkcji równoczesnej fenolu i acetonu oraz α -metylostyrenu, półproduktu do tworzyw syntetycznych.

Dodecylobenzen jest pierwszym surowcem do otrzymywania pierwszorzędnych detergentów i produkcja jego za granicą rozwija się w szybkim tempie.

Z dodecylobenzenu i pirydyny otrzymuje się również czwartorzędowe związki amoniowe, silne środki bakterio-bójcze.

Alkohol izopropylowy otrzymuje się w sposób najtańszy z propylenu metodą hydratacji za pomocą kwasu siarkowego lub ostatnio w obecności tlenku wolframu w temp. 260 — 320° i pod ciśnieniem 80 — 200 at.

Otrzymywany z alkoholu izopropylowego metodą odwodorniania acetonu poza wielu innymi zastosowaniami jest najodpowiedniejszym surowcem do pirogenetycznego lub katalitycznego otrzymywania bezwodnika kwasu octowego, zużywanego w poważnych ilościach do acetylowania celulozy oraz do produkcji samego kwasu octowego.

W warunkach NRD według miejscowej opinii dostatecznie ekonomicznie uzasadniona jest droga odwrotna otrzymywania bezwodnika i acetonu z kwasu octowego.

Gliceryna syntetyczna

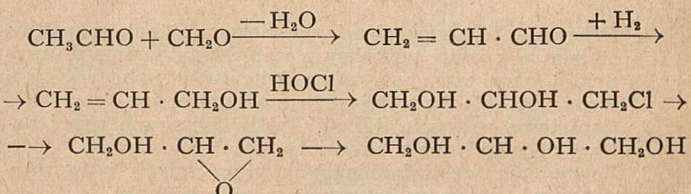
Wskutek znacznego i stałego rozwoju produkcji syntetycznych środków piorących i zmniejszenia się produkcji mydeł z tłuszczów odczuwa się w niektórych krajach brak gliceryny otrzymywanej dotychczas z rozszczepiania glicerydów.

Są uświadczania zaradzenia temu brakowi przez:

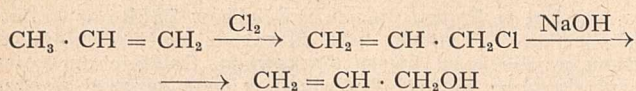
- syntezę gliceryny lub otrzymywanie jej drogą fermentacji,
- produkcję równorzędnych glicerynie środków zastępczych, jak sorbitol, glicerol, glikol, pentaerytryt (z aldehydu octowego i mrówkowego), trójmetylolektan (z aldehydu mrówkowego i propionowego).

Synteza gliceryny w zależności od różnych warunków miejscowych prowadzona jest kilkoma metodami.

Jedną z metod polega na kondensacji aldehydu octowego z formaldehydem, uwodornieniu otrzymanej akroleiny do chlorku alililowego i kolejnej przemianie poprzez glicydol do gliceryny:



15 — 20% zapotrzebowania gliceryny w USA pokrywa synteza z propylenu poprzez chlorek allilu, alkohol allilowy i dalej wg podanej reakcji:



Alkohol allilowy jest surowcem do produkcji żywicy typu allilo-ftalowego oraz alkoholu poliallilowego.

Polimer ten stosuje się w charakterze smaru nierozpuszczalnego w olejach lub do produkcji klejów specjalnych. Plany rozwojowe przemysłu w Anglii przewidują zwiększenie produkcji gliceryny w oparciu jednak o metody fermentacyjne, gdyż koszty inwestycji potrzebnych w metodzie syntezy poprzez chlorek allilu uważane są tam za zbyt wysokie.

Analogiczne stanowisko zajmują fachowcy w Niemczech Zachodnich.

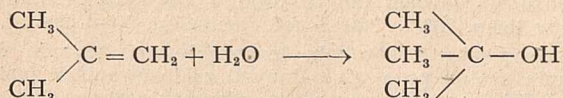
Wykorzystanie butylenów

Butyleny (frakcje butanowo-butylenowe) stanowią jeden z najbardziej kluczowych surowców petrochemicznego pochodzenia w ZSRR i USA ze względu na produkcję butadienu. Produkcja kauczuku syntetycznego w obu tych krajach w oparciu o butylen wynosi setki tysięcy ton rocznie.

Podstawową metodą otrzymywania butadienu z frakcji butanowo-butylenowej jest kontaktowe odwodornianie n-butyleny w 600—650° pod niskim ciśnieniem w obecności pary wodnej.

Stopień przemiany podczas jednorazowego przejścia substratu przez reaktor wynosi 30%.

Poddając n-butylen hydratacji w fazie gazowej otrzymuje się drugorzędowy alkohol butylowy. Kontaktowe odwodornianie tego alkoholu jest podstawą produkcji metyloetyloketonu — rozpuszczalnika o szczególnie korzystnych właściwościach. Z izobutyleny metodą hydratacji katalitycznej otrzymuje się trzeciorzędowy alkohol butylowy (stosowany m. in. w produkcji trzeciorzędowego butylofenolu — półproduktu koresinu — składnika kauczuku syntetycznego):



Z dwuizobutyleny otrzymywanego z izobutyleny metodą polimeryzacji produkuje się w procesie uwodorniania izooktan. W krajach posiadających niedostateczne źródła surowców petrochemicznych izobutylen otrzymuje się z izobutanolu przez dehydratację kontaktową. Izobutylen z gazu po krakowaniu ropy naftowej jest surowcem do produkcji poliizobutylenów (Vistanex).

W zależności od stopnia polimeryzacji izobutyleny w obecności fluorku boru otrzymuje się polimery stosowane jako składniki mieszanek gumowych (dla nadania im elastyczności w niskich temperaturach, odporności na ciepło i kwas) jako dodatki do olejów smarowych, wreszcie jako tworzywo odporne na działanie różnych chemikaliów do wykładania aparatury chemicznej (Oppanol B200).

4. Smoła niskotemperaturowa oraz półkoks jako cenne bazy surowcowe przemysłu chemicznego

Bogata literatura światowa z dziedziny wylewania zarówno węgla kamiennego jak i brunatnego wskazuje wyraźnie, że ten kierunek rozwoju technologii przeróbki węgla jest dziedziną przyszłości.⁴⁾

W procesie wylewania prowadzonym głównie dla wytwarzania półkoks do opalania kotłów otrzymuje się chemikalia jako produkty uboczne, a więc tanie zdolne do konkurencji z takimi produktami z innych źródeł.

Istnieją następujące realne potrzeby rozbudowy wylewania:

1. Zapewnienie przemysłowi chemicznemu taniego paliwa stałego w postaci półkoks z węgla kamiennego do produkcji gazu wodnego, gdyż deficytowy koks rezerwowany jest dla rozwijającego się hutnictwa.
2. Częściowe pokrycie deficytu paliw płynnych przez paliwa otrzymywane z prasmoty.
3. Zastąpienie węgla kamiennych płomiennych i gazopłomiennych przez produkowany z nich półkoks.

Brykietowanie asortymentu węgla drobnego (0—10 mm) i niejednorodnego pod względem spiekalności daje możliwość dostarczenia półkoks o asortymencie najbardziej interesującym przemysł (powyżej 40 mm).

Niższe koszty inwestycyjne wynoszące około 50 — 70% kosztów budowy pieców koksowniczych stanowią również poważny argument przemawiający za procesem wylewania.

Poza tym wydajność smoły wylewnej z węgla jest dwu lub trzykrotnie wyższa od wydajności smoły wysokotemperaturowej.

O rentowności wylewania węgla brunatnego decyduje wydajność prasmoty (10—15%) i zawartość w niej do 45% składników lekkich nadających się do celów motoryzacyjnych (po destylacji i rafinacji).

Półkoks ma tu mniejsze znaczenie ze względu na niższą wydajność (40% wsadu) oraz gorsze jego właściwości.

Smoła wylewna może stać się poważnym źródłem surowcowym przemysłu chemicznego, dostarczając wyższych fenoli, cięższych frakcji (w przyszłości) do krakowania na węglowodory C₂—C₃, frakcji olejów impregnacyjnych, parafiny itp.

Skład prasmoty oraz jej wydajność zależą od metody wylewania a także od surowca (węgiel kamienny, węgiel brunatny, łupki).

Najodpowiedniejszym sposobem wylewania jest metoda bezprzeponowa. Nowoczesna przeróbka prasmoty polega przede wszystkim na uwodornianiu prasmoty, pozbawionej frakcji lekkich oraz frakcji oleju płuczkowego, pod wysokim ciśnieniem w celu otrzymania paliw: benzyny i oleju dieslowego.

Uwodornianie prasmoty, jako proces skomplikowany pod względem aparaturowym i wymagający kosztownych inwestycji, nie będzie prawdopodobnie urzeczywistnione u nas w najbliższych latach.

Dla ciężkich frakcji lub nieodparafinowanej prasmoty węgla brunatnego wskazane jest krakowanie.

Daje ono możliwość produkcji etylenu i np. propylenu.

Destylacyjna przeróbka prasmoty może dostarczać takie produkty, jak benzyna wysokooktanowa, olej dieslowy niższej i średniocetony, olej opałowy i impregnacyjny, pak, koks elektrodowy, fenol, krezole.

Istnieje również możliwość uzyskania zasad pirydynowych, fenoli wyższych, olejów krezotowych itp.

Do cennych produktów, jakie zwykle otrzymuje się z prasmoty, należą wysokowskaznikowe oleje smarowe, glikol, gliceryna.

Prasmota z węgla kamiennego zawiera 1,5 — 2%, a z węgla brunatnego około 15% parafiny. Parafina ta odznacza się szczególną czystością i nadaje się do przerobu na kwasy tłuszczowe.

Wydajność fenoli z prasmoty i wód w tonach dla przerobu rocznego 1 000 000 ton węgla podaje tablica 2.

Tablica 2

Produkt	Węgiel			
	kamienny		brunatny	
	prasmota	woda	prasmota	woda
Fenol	600	350	840	290
Krezole	1 500	310	2 250	260
Ksylenele	2 400	220	700	180
Pirydyny	180	—	150	—

Z prasmoty więc i wód wylewnych można będzie otrzymać trzykrotną ilość fenolu w stosunku do ilości produkowanej ze smoły wysokotemperaturowej i sześciokrotną ilość krezoli.

Nowym produktem będą ksylenele w ilościach nieznacznie mniejszych od ilości wszystkich krezoli z prasmoty.

5. Syntezy z acetyleny

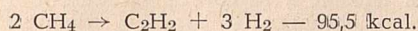
Zakres pochodnych acetyleny rozszerzył się znowu poważnie w ostatnim czasie i nie sposób w krótkim referacie omówić wszystkich nowych pochodnych. Przybyły również nowe źródła surowcowe.

Przytaczamy kilka podstawowych procesów, które otworzyły dla przemysłu chemicznego możliwości, jakich nie osiąga on na innej drodze.

Większość pochodnych acetyleny była wytwarzana do niedawna z acetyleny produkowanego z karbidu.

Do zalet tej metody zaliczamy obfitość surowców podstawowych do produkcji karbidu, łatwość transportu tego ostatniego oraz możliwość wytwarzania wysokoprocentowego acetyleny. Poważną wadą natomiast jest duże zużycie i koszt energii elektrycznej, co wpływa na wysoką cenę acetyleny z tego źródła.

Pewne ilości acetyleny wytwarzane są ostatnio przez rozszczepianie węglowodorów, najczęściej metanu, rzadziej etanu. Równanie ujmujące zasadniczy proces odwodorniania i łączenia się powstających pośrednio rodników, jest następujące:



Metoda otrzymywania taniego acetyleny z metanu zawartego w gazie ziemnym i koksowniczym nabiera stale znaczenia w krajach posiadających znaczne zasoby tych gazów.

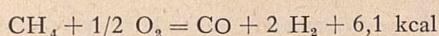
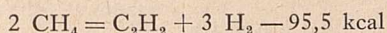
Znaczną ilość ciepła konieczną do endotermicznej reakcji powstawania acetyleny z metanu dostarcza się do układu jednym z trzech sposobów:

- a) w łuku elektrycznym,
- b) w nagrzanym karborundowym wypełnieniu regeneratorów (metoda Wulffa),
- c) w procesie niecałkowitego spalania metanu z tlenem (metoda Sachssa).

Jedyny zakład pracujący w oparciu o metodę stosującą łuk elektryczny znajduje się w Huls (Niemcy). Zużycie energii elektrycznej w tej metodzie wynosiło 10 — 13 kWh/m³ acetyleny, tak że podczas wojny koszt 1 kg acetyleny (52 fenigi) był zbliżony do kosztu 1 kg acetyleny otrzymanego metodą karbidową (53 fenigi).

Metoda Wulffa nie oczekiwała się jeszcze realizacji w dużej skali technicznej, mimo że w szeregu publikacji na podstawie wyników z instalacji próbnych podnosi się ekonomiczne zalety produkcji acetyleny w piecach regeneracyjnych w porównaniu z metodą stosującą łuk elektryczny.

Dotychczas tylko najbardziej ekonomiczna metoda Sachssa półspalania metanu została zrealizowana w dużej skali produkcyjnej w dwóch zakładach w USA oraz w Niemczech (w Oppau). W realizacji są instalacje techniczne w Rumuńskiej Republice Ludowej oraz Węgierskiej Republice Ludowej. W procesie półspalania zachodzą następujące główne reakcje:



W metodzie półspalania Sachssa otrzymuje się acetylen z wydajnością 31% teor. Gazy poreakcyjne zawierają 8—9% acetyleny, 25% CO i 58% wodoru (resztę stanowi CO₂ i nieprzereagowany metan).

W celu wydzielenia czystego acetyleny stosuje się wmywanie wodą pod ciśnieniem lub rozpuszczalnikami. (Prowadzone są również prace nad hypersorpcją). Koszt wytwarzania acetyleny z gazu ziemnego tą metodą jest znacznie niższy od acetyleny otrzymywanego z karbidu.⁵⁾

W Niemczech oraz krajach demokracji ludowej poddaje się bezpośrednio pewne ilości rozcieńczonego acetyleny kontaktowej przemianie w obecności pary wodnej na aceton, po czym powstałe gazy, po uzupełnieniu ich składu do wymaganego stosunku CO do H₂, wykorzystuje się w syntezie metanolu.

Produkcja karbidu w skali światowej od 1935 r. wzrosła więcej niż dwukrotnie do 4 300 000 t, przy czym zużycie karbidu do celów syntezy organicznej wzrosło z 10 — 15% w 1936 r. do 50—55% w 1951 r.

Należy oczekiwać, że po całkowitym rozwiązaniu zagadnienia otrzymywania acetyleny z metanu nastąpi poważne przestawienie niektórych produkcji na ten surowiec pochodzenia petrochemicznego.

W ostatnim czasie w związku ze znacznym zużyciem energii elektrycznej przy produkcji karbidu w BASF opracowano rękując duże nadzieje metodę jego otrzymywania, tzw. tlenotermiczną (Sauerstoff-thermisch).

Ciepło potrzebne do przeprowadzenia procesu otrzymuje się przez spalanie koksu w obecności tlenu.

Wprowadzenie tej metody mogłoby uniezależnić produkcję karbidu od prądu elektrycznego, co przyczyniłoby się również do obniżenia ceny otrzymywanego acetyleny.

Niemiecki przemysł chemiczny ze względu na stosowanie drogiego acetyleny z karbidu skazany był na stosunkowo drogie metody szczególnie w chemii etyleny. W innych krajach opierano się w tej dziedzinie już dawniej na tańszych metodach produkcyjnych.

W związku z rozwojem przeróbki ropy naftowej w Niemczech Zachodnich panuje obecnie opinia, że etylen z acetyleny produkowanego z karbidu (otrzymywanego metodą elektrotermiczną) nie może konkurować z etylenem z ropy naftowej lub etylenem otrzymywanym z acetyleny pochodzenia petrochemicznego.

Przewiduje się, że tlenek etyleny i glikol niewątpliwie będą produkowane z etyleny pochodzącego z przerobu ropy naftowej.

Narazie będzie jeszcze zapewne przez czas dłuższy prowadzona w Niemczech produkcja masowa aldehydu octowego i dużego asortymentu produktów pochodnych z butadienem włącznie w oparciu o węgiel i równoległe o acetylen pochodzenia petrochemicznego.

Schematy produkcji Zakładów Chemicznych w Huls przewidują np. produkcję z acetyleny otrzymywanego z metanu (pochodzenia koksowniczego lub petrochemicznego) podstawowych półproduktów przemysłu organicznego jak: aldehyd octowy, alkohol etylowy, n-butyłowy, 2-etyloheksylowy, aldol, butadien, etylen, tlenek etyleny, glikol.

S y n t e z a n i e k t ó r y c h r o z p u s z c z a l n i k ó w

Czterochloroetan, trójchloroetylen, pięciochloroetan, czterochloroetylen, jako cenne rozpuszczalniki oraz produkty pośrednie ważnego środka dymotwórczego — sześciochloroetanu, produkuje się dotychczas z acetyleny chlorując i następnie odszczepiając chlorowódor. Produkcja tych rozpuszczalników w poszczególnych pozycjach wynosi w niektórych krajach do 200 000 t rocznie.

S y n t e z a c h l o r k u w i n y l u i a k r y l o n i t r y l u. Szczególnie znaczenie posiada acetylen w produkcji niektórych ważnych monomerów, jak chlorek winylu, chlorek winylidenu, octan winylu, etery winylowe, akrylonitryl.

Wśród żywic poliwinylowych pierwsze miejsce zajmuje nadal polichlorek i jego kopolimery.

Przewidywany jest znaczny wzrost zużycia polichloroku winylu przede wszystkim na ogniotrwałe taśmy transportowe w kopalniach węgla. Nowe gatunki poliakrylanu są stosowane do szklenia samolotów przeznaczonych do lotów na bardzo dużych wysokościach.

Znaczny rozwój przewiduje się w produkcji żywic polietylenowych. W 1955 r. polietylen stanie się tworzywem o największym zużyciu (w przeliczeniu na czystą żywicę). Głównym artykułem polietylenowym jest obecnie folia do pakowania mrożonych produktów żywnościowych.

Coraz szersze zastosowanie znajduje papier powlekany polietylenem, butelki i rury w przemyśle i wodociągach.

C h l o r e k w i n y l u otrzymuje się chlorując etylen do dwuchloroetanu i odszczepiając następnie chlorowódor w fazie gazowej.

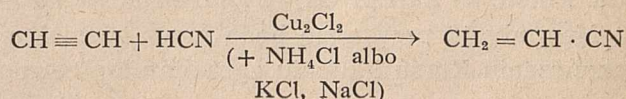
Zaletą tej metody jest niska cena chloroku winylu, prostota metody oraz możliwość dysponowania chlorowodorem jako produktem ubocznym.

Znacznie większe jednak ilości chloroku winylu produkowane są z acetyleny przez działanie suchym chlorowodorem najczęściej w obecności chloroku rtęciowego (na węglu aktywnym) jako katalizatora.

A k r y l o n i t r y l produkuje się jak chlorek winylu z etyleny lub acetyleny.

Nieznaczne do czasów ostatnich zapotrzebowanie na ten monomer pokrywano przez produkcję opartą o klasyczną metodę reakcji tlenku etyleny i cyjanowodoru lub drogą katalizacyjnej dehydratacji cyjanohydryny etyleny w fazie gazowej lub ciekłej.

W związku z bardzo dużym zapotrzebowaniem na akrylonitryl w ciągu ostatnich dwóch lat pierwszeństwo uzyskała synteza z acetyleny i cyjanowodoru:

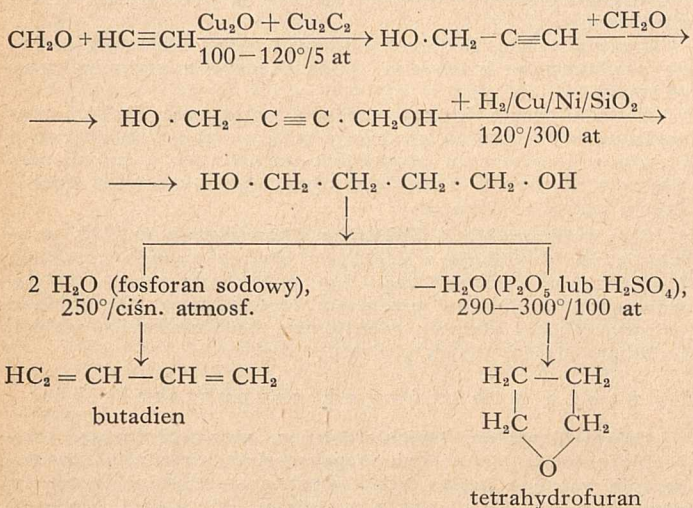


Synteza butadienu i tetrahydrofuranu

Do najważniejszych syntez opartych o acetylen należy synteza butadienu poprzez aldehyd octowy, aldol i 1,3-butylenoglikol.

Zaletą tej metody jest m. in. to, że szereg jej produktów pośrednich i ubocznych stanowi ważne półprodukty w przemyśle chemicznym.

Podczas wojny produkowano butadien również metodą Reppe (IG Ludwigshafen 25 000 t rocznie), wychodząc z acetyleny i aldehydu mrówkowego poprzez alkohol propargilowy, butindiol, 1,4-butandiol:



Osiągnano tu oszczędności dzięki prawie dwukrotnemu obniżeniu zużycia acetyleny, gdyż zastępowano go przez tańszy aldehyd mrówkowy.

Ważna jest również możliwość produkcji tetrahydrofuranu z 1,4-butandiolu drogą dehydratacji katalitycznej (pod ciśn. 100 at i w temp. 300°). Z tetrahydrofuranu przez działanie mieszaniną CO + H₂O w obecności katalizatora (10% Ni(CO)₄ w 270° i pod ciśn. 200 at) otrzymuje się kwas adypinowy, ważny półprodukt w produkcji nylonu.

Drogą innej syntezy produkuje się z tetrahydrofuranu poprzez nityl kwasu adypinowego sześciometylenodwuaminę, która obok kwasu adypinowego służy do produkcji mas plastycznych poliamidowych.

Należy zaznaczyć, że technika obu metod produkcji butadienu jest trudna do opanowania, poza tym wymagają one stosunkowo wysokich ciśnień (do 350 at) oraz specjalnych tworzyw szlachetnych i armatury.

Ciekawe, że w związku z wysiłkami uruchomienia na nowo produkcji buni w Hüls rozważane były ostatnio (1954 r.) możliwości produkcji butadienu z alkoholu importowanego z Francji lub też z butanu sprowadzanego z USA.

W Brazylii organizowana jest produkcja 12 000 t kauczuku syntetycznego w oparciu o alkohol etylowy.

Chociaż główną bazą surowcową do produkcji butadienu w ZSRR i USA stanowi butylen, pochodzący z przeróbki ropy naftowej, to jednak poza tym poważne ilości butadienu produkowane są z alkoholu etylowego syntetycznego. Zużycie w tej produkcji alkoholu etylowego tylko w ciągu sześciu miesięcy 1953 r. wynosiło 86 400 t.

Według danych amerykańskich butadien z syntetycznego alkoholu etylowego kalkuluje się prawie dwukrotnie drożej niż otrzymywany z butylenu.

Istnieje w związku z tym tendencja do stopniowego eliminowania alkoholu i całkowitego przejścia na butylen (jako bazę surowcową butadienu).

Synteza aldehydu krotonowego, alkoholu n-butyłowego, alkoholu 2-etyloheksyloвого

Szczególnie ważna w technice jest reakcja aldolizacji i krotonizacji aldehydu octowego. Tą drogą otrzymuje się w NRD, USA i Niemczech Zachodnich tysiące ton cennego i poszukiwanego aldehydu krotonowego, który po uwodornieniu w fazie gazowej daje aldehyd masłowy oraz alkohol n-butyłowy.

Z aldehydu krotonowego otrzymywano w Niemczech bezwodnik kwasu maleinowego (stosowany w produkcji żywic modyfikowanych i jako przyspieszcz do wulkanizacji) oraz alkohol 2-etyloheksylovy.

Ten ostatni alkohol jest bardzo ważnym półproduktem do otrzymywania jednego z najbardziej poszukiwanych i wyróżniających się zmiekczaczy do tworzyw odpornych na wielokrotne zginanie w niskich temperaturach (polichlorek winylu, buna, perbunan, neopren) oraz do produkcji dodatków do smarów lotniczych.

W USA w 1951 r. wyprodukowano ponad trzykrotnie więcej ftalanu dwu-2-etyloheksyłu niż ftalanu dwubutyłu.

Synteza acetonu

Aceton stosuje się m. in. do produkcji metakrylanu metylu poprzez cyjanohydrynę acetonu do otrzymywania alkoholu dwuacetonowego itp. Produkcja acetonu w krajach uprzemysłowionych ma wyraźną tendencję wzrostową.

W Niemczech Zachodnich w Hüls produkowano aceton dotychczas metodą kontaktową z kwasu octowego otrzymywanego (z karbidu). W ostatnim czasie ograniczono produkcję przechodząc na częściowy import z Anglii taniego acetonu z propylenu.

W NRD stosują metodę otrzymywania acetonu poprzez kwas octowy i uważana jest ona za opłacalną w warunkach miejscowych.

W krajach nie posiadających przeróbki ropy naftowej, jak Szwecja, Belgia i Polska, mają uzasadnienie ekonomiczne i stosowane są metody otrzymywania acetonu z alkoholu etylowego. Bezpośrednia produkcja acetonu z acetyleny stężonego i pary wodnej została zrealizowana w dużej skali przemysłowej w Kanadzie. Osiągnięto przy tym wysoką produktywność acetonu z jednostki pojemności reaktora.

W oparciu o tani rozcieńczony 8% acetylen petrochemicznego pochodzenia pracowała instalacja w Oppau, a na Węgrzech realizowana jest taka instalacja techniczna. Wadą tej metody jest mała wydajność produktu z jednostki objętości reaktora.

Synteza etyloamin

W NRD i w Niemczech Zachodnich produkuje się etyloaminy w tysiącach ton nowoczesną metodą kontaktową z aldehydu octowego, amoniaku i wodoru pod ciśnieniem normalnym. Wszystkie otrzymane w tym procesie etyloaminy znalazły obecnie szerokie zastosowanie w przemyśle przyspieszcz do wulkanizacji kauczuku, insektycydów i fungicydów, w produkcji środków bakteriobójczych, farmaceutycznych, proszków do spawania aluminium oraz katalizatorów w procesie polimeryzacji (perbunanu).

W USA produkuje się etyloaminę z alkoholu i amoniaku pod ciśnieniem do 200 at.

Literatura

1. K. Winnacker, Chem. Industry, 6, 3 (1954)
2. H. Eckardt, Technik (Berlin), 8, 457 (1953)
3. E. Ayres, Chem. Eng. News, 32, 2876 (1954)
4. B. Roga, Wytłewanie węgla kamiennych i brunatnych, ref. wygł. na Zjeździe w Gliwicach 23-25.IX.1953
5. W. Haken, Chem. Industrie, 5, 441 (1953)

KOMUNIKAT

Kierownictwo Korespondencyjnego Kursu Aparatury Pomiarowej SITPChem zawiadomia uczestników Kursu, że Zarząd Główny przeznaczył na nagrody dla absolwentów kwotę 8000 (osiem tysięcy zł).

Nagrody te przyznane będą przez specjalną komisję kwalifikacyjną najlepszym słuchaczom po zakończeniu Kursu i zdaniu egzaminu końcowego.

O badaniach podstawowych w katalizie

A. Krause

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

541.128 : 542.97

Badania podstawowe w katalizie wykonane w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Un. Pozn. pozwoliły wykryć: 1) antagonizm jonowy w katalizatorach złożonych, 2) dwulicowość katalityczną nośników i składników śladowych zaadsorbowanych na nośniku, 3) tzw. mutację katalityczną, 4) anormalne zachowanie się pewnych katalizatorów dwuskładnikowych (mniejsza ilość katalizatora działa lepiej niż większa), 5) aktywność mikrośladów różnych pierwiastków, np. 10^{-15} Mn⁺⁺ (na azotniaku jako nośniku) w rozcieńczeniu trylionowym, 6) utajone błędy strukturalne sieci przestrzennej. Poza tym badano przebieg reakcji w stanie stałym, znaleziono stabilizatory sieci przestrzennej (np. różnych siarczków metali) i opracowano katalityczne metody stwierdzania tożsamości różnych substancji (amfoteryczne wodorotlenki metali, pigmenty nieorganiczne, węgiel i koks, naturalne krzemiany, drewno, włókna, papier, mąka, białka i inne substancje użytkowe). Do tych badań potrzebne są czyste substraty (H_2O_2 , HCOOH, indygo karmin), jak również dobrane katalizatory zespołowe (odpowiednie związki kompleksowe o strukturze rodnikowej). Teoria rodników pozwoliła rozwiązać mechanizm wielu reakcji katalitycznych.

Основные исследования катализа, проведенные в Лаборатории Кафедры Неорганической Химии Познанского Университета показали: 1) ионный антагонизм сложных катализаторов, 2) каталитическую двойственность носителей и следовых элементов, адсорбированных на носителе, 3) так называемую каталитическую мутацию, 4) ненормальное поведение некоторых двухкомпонентных катализаторов (меньшее количество катализатора действует лучше большего количества), 5) активность микроследов разных элементов, например 10^{-15} г Mn⁺⁺ (на цианамиде кальция как носителе) соответствующая триллионнократному разбавлению, 6) скрытые структурные дефекты кристаллической решетки. Исследован кроме того ход реакции в твердой фазе, найдены стабилизаторы кристаллической решетки (например разных сульфидов металлов) и разработаны каталитические методы идентификации разных веществ (амфотерные гидроокиси металлов, неорганические пигменты, уголь и кокс, природные силикаты, древесина, волокна, бумага, мука, белки и другие продукты). Для исполнения этих задач необходимы химически чистые субстраты (H_2O_2 , HCOOH, индигокармин), равно как подобранные комплексные катализаторы (соответственные комплексные соединения со структурой радикалов). На основании теории радикалов можно было выяснить механизм большого количества каталитических реакций.

The fundamental investigation of catalysis in the Laboratory of Inorganic Chemistry of the University of Poznań made possible to find: (1) the antagonism of ions in composed catalysts, (2) catalytic duplicity of carriers and trace components absorbed on the carrier, (3) so called catalytic mutation, (4) abnormal behaviour of some two-component catalysts (the minor amount of catalyst shows better activity than the larger one), (5) activity of micro-traces of different elements, e. g. 10^{-15} Mn⁺⁺ (on cyanamide as carrier) in dilution of one part per trillion, (6) latent structural errors of the space-lattice. Further, the trend of reactions in solid phase has been investigated, the stabilizers for space-lattice have been found (e. g. of different metal sulphides), catalytic methods have been worked out for identification of such substances as amphoteric hydroxides of metals, inorganic pigments, coal and coke, natural silicates, wood, fibres paper, fluor, albumina etc. Indispensable for these investigations pure substrata (H_2O_2 , HCOOH, indigo carmine), and suitable compounds of radical structure as chosen complex catalysts have been prepared. The theory of radicals permitted to explain the mechanism of many catalytic reactions.

Poważny rozwój w ostatnich latach placówek doświadczalnych, powstałych niejednokrotnie przy wielkich zakładach przemysłowych, przyczynił się niewątpliwie do rozwiązania wielu palących problemów produkcyjnych. Niemniej jednak obok wykonywanych dla celów specjalnych i doraźnych prac doświadczalnych potrzebne są badania podstawowe, gdyż inaczej nie poznamyśmy praw ogólnych rządzących danymi zjawiskami, co byłoby poważnym uszczerbkiem zarówno dla nauki jak i techniki. Z wielu dziedzin chemicznych, które wymagają szczegółowych badań podstawowych, zasługuje na specjalną uwagę kataliza, ponieważ większa część przejawów jej działania nie jest jeszcze należycie poznana i opracowana. W pracach ogólnych w tym zakresie trzeba uwzględnić również badania pomocnicze i usługowe, których przydatność należy ocenić pozytywnie, o ile nie pozostają w zbyt luźnym związku z właściwym tematem.

Badania podstawowe prowadzone od lat w tutejszym Zakładzie pozwoliły wykryć m. in.:

- 1) antagonizm jonowy u katalizatorów złożonych¹⁾,
- 2) dwulicowość katalityczną nośników i składników śladowych zaadsorbowanych na nośniku²⁾,
- 3) tzw. mutację katalityczną w przypadku katalizatorów wieloskładnikowych, zwłaszcza kompleksowych³⁾, działających w wielu wypadkach odmiennie w zależności od tego, czy katalizator zespolony ma skład $K + jon_1 + jon_2$ lub $K + jon_2 + jon_1$.
- 4) Stwierdzono anormalne zachowanie się pewnych katalizatorów dwuskładnikowych odbiegających w swym działaniu od przyjętych reguł, obowiązujących w kinetyce chemicznej (mniejsza ilość katalizatora działa lepiej niż większa).⁴⁾

5) Poznano aktywność mikrośladów różnych pierwiastków, przy czym w przypadku katalizatora złożonego: azotniak/Mn⁺⁺ udało się uchwycić czynność katalityczną nawet 10^{-15} g Mn⁺⁺ w rozcieńczeniu trylionowym⁵⁾. Z przykładu tego wynika, że o aktywności katalizatora nie tylko decyduje wielkość jego powierzchni, lecz również — i to w wielkim stopniu — ośrodki submikrostrukturalne, tzn. śladowe ilości zaadsorbowanych mikroelementów, działających w tak minimalnych stężeniach, że nie podobna ich często oznaczyć przy pomocy współczesnych metod analitycznych.

6) Ujawniono utajone błędy struktury sieci przestrzennej ciał stałych, których aktywność badana metodą katalityczną jest o wiele łatwiej i dokładniej uchwytana niż w badaniach posługujących się konwencjonalnymi metodami fizykochemicznymi⁶⁾.

7) Z podobną dokładnością można badać na drodze katalitycznej przebieg reakcji w stanie stałym⁷⁾. Między innymi zbadano układy $\gamma - FeOOH \rightarrow \gamma - Fe_2O_3 \rightarrow \alpha - Fe_2O_3$ i $\gamma - Al_2O_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3$.

8) Stwierdzenie tożsamości ciał stałych, a więc też wszelkich katalizatorów łączy się ściśle z punktem 6). W ramach tego zagadnienia opracowano np. katalityczną próbę złota⁸⁾ oraz podano szczegółową charakterystykę amfoterycznych wodorotlenków metali⁹⁾, szeregu pigmentów nieorganicznych jako substancji katalizujących¹⁰⁾, poza tym węgla i koks, drewna, papieru, różnych włókien, mąk, białek i wielu innych substancji użytkowych¹¹⁾.

9) Wykrywanie stabilizatorów sieci przestrzennej jest również możliwe w wielu przypadkach na drodze katalitycznej, czego dowodem są prace nad stabilizacją różnych siarczków metali¹²⁾.

Powyższe badania mają znaczenie dla różnych dyscyplin naukowych, jak technologii, metalurgii, mineralogii, biologii (enzymologii) oraz dla chemików i fizyków zainteresowanych badaniem powierzchni ciał stałych, nie wyłączając koloidów i substancji chromatograficznych.

W badaniach tych nieodzownym warunkiem jest czysty substrat, w przeciwnym razie mikroślady zawartych w nim różnych składników mogą zafałszować właściwą aktywność danego katalizatora. Te same zastrzeżenia odnoszą się do badań kinetycznych, które jedynie w nienagannych warunkach doświadczalnych mogą dać cenne wskazówki dotyczące aktywności katalizatorów.

Z tych względów wydaje się, że w badaniach podstawowych nad tlenek wodoru jest odpowiednim substratem, badanym zresztą wszechstronnie przez chemików różnych narodowości¹³⁾. Przede wszystkim uczeni radzieccy poświęcili temu zagadnieniu wiele wysiłku (Roginskij, Kobozev, Nikolajew i inni¹⁴⁾. W pracach Zakładu Chemii Nieorganicznej U. P. nie chodzi bynajmniej o badanie rozkładu H_2O_2 , lecz o potrzebny do badań podstawowych czysty substrat, jakim jest właśnie nad tlenek wodoru (oczyszczony przez destylację).

Te same uwagi dotyczą peroksydacyjnego utleniania różnych substratów organicznych ($HCOOH$, indygotkarmin, benzydyna), jakimi posługuje się tutejszy Zakład. Badania te, przeznaczone nie jedynie do użytku technologów lecz w równym stopniu dla biologów, znalazły już zresztą zastosowanie w instytucjach przemysłowych przy ocenie właściwych katalizatorów.

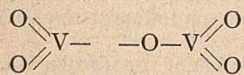
Przy sposobności należy wyrazić życzenie, by przy korzystaniu z tych badań dla ewentualnych pomysłów racjonalizatorskich powoływano się na źródła odpowiedniej literatury.

Układy redukcyjno-oksydacyjne o których mowa, stanowią podstawę, na której oparta jest duża liczba procesów katalitycznych w technice i w biologii.

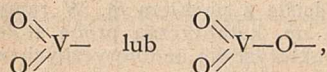
Ostatnio bada się w Zakładzie również układy redukcyjno-oksydacyjne z tlenem powietrza jako akceptorem końcowym w temperaturach umiarkowanych ($200 - 500$)¹⁵⁾, naśladując w ten sposób biokatalizatory, które należy uważać za najczynniejsze spośród wszystkich katalizatorów. Niewątpliwie byłby to ogromny przewrót w technice, gdyby znane oksydacyjne procesy katalityczne mogły się odbywać w niskich temperaturach. Ten szczegół może najlepiej ilustruje doniosłe znaczenie badań podstawowych w nauce o katalizatorach.

Takich katalizatorów należy przede wszystkim szukać w odpowiednio dobranych związkach kompleksowych¹⁶⁾ (jakimi są również biokatalizatory) o swoistej strukturze rodnikowej¹⁷⁾.

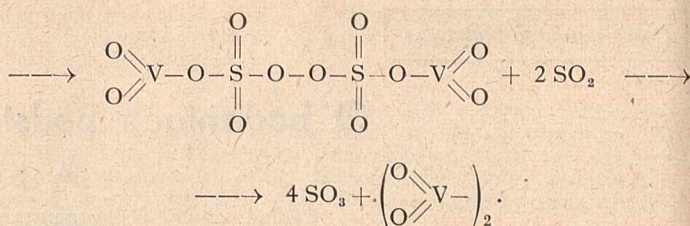
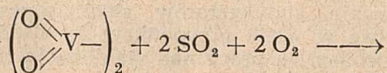
Teoria rodników, która nawiązuje do teorii miejsc aktywnych Taylora¹⁸⁾, a w szczególności do teorii multipletów Bałandina¹⁹⁾, ujmuje w sposób realny strukturę powierzchni katalizatora i potrafiła już w wielu przypadkach wyjaśnić mechanizm reakcji katalitycznych o charakterze technologicznym. Dla przykładu podają próbę wyjaśnienia mechanizmu reakcji $2 SO_2 + O_2 \xrightarrow{2 SO_3}$ w obecności V_2O_5 jako katalizatora²⁰⁾. Katalizator ten nie wymaga w swym działaniu zmiany wartościowości wanadu, lecz jedynie założenia struktury rodnikowej:



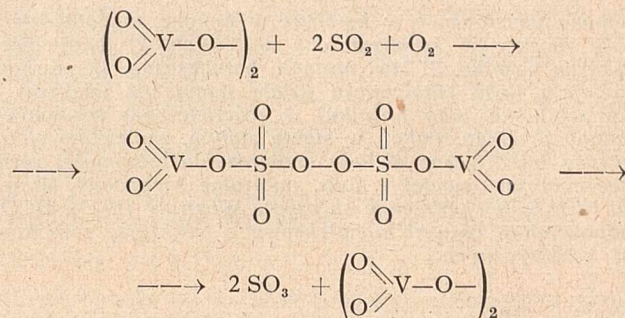
Odnosne równania można napisać w trojaki sposób, mianowicie w zależności od tego, czy za podstawę przyjąć rodnik



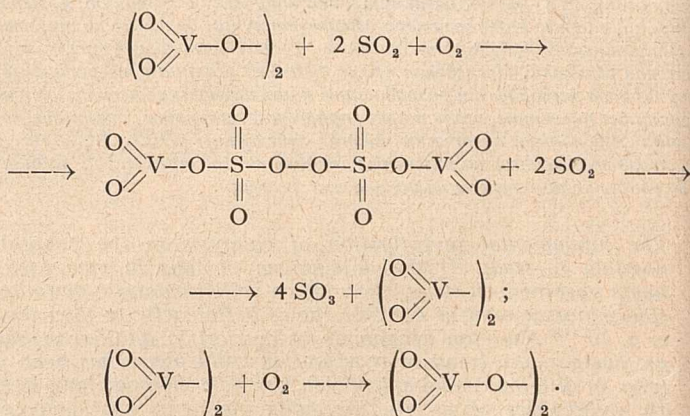
czy też obydwa rodniki razem.



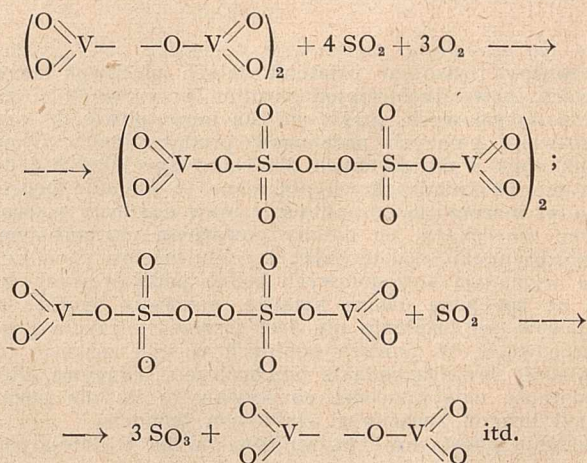
Sposób II:



lub też:



Sposób III



Otrzymano 11.X.54.

Literatura

1. A. Krause, Roczn. Chemii, **27**, 9 (1953)
2. A. Krause, W. Wolski, Roczn. Chemii (w druku)
3. A. Krause, S. Granieczny, W. Wolski, Roczn. Chemii, **28**, 377 (1954)
4. A. Krause, W. Wolski, Roczn. Chemii, **27**, 321 (1953)
5. A. Krause, Sprawozd. Polska Ak. Umiej. L. III, nr 8, 796 (1951)

- A. Krause, E. Borzeszkowski, Roczn. Chemii, **28**, 367 (1954)
- A. Krause, St. Zieliński, Roczn. Chemii (w druku)
4. A. Krause, Roczn. Chemii, **27**, 234 (1953)
5. A. Krause, W. Wolski, Roczn. Chemii (w druku)
- A. Krause, Farm. polska, **X**, 200 (1951)
6. A. Krause, Roczn. Chemii (w druku)
7. A. Krause, Bull. Soc. des amis Sc. et lettres de Poznań (w druku)
8. A. Krause, E. Borzeszkowski ibidem (w druku)
9. A. Krause, współpracownicy, Roczn. Chemii, **28**, 329, 337, 351, 367 (1954)
10. A. Krause, M. Kranz, Przem. Chem., **X(33)**, 19 (1954)
- M. Kranz, ibidem (w druku)
11. A. Krause, Bul. Soc. des amis Sc. et lettres de Poznań (w druku)
12. A. Krause, Przem. Chem., **IX(32)**, 3 (1953)
- A. Krause, M. Kranz, ibidem **IX(32)**, 132 (1954)
13. F. Haber, P. Weiss, Proc. Roy. Soc. A., **147**, 332 (1931)
- R. Willstätter, F. Haber, Ber. **64**, 2844 (1931)
14. S. Z. Roginskij, H. Zabrowa, E. A. Fokina, Z. obszcz. Chim., **24**, 10 (1954)
- L. A. Nikolajew, N. J. Kobozew, Z. fiz. Chim., **19**, 323 (1954)
15. A. Krause, B. Stasiński, Roczn. Chemii **28**, 359 (1954)
16. A. Krause, St. Zieliński, Roczn. Chemii, **27**, 327 (1953)
- A. Krause, W. Wolski, Roczn. Chemii, **27**, 321 (1953)
17. A. Krause, Przem. Chem., **V(28)**, 267 (1949), **V(28)**, 558 (1949)
- Artykuły w pracy zbior. Kataliza i katalizatory, PWT Warszawa (1952)
- A. Krause, Badania nad katalizatorami; St. Bretsznajder Zagadnienia kinetyki reakcji kontaktowych; E. Treszczanowicz, Reakcje kontaktowe i nowoczesne metody badania kontaktów.
18. H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc., (London) A. **108**, 105 (1925)
19. A. A. Balandin, Z. obszcz. Chim., **6**, 793 (1946)
20. A. Krause, Bull. Soc. des amis Sc. et lettres de Poznań (w druku)

○ szybkości reakcji utleniania amoniaku

I Utlenianie amoniaku pod ciśnieniem normalnym

S. Bretsznajder

66.094.37 : 661.566.2

Dla procesu utleniania amoniaku pod ciśnieniem normalnym obliczono grubość warstwy kontaktowej, która jest niezbędna, aby do powierzchni katalizatora mogła przedyfundować określona ilość amoniaku, odpowiadająca pewnemu założonemu obciążeniu reaktora oraz pewnej założonej wydajności utleniania amoniaku do tlenku azotu. Znalezione, że rzeczywista grubość warstwy kontaktowej w reaktorze, wystarczająca do utrzymania założonego obciążenia reaktora i osiągnięcia założonej wydajności, jest o 20% mniejsza od obliczonej teoretycznie.

Вычислена высота контактного слоя для процесса окисления аммиака при нормальном давлении. Эта высота необходима, чтобы к поверхности катализатора могло продиффундировать количество аммиака, соответствующее определенной предположенной нагрузке реактора и также определенному предположенному выходу окисления аммиака. Установлено, что действительная высота контактного слоя в реакторе, достаточная чтобы удерживать предположенную нагрузку реактора и достигнуть предполагаемый выход окисления, на 20% ниже вычисленной теоретически.

For the process of oxidizing ammonia under normal pressure the thickness of catalyst layer necessary to enable the diffusion to the catalyst of a determined amount of ammonia some assumed yield or oxidizing ammonia to nitrogen oxide of catalyst layer in the reactor sufficient to maintain the assumed feed rate of reactor and to obtain the assumed yield of oxidation is 20% lower than the thickness calculated on theoretical basis.

1. Wzory empiryczne

Reakcja utleniania amoniaku jest jednym z najważniejszych procesów, stosowanych w wielkim przemyśle nieorganicznym. Mimo iż już od lat blisko pięćdziesięciu otrzymuje się kwas azotowy niemal wyłącznie przez utlenianie amoniaku w obecności platyny jako kontaktu, mechanizm reakcji nie jest dostatecznie poznany, nie znamy też dokładnie czynników wpływających bezpośrednio na szybkość tego procesu.

Dzięki pracom dużej grupy badaczy, jak Zawadzkiego i współpracowników¹⁾, Neumanna²⁾, Andrussowa³⁾, Bodensteina⁴⁾, Adadurowa⁵⁾, Atroszczenko⁶⁾, Tiemkina⁷⁾, Polakowa⁸⁾ i wielu innych został zebrany bardzo obszerny materiał doświadczalny. Na podstawie tych badań różni autorzy próbowali sformułować schematy, przedstawiające skomplikowany szereg przemian zachodzących na powierzchni kontaktu platynowego podczas reakcji utleniania amoniaku⁹⁾.

Próby podania zależności szybkości omawianej reakcji od różnych czynników nawiązujące do hipotetycznych schematów mechanizmu procesu nie dały pozytywnych rezultatów. Zależności podawane przez różnych autorów mają charakter wzorów empirycznych nie związanych z obrazem przebiegu procesu na powierzchni katalizatora.

Jak wiadomo katalizator platynowy w procesie utleniania amoniaku nie ma za zadanie przyspieszania reakcji w celu zbliżenia układu do stanu równowagi, lecz skierowanie reakcji w kierunku tworzenia tlenku azotu, a nie azotu będącego produktem końcowym utleniania.

Szybkość omawianej reakcji w zależności od temperatury zmienia się w ten sposób, że już nieznacznie powyżej pewnej temperatury zapoczątkowania reakcji na kontakcie (temperatury „zapalenia się” kontaktu) cała ilość amoniaku ulega utlenieniu. Temperatura zatem wpływa powyżej tej granicy nie na

szybkość lecz na wydajność reakcji utleniania amoniaku do tlenku azotu.

Opierając się na wynikach badań różnych autorów Libin-son¹⁰⁾ podał jeden z pierwszych wzór na obliczenie, w zależności od czasu zetknięcia t reagentów z kontaktem, temperatury optymalnej $T^{\circ}K$, w której uzyskuje się najwyższą wydajność tlenku azotu:

$$T = -282 \lg t \quad (1)$$

Wzór ten został podany dla procesu utleniania mieszaniny 10% obj. amoniaku i 90% obj. powietrza na siatce platynowej i daje wyniki dość zbliżone do znalezionych doświadczalnie.

Boreskow¹¹⁾ sądził, że wielkość optymalnego czasu zetknięcia t_{opt} zależy od temperatury kontaktu T , energii aktywacji reakcji na danym kontakcie E , stężenia amoniaku w mieszaninie wprowadzanej na kontakt C i od ciśnienia gazu P :

$$\lg t_{opt} = \frac{E}{2,3 RT} + \lg \lg C \cdot P + \text{const} \quad (2)$$

Według Atroszczenki⁶⁾ wielkość optymalnego czasu zetknięcia nie zależy od stężenia C i wzór (2) nie zawsze daje dobre wyniki⁷⁾. Autor ten podał zależność wielkości czasu zetknięcia t od wydajności utleniania amoniaku do tlenku azotu α % w przypadku reakcji w temperaturze 900°C na powierzchni siatki platynowo-rodowej:

$$\lg t = -0,107\alpha + 7,02 \cdot 10^{-3} \cdot \alpha^3 \quad (3)$$

Zbliżone wyniki uzyskuje się stosując wzór Markowa¹²⁾ na zależność wydajności reakcji w temp. $T = 700^{\circ}C \div 800^{\circ}C$

od szybkości przepływu gazu v_0 [wyrażonej w litrach (0°C , 1 ata) na 1 cm^2 powierzchni siatek, na godzinę] dla liczby „ m ” siatek platynowo-rodowych:

$$\alpha = 100,6 - 0,311 C + 0,0532 T - 0,106 (v_0/m) \quad (4)$$

2. Wzór na szybkość reakcji w obszarze dyfuzyjnym

Wyprowadzenie racjonalnego teoretycznie uzasadnionego równania na szybkość reakcji utleniania amoniaku stało się możliwe dopiero po przyjęciu założenia, że reakcja przebiega w obszarze dyfuzyjnym, tzn. że najwolniejszym procesem decydującym o szybkości sumarycznej jest dyfuzja amoniaku do powierzchni kontaktu. Założenie to opiera się na poglądzie Bodensteina⁴⁾, zgodnie z którym reakcja chemiczna utleniania amoniaku na powierzchni kontaktu przebiega w warunkach procesu przemysłowego niezwykle szybko. Na tę niezwykle wielką szybkość reakcji wskazywał również Zawadzki¹⁾, według którego należy przyjąć, że każda cząsteczka amoniaku docierająca do powierzchni platynowego kontaktu ulega przemianie; stąd wynika, że energia aktywacji reakcji utleniania amoniaku do tlenku azotu na powierzchni platynowego kontaktu jest równa lub prawie równa zeru.

Jeżeli założenia te są słuszne, o szybkości reakcji będzie decydowała szybkość dyfuzji amoniaku do powierzchni katalizatora. Przybliżony rachunek istotnie wykazuje, że czas zetknięcia reagentów z kontaktem w reakcji utleniania amoniaku jest tego samego rzędu, co czas potrzebny, by amoniak z mieszaniny gazowej mógł przedyfundować do powierzchni kontaktu.

Droga cząsteczki dyfundującej jest w danym przypadku rzędu odległości między drutami siatki kontaktowej, tzn.

$$l \cong 10^{-3} \text{ cm}$$

Dla przypadku dyfuzji w płaszczyźnie według Einsteina

$$l^2 = 2 D t \quad (5)$$

Współczynnik dyfuzji amoniaku przez powietrze w temperaturze 1000°K jest równy w przybliżeniu: $D \cong 1 \text{ cm}^2/\text{sek}$. Czas dyfuzji stąd obliczony $t \cong 5 \cdot 10^{-5} \text{ sek}$ jest tego samego rzędu, co czas zetknięcia reagentów z kontaktem, wynoszący ok. 10^{-4} sek .

Andrussow³⁾ na podstawie doświadczeń nad utlenianiem amoniaku w platynowej kapilarze wykazał, że ilość reagującego amoniaku jest równa ilości NH_3 , która dyfunduje do ścian kapilary.

Z doświadczeń tych jednak, jako prowadzonych w warunkach odmiennych od warunków reakcji na kontakcie z siatką, nie można wnosić, czy w ostatnim przypadku również reagująca ilość amoniaku jest równa ilości dyfundującej do powierzchni katalizatora.

Buben¹³⁾ oznaczył temperaturę nagrzewania się nici platynowej, na powierzchni której zachodziło katalityczne utlenianie amoniaku, i wykazał, że zmierzona temperatura zgadza się z obliczoną w założeniu, że o szybkości reakcji decyduje proces dyfuzji amoniaku do powierzchni katalizatora.

Do obliczenia ilości amoniaku, dyfundującej do powierzchni siatki kontaktowej, Apelbaum i Tiemkin⁷⁾ zastosowali następujące rozumowanie: Ilość tę można obliczyć, jeżeli jest znany współczynnik przenikania masy k_G , zakładając, że stężenie amoniaku na powierzchni kontaktu jest równe zeru, tzn. że amoniak natychmiast reaguje po zetknięciu się z katalizatorem. Obliczenie przeprowadzono dla warstwy kontaktowej o przekroju 1 cm^2 i grubości „ l ”, złożonej z „ n ” nałożonych na siebie siatek. Szybkość przepływu mieszaniny o stężeniu amoniaku „ C_0 ” obliczona dla rury niewypełnionej wynosi „ v ” cm/sek .

W warstwie kontaktowej o grubości dx w odległości „ x ” od początku warstwy w czasie dt dyfunduje do powierzchni kontaktowej

$$dm = k_G \cdot \frac{dx}{l} \cdot s \cdot n \cdot C \cdot dt \quad (6)$$

Siatkę charakteryzuje wielkość powierzchni geometrycznej 1 cm^2 siatki równa „ S ” oraz wolna objętość prześwitów w siatce „ φ ”

$$dm = -\varphi \cdot dC \cdot dx \quad (7)$$

Czas zetknięcia reagentów z kontaktem

$$dt = \frac{\varphi \cdot dx}{v} \quad (8)$$

Z równań (6), (7) i (8):

$$-\frac{dC}{C} = k_G \cdot \frac{S \cdot n}{l \cdot v} \cdot dx \quad (9)$$

W rozważanym przypadku dla przepływu gazu przez siatkę kontaktu liczba Reynoldsa Re jest mała (poniżej 30) i wartości współczynnika przenikania masy k_G dla rozważanych warunków nie były oznaczane. Apelbaum i Tiemkin⁷⁾ opierając się na analogii zjawisk przenikania ciepła i masy znaleźli

$$k_G = \frac{\alpha}{c_p \cdot \rho} \cdot \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} \quad (10)$$

We wzorze tym α oznacza współczynnik przenikania ciepła od gazu do powierzchni drutów siatki kontaktowej, ρ — gęstość c_p — ciepło właściwe powietrza, a — dyfuzyjność cieplną $\lambda/(c_p \cdot \rho)$, D — współczynnik dyfuzji, „ n ” jest to współczynnik wyznaczony doświadczalnie równy 0,3 w przypadku przepływu gazu w kierunku prostopadłym do powierzchni cylindra. Z równań (9) i (10):

$$-\frac{dC}{C} = \frac{\alpha}{c_p \cdot \rho} \cdot \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} \cdot \frac{S \cdot n}{l \cdot v} \cdot dx \quad (11)$$

Dla warunków normalnych gęstość powietrza oznaczono przez ρ_0 szybkość przepływu przez v_0 i po scałkowaniu otrzymamy:

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = \frac{1}{2,3} \cdot \frac{\alpha}{c_p \cdot \rho} \cdot \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} \cdot \frac{S \cdot n}{v_0} \quad (12)$$

Według Mc Adamsa w szerokich granicach zmian liczby Reynoldsa $0,2 \div 100000$ obowiązuje empiryczna zależność dla przypadku wymiany ciepła między powierzchnią cylindra i strumieniem gazu płynącym prostopadle do tej powierzchni:

$$Nu = 0,45 + 0,33 Re^{0,56} \quad (13)$$

Ponieważ przy wolnych przepływach ($Re < 1500$) wzór (13) stosuje się również dla wielu równoległych cylindrów, przyjęto, że można go zastosować do przypadku przepływu reagującej mieszaniny amoniaku z powietrzem przez warstwę kilku siatek kontaktowych.

W przybliżeniu dla powietrza w rozpatrywanych warunkach $(D/a)^{1-n} = 1,1$. Wtedy ze wzorów (12) i (13) otrzymuje się:

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = \frac{1,1}{2,3} \cdot \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho \cdot d} \left[0,45 + 0,33 \left(\frac{d \cdot w}{\mu}\right)^{0,56} \right] \frac{S \cdot n}{v_0} \quad (14)$$

„ w ” jest szybkość masowa powietrza,
„ d ” — średnica drutu, z którego wykonano siatkę,
„ μ ” — lepkość powietrza.

Obliczenia wykazały, że ilości amoniaku reagujące na powierzchni kontaktu obliczone według wzoru (14) są mniejsze od znalezionych, a uzyskuje się zgodność obliczeń z pomiarami, przyjmując, że wartość współczynnika wymiany masy jest o 20% wyższa. Po wprowadzeniu empirycznego wynikającego stąd współczynnika 1,2 i po podstawieniu wartości c_p , λ i μ dla powietrza w temperaturze 850°C Apelbaum i Tiemkin otrzymali ostatecznie

$$\lg \frac{C_0}{C_1} = 0,951 \cdot \frac{S \cdot n}{dv_0} \left[0,45 + 0,288 (d \cdot v_0)^{0,56} \right] \quad (15)$$

Wykonane przez cytowanych autorów obliczenia wykazały, że ilości amoniaku reagujące na kontakcie są równe ilościom obliczonym ze wzoru (15) dyfundującym z fazy gazowej do powierzchni katalizatora. Ze zgodności obliczeń z wynikami pomiarów zdaje się wynikać słuszność tezy, że reakcja utleniania amoniaku w warunkach reaktora przemysłowego przebiega w obszarze dyfuzyjnym. Tezy tej jednak nie można uważać za udowodnioną, gdyż trzeba pamiętać, że wzór (15) został skorygowany empirycznie i jest obciążony wieloma niedokładnościami wynikającymi z przyjętych uproszczeń.

3. Obliczenie grubości warstwy kontaktowej

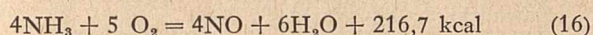
Hurt¹⁴⁾ na podstawie przybliżonych obliczeń znalazł, że w warunkach technicznego procesu utleniania reaguje o 60% więcej amoniaku niż może przedyfundować do powierzchni kontaktu (według wyżej przytoczonych obliczeń Apelbauma i Tiemkina reaguje o 20% więcej). Na tej podstawie Hurt podobnie jak Polakow⁸⁾ wypowiadali przypuszczenie, że reakcja utleniania amoniaku należy do typu reakcji niejednorodnie-jednorodnych zapoczątkowanych na powierzchni katalizatora, lecz przebiegających następnie w fazie gazowej jako reakcje łańcuchowe.

Z tych względów uzasadnione było podjęte przez autora niniejszej pracy sprawdzenie za pomocą dokładniejszych obliczeń, czy istotnie ilość reagująca amoniaku może być większa od ilości dyfundującej z fazy gazowej do powierzchni katalizatora.

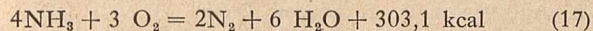
W tym celu grubość warstwy kontaktowej niezbędna dla osiągnięcia pewnej wydajności tlenu azotu została obliczona i porównana z grubością warstwy, która według doświadczeń jest istotnie potrzebna dla osiągnięcia założonej wydajności. Obliczenie oparto na założeniu, że w warstwie siatek platynowych proces dyfuzji przebiega w sposób analogiczny do dyfuzji w warstwie usypanej z cylinderek o średnicy równej wysokości (równej średnicy drutu siatek kontaktowych). Wykonane tak obliczenie korygowano zmniejszając powierzchnię wymiany masy o wielkość podstaw cylinderek, czyniąc ją w ten sposób równą powierzchni siatek.

Ponieważ proces wymiany masy w przypadku przepływu gazu przez warstwę usypanych cylinderek jest znany, można na podstawie obowiązujących w takim układzie ogólnych prawidłowości obliczyć wysokość warstwy kontaktowej niezbędną, aby do powierzchni katalizatora przedyfundowała ilość amoniaku równa ilości spalanej na kontakcie.

Do obliczeń wprowadzono dokładne wartości stałych dyfuzji D , gęstości ρ i lepkości μ dla mieszanin gazowych: wchodzącej do warstwy kontaktowej i opuszczającej warstwę po reakcji. Obliczenie zostało przeprowadzone dla dwóch przypadków utleniania amoniaku w warunkach odpowiadających warunkom pracy przemysłowych utleniaczy: pod ciśnieniem normalnym i pod ciśnieniem 8 ata. Przyjęto, że reakcja główna przebiega w myśl równania:



Równanie sumaryczne reakcji ubocznych:



W obliczeniach zakładano, że cała ilość amoniaku, dyfundująca do powierzchni kontaktu, reaguje w myśl reakcji (16), natomiast równanie (17) przedstawia reakcje będące źródłem strat amoniaku. Założenie takie nie jest ścisłe, lecz przyjęto je ostrożnie jako mniej korzystne dla ostatecznego obliczenia.

4. Dyfuzja amoniaku do siatki kontaktowej w reaktorze bezciśnieniowym

Przyjęto do obliczeń, że reakcja utleniania amoniaku zachodzi w temperaturze 700°C w mieszaninie, zawierającej 10% obj. NH_3 i 90% obj. powietrza na kontakcie, składającym się z jednej siatki platynowej (1024 oczek/cm², z drutu o grubości 0,006 cm, 1,407 m² powierzchni geometrycznej na 1 m² siatki) przy obciążeniu 600 kg NH_3 /m² powierzchni geometrycznej siatki, 24 godz. W tych warunkach 95% wprowadzonej ilości amoniaku daje NO ¹²⁾. Na 1 m² przekroju utleniacza w 1 godz. spala się: (600.1,407):24 = 35,1 kg NH_3 . Dla tej ilości amoniaku reagującego sporządzono bilans materiałowy procesu (tabl. I).

Tablica 1

Jednogodzinny bilans utleniania amoniaku na 1 m² siatki

	Wprowadzono			Otrzymano			
	NH_3	O_2	N_2	NO	H_2O	O_2	N_2
kmole	2,07	3,940	14,76	1,966	3,105	1,402	14,812
Nm ³	46,2	88,1	330	44,0	69,5	31,4	332
kg	35,1	126	412,5	58,6	56,0	45,0	414
% obj.	10,0	17,9	72,1	9,22	14,64	6,57	69,57

Dla znalezionych tak składów mieszanin przed i po reakcji obliczono stałe fizyczne (współczynniki dyfuzji, gęstości i lepkości).

Wartości współczynnika dyfuzji dla przypadku dyfuzji jednego gazu A przez drugi gaz B obliczono za pomocą znanego wzoru Gillilanda¹⁵⁾:

$$D_{AB} = 0,0043 \frac{T^{3/2}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sek.}} \right) \quad (18)$$

We wzorze tym „ v ” są to udziały objętości molowej gazów, M — ciężary cząsteczkowe. Do obliczeń przyjmowano następujące wartości:

Gaz:	NH_3	O_2	N_2	NO	H_2O
v	25,8	25,6	31,2	23,6	18,9

Wartości stałej dyfuzji D_{Am} gazu A przez mieszaninę gazów B, C obliczano według Wilkego¹⁶⁾:

$$D_{Am} = \frac{1 - y_A}{\frac{Y_B}{D_{AB}} + \frac{y_C}{D_{AC}} + \dots}$$

$y_A, y_B, y_C \dots$ są to ułamki molowe składników $A, B, C \dots$ mieszaniny, $D_{AB}, D_{AC} \dots$ — współczynniki dyfuzji dla par gazów (A, B), (A, C) obliczone ze wzoru (18).

Wartości współczynników dyfuzji obliczono dla mieszaniny wprowadzanej w temperaturze 20°C i dla mieszaniny opuszczającej kontakt w temp. 700°C. Ponieważ do obliczenia lepkości mieszanin gazów (p. n.) potrzebna jest znajomość wartości współczynników dyfuzji dla wszystkich par gazów (substratów, produktów i składników obojętnych) zostały one obliczone i podane w zestawieniu (tablica III).

Tablica III

Wartości współczynników dyfuzji $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{godz}} \right)$

$t = 20^\circ\text{C}$	$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2, \text{N}_2}$
	0,0670	0,0646	0,0542	0,0651
$t = 700^\circ\text{C}$	$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}$
	0,407	0,392	0,329	0,582
	$D_{\text{NH}_3, \text{NO}}$	$D_{\text{O}_2, \text{NO}}$	$D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$	$D_{\text{NO}, \text{H}_2\text{O}}$
	0,422	0,364	0,504	0,464
	$D_{\text{NO}, \text{N}_2}$	$D_{\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}}$	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow (\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}, \text{H}_2\text{O})}$	
	0,345	0,427	0,412	

Obliczone średnie gęstości ρ i ciężary molowe M mieszanin gazów przed reakcją i za kontaktem wynoszą:

Wlot gazu (20°C): $\rho = 1,156 \text{ kg/m}^3$; $M = 27,6$

Wylot gazu (700°C): $\rho = 0,339 \text{ kg/m}^3$; $M = 27,0$

Do obliczenia współczynników lepkości mieszanin gazów zastosowano wzór Budenberga i Wilkego¹⁷⁾

$$\mu_m = \frac{\mu_1}{1 + \frac{1,385 \mu_1}{x_1 \cdot \rho_1} \left(\frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}} + \dots \right)} + \frac{\mu_2}{1 + \frac{1,385 \mu_2}{x_2 \cdot \rho_2} \left(\frac{x_1}{D_{21}} + \frac{x_3}{D_{23}} + \dots \right)} \quad (20)$$

(x są to ułamki molowe składników w mieszaninie).

Do powyższego wzoru podstawiono następujące wartości:

	NH_3	O_2	N_2	H_2O	NO
20° C ρ	0,710	1,330	1,162	—	—
μ	0,0345	0,0748	0,0640	—	—
700° C ρ	—	0,401	0,351	0,226	0,377
μ	0,1156	0,1742	0,1444	0,1505	0,1539

Wartości gęstości ρ są podane w kg/m^3 , lepkości μ w $\text{kg/m} \cdot \text{godz}$.

Obliczone ze wzoru (20) dla mieszanin gazów wartości współczynników dynamicznych lepkości:

Wlot gazu (20°C): $\mu = 0,0572 \text{ kg/m} \cdot \text{godz}$.

Wylot gazu (700°C): $\mu = 0,1142 \text{ kg/m} \cdot \text{godz}$.

Przyjęto, że warstwa kontaktowa składa się z cylinderków o średnicy równej wysokości $D = h = 0,06 \text{ mm}$. Średnica zastępcza D_p jednego elementu:

$$D_p = D \sqrt{1,5} = 0,073 \text{ mm} = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Wielkość powierzchni wypełnienia w 1 m^3 warstwy kontaktowej:

$$a_v = 2,84 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

Szybkość masowa przepływu przez warstwę kontaktu wynosiła (tabl. I):

$$G = 573,6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{godz}$$

Na podstawie przytoczonych wyżej danych obliczono wartości liczb znamienych:

$$\text{liczba Reynoldsa: } Re = \frac{G \cdot D_p}{\mu}; \quad \text{wlot: } Re = 0,730$$

$$\text{wylot: } Re = 0,367$$

$$\text{Liczba Schmidta: } Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{Am}}; \quad \text{wlot: } Sc = 0,760$$

$$\text{wylot: } Sc = 0,812$$

Stąd zostały obliczone wartości czynnika wymiany masy ja

$$ja = 1,82 Re^{-0,51} \quad (21)$$

oraz wielkości wysokości jednostki wymiany masy H_{dG} (18):

$$a_v \cdot H_{dG} = \frac{Sc^{2/3}}{ja} \quad (22)$$

Znaleziono:

	wlot	wylot
ja	2,14	3,04
$a_v \cdot H_{dG}$	0,390	0,287

Stąd obliczona wartość średniej wysokości jednostki wymiany masy

$$H_{dG} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Liczba N_{dG} jednostek wymiany masy potrzebnych, aby założona ilość amoniaku przedyfundowała do powierzchni kontaktu, została obliczona z równania: (18)

$$N_{dG} = y_{f_{sr}} \cdot \ln \frac{y_{A1} (1 + y_{A2} \cdot \delta_A)}{y_{A2} (1 + y_{A1} \cdot \delta_A)} \quad (23)$$

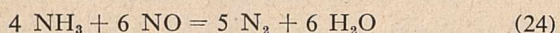
Znaczenia poszczególnych symboli w tym wzorze są następujące:

δ — zmiana liczby moli reagentów podczas reakcji liczona w stosunku do 1 mola amoniaku; dla rozważanej reakcji (16) $\delta_A = 0,25$.

y_A — ułamek molowy amoniaku w mieszaninie gazów (indeks „1” dla wlotu, „2” dla wylotu gazu).

y_f — średnia logarytmiczna wartości sum $(1 + y_A \cdot \delta_A)$ oraz $(1 + y_{Ai} \delta_A)$ gdzie y_{Ai} oznacza stężenie amoniaku na powierzchni kontaktu. W rozpatrywanym przypadku $y_{Ai} \approx 0$, a y_f jest bliskie jedności.

Podstawiając wartości y_A do wzoru (23) przyjęto, że cała strata amoniaku w procesie jego utleniania jest spowodowana przez reakcję:



zachodzącą po kontakcie.

Wówczas na 10 cząstek utraconego NH_3 musi 6 ulec utlenieniu na kontakcie, czyli 1% NH_3 , który przechodzi nie zmieniony przez warstwę kontaktową, powoduje stratę 1,5% amoniaku już utlenionego na tlenek azotu i całkowita strata wynosi wówczas 2,5% NH_3 .

W rozpatrywanym przypadku strata całkowita NH_3 wynosi 5%, zatem rzeczywista wydajność utleniania na kontakcie powinna wynieść 98%, a ułamek molowy amoniaku

w mieszaninie gazowej opuszczającej kontakt powinien być co najwyżej równy $y_{A2} = 0,0002$ lub mniejszy od tej wielkości, jeżeli reakcja (24) zachodzi już w warstwie kontaktowej (co jest niemal pewne). Obliczona w tym przypadku liczba jednostek wymiany masy jest równa co najmniej

$$N_{dG} \geq 3,94 \quad (25)$$

a w rzeczywistości powinna być znacznie większa. Dlatego w rozważaniu przyjęto, że liczba jednostek wymiany masy potrzebna, by wprowadzona ilość amoniaku przereagowała z wydajnością 95% NO , wynosi

$$N_{dG} = 4$$

co odpowiadałoby grubości warstwy kontaktowej Z_c

$$Z_c = H_{dG} \cdot N_{dG} \quad (25)$$

$$Z_c = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 4 = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 0,048 \text{ mm}$$

Ponieważ powierzchnia geometryczna warstwy z cylinderków jest 1,5 raza większa od powierzchni drutów siatki, stosując zamiast cylinderków druty należy zwiększyć wysokość warstwy kontaktowej 1,5 raza:

Zatem wysokość Z_s warstwy kontaktowej z siatki niezbędna, by na 1 m^2 przekroju utleniacza można było spalić założoną ilość 35,1 $\text{kg NH}_3/\text{godz}$, musi wynosić co najmniej:

$$Z_s = 0,072 \text{ mm}$$

W rzeczywistości reakcję prowadzono stosując jako kontakt siatkę platynową z drutu o grubości 0,06 mm, zatem stosowana w praktyce grubość warstwy jest o 20% mniejsza od grubości obliczonej teoretycznie w założeniu, że każda cząsteczka amoniaku dyfundująca do powierzchni kontaktu platynowego ulega przemianie.

Otrzymano 6.XI.54

L i t e r a t u r a

1. Zawadzki J., Wolmer. J., Roczn. Chemii, **2**, 158 (1922); Zawadzki J. Lichtensteinowa I., Roczn. Chemii, **6**, 824 (1926); Zawadzki J., Narkiewicz H., Roczn. Chemii, **7**, 369 (1927); Zawadzki J., Roczn. Chemii, **22**, 220 (1948); Tuszyński K., Roczn. Chemii, **23**, 397 (1949); Marczevska K., Roczn. Chemii, **23**, 406 (1949); Kepiński J., Roczn. Chemii, **26**, 471 (1952); Zawadzki J., Bądryński T., Roczn. Chemii, **11**, 158 (1931); Zawadzki J. Perliński J., C. r. **198**, 200 (1934)
2. Neuman B., Rose H., Z. angew. Chem., **33**, 41, 45, 51 (1920)
3. Andrussov L., Z. angew. Chem., **39**, 321 (1926); **40**, 166 (1927); **41**, 205 (1928); **48**, 393 (1935); Ber., **60**, 2005 (1927)
4. Bodenstein M., Z. angew. Chem., **40**, 174 (1927); Bodenstein M., Büttner J., Trab IX Congr. Int. Quim. (Madrid), **3**, 475 (1934); Bodenstein M., Trans. Electrochem. Soc., **71**, 353 (1937); Helv. chim. Acta, **18**, 758 (1935); Z. Elektrochem., **47**, 501 (1941); Bodenstein M., Krauss W., Nagel A., Z. Elektrochem., **48**, 67 (1942)
5. Adadurow I. E., Wajnszenker P. Ja., Ukr. chim. Z., **5**, 1 (1930); Adadurow I. E., Sokołowa T., Z. prikl. Chim., **4**, 191 (1931); Adadurow I. E., Z. chim. Prom., (1937), 917; Z. prikl. Chim., **9**, 47 (1936)
6. Atroszczenko W. I., Z. prikl. Chim., **8**, 25 (1935); **18**, 81 (1945); Atroszczenko W. I., Sedaszewa E., Z. prikl. Chim., **14**, 500 (1941)
7. Apelbaum L., Tiemkin M., Z. fiz. Chim., **22**, 179, 195 (1948)
8. Polakow W. M., Wajnsztein F. M., Kostuczenko E. A., Izv. I. F. Ch. AN SSSR, (1947), **14**; Z. fiz. Chim., **15**, 2, 164 (1941); Polakow W. M., Urizko W. I., Galenko N. P., Z. fiz. Chim., **25**, 1460 (1951)
9. Zawadzki J., O mechanizmie utleniania amoniaku. Kataliza i katalizatory (praca zbiorowa), Warszawa 1952
10. Libinson I., Z. chim. Prom., **8**, 342 (1931)
11. Borek G. K., Z. prikl. Chim., **5**, 163 (1932)
12. Atroszczenko W. I., Kargin S. I., Technologia azotowej kisloty, Moskwa — Leningrad 1949
13. Buben N. Ja., Sbornik rabot po fizicheskoj chimii, AN SSSR, (1947), 123
14. Hurt D., Ind. Eng. Chem., **35**, 522 (1943)
15. Gilliland E. R., Ind. Eng. Chem., **26**, 681 (1934)
16. Wilke C. R., Chem. Eng. Progr., **46**, 95 (1950)
17. Budenberg J. W., Wilke C. R., Ind. Eng. Chem., **41**, 1345 (1949)
18. Chilton T. H., Colburn A. P., Ind. Eng. Chem., **26**, 1183 (1935); Gamson B. W., Thodos G., Hougen O. A., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **39**, 1 (1943); Hougen O. A., Watson K. M., Chemical Process Principles III, 990 (1948)

O szybkości reakcji utleniania amoniaku

II Utlenianie amoniaku pod ciśnieniem zwiększonym i dyskusja wyników

S. Bretsznajder

66.094.37 : 661.566.2

Jak wykazuje obliczenie w przypadku utleniania amoniaku na powierzchni siatki platynowo-rodowej pod ciśnieniem 8 ata reaguje znacznie więcej amoniaku niż może przedyfundować z fazy gazowej do powierzchni kontaktu. Przedyskutowano przypuszczalne przyczyny tej rozbieżności oraz wpływ różnych czynników na szybkość badanego procesu, jak: wzrost wielkości powierzchni katalizatora w procesie aktywacji i możliwość niejednorodności powierzchni kontaktu. Dotychczasowe wyniki doświadczeń i obliczeń zdają się wskazywać na dyfuzyjny charakter reakcji utleniania amoniaku, która zachodzi na powierzchni kontaktu. Procesem najwolniejszym, decydującym o szybkości sumarycznej, jest dyfuzja amoniaku z fazy gazowej do powierzchni katalizatora. Przebieg procesu jako reakcji łańcuchowych zapoczątkowanych na powierzchni kontaktu, ale zachodzących w fazie gazowej, jest możliwy lecz mniej prawdopodobny.

На основании вычисления установлено, что в случае окисления аммиака на поверхности платиново-родовой сетки при давлении 8 ата реагирует аммиака значительно больше того его количества, которое может продиффундировать из газовой фазы к поверхности катализатора. Обсуждены предполагаемые причины этого противоречия и также влияние разных факторов на скорость исследуемого процесса, как увеличение поверхности катализатора в процессе активации и возможность неоднородности его поверхности. Результаты проведенных до нынешнего времени исследований и вычислений указывают как кажется на диффузионный характер реакции окисления аммиака, которая происходит на поверхности катализатора; самым медленным процессом, имеющим решающее влияние на суммарную скорость реакции, является диффузия аммиака из газовой фазы к поверхности катализатора. Возможен но менее вероятен ход процесса как цепных реакции, начинающихся на поверхности катализатора и происходящих в газовой фазе.

It has been calculated that, when ammonia is oxidized on the surface of platinum-rhodium net under pressure of 8 ata, the amount of ammonia which reacts is much larger than that one which is able to diffuse from the gas phase to the surface of catalyst. The supposed causes of these discrepancies have been discussed as well as the influence of different factors on the rate of the process, such as: the growth of area of catalyst surface in the process of activation and the possibility of heterogeneity of the surface. So far, the results of experiments and calculation seem to indicate diffusive character of the reaction of ammonia oxidation which occurs on the catalyst surface. The slowest process which determines the total rate is the diffusion of ammonia from the gas phase to the catalyst surface. The course of the process as chain reactions initiated on the catalyst surface and occurring in the gas phase is possible but less probable.

1. Obliczenie wysokości warstwy kontaktowej w reaktorze ciśnieniowym

W pierwszej części pracy¹⁾ zostały podane wyniki obliczenia najmniejszej wysokości warstwy kontaktowej niezbędnej, aby do powierzchni kontaktu mogła przedyfundować ze strumienia gazu ilość amoniaku odpowiadająca wydajności utleniania osiąganą w tych warunkach w reaktorze przemysłowym pracującym pod ciśnieniem 1 ata.

Okazało się, że wysokość stosowanej warstwy kontaktowej jest bliska obliczonej teoretycznie, co czyni prawdopodobnym przypuszczenie, że reakcja przebiega w obszarze dyfuzyjnym. Można stąd sądzić, że najwolniejszym procesem decydującym o szybkości sumarycznej reakcji jest dyfuzja amoniaku do powierzchni kontaktu.

W niniejszej pracy podano wyniki podobnego obliczenia wykonanego dla warunków pracy reaktora przemysłowego pracującego pod zwiększonym ciśnieniem. Założenia zostały przyjęte według danych Atroszczenki²⁾: wprowadzana do reaktora mieszanina zawiera 10% obj. amoniaku i 90% obj. powietrza; jako kontakt służy siatka ze stopu platyny z rodem wykonana z drutu o średnicy 0,09 mm, 1024 oczka/cm² o powierzchni geometrycznej 1,81 m² na 1 m² siatki. W temperaturze 900°C pod ciśnieniem 8 ata, przy obciążeniu 4680 kg amoniaku na dobę i 1 m² powierzchni geometrycznej siatki osiąga się wydajność utleniania amoniaku 95% liczoną na tlenek azotu. Podane wyżej obciążenie odpowiada 330 kg amoniaku na 1 godz. na 1 m² siatki.

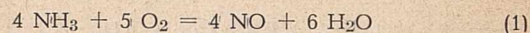
Dla tego obciążenia został sporządzony bilans materiałowy (tabl. I).

Tablica I

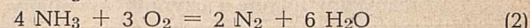
Jednogodzinny bilans utleniania amoniaku na 1 m² siatki

Wprowadzono			Otrzymano			
NH ₃	O ₂	N ₂	NO	H ₂ O	O ₂	N ₂
kmole 19,41	36,95	138,35	18,44	29,12	13,17	138,83
Nm ³ 434	825	3200	413	652	294	3211
kg 330	1185	3870	554	526	421	3884
%obj. 10,0	17,9	72,1	9,22	14,64	6,57	69,57

Podobnie, jak sporządzając bilans przytoczony w II części pracy, przyjęto tu zgodnie z doświadczeniem²⁾, że 95% ilości wprowadzonego amoniaku reaguje według równania sumarycznego:



pozostałe 5% według równania:



Dla wprowadzanej do utleniacza mieszaniny gazowej oraz mieszaniny opuszczającej warstwę kontaktową obliczono stałe fizyczne w sposób podany w I części pracy.

W tablicy II są podane obliczone wartości współczynników dyfuzji gazów czystych i mieszanin.

Tablica II

Wartość współczynników dyfuzji $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{godz}} \right)$

$t = 20^\circ$ $p = 8 \text{ ata}$	$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow \text{O}_2, \text{N}_2}$
	0,00838	0,00804	0,00678	0,00807
$t = 900^\circ\text{C}$ $p = 8 \text{ ata}$	$D_{\text{NH}_3, \text{O}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{N}_2}$	$D_{\text{O}_2, \text{N}_2}$	$D_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}$
	0,0673	0,0650	0,0545	0,0965
	$D_{\text{NH}_3, \text{NO}}$	$D_{\text{O}_2, \text{NO}}$	$D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$	$D_{\text{NO}, \text{H}_2\text{O}}$
	0,0700	0,0602	0,0836	0,0770
	$D_{\text{NO}, \text{N}_2}$	$D_{\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}}$	$D_{\text{NH}_3 \rightarrow (\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}, \text{H}_2\text{O})}$	
	0,0572	0,0709	0,0690	

Średnie ciężary cząsteczkowe M i średnie gęstości ρ mieszanin gazowych przy wlocie do warstwy kontaktowej i przy wylocie mają następujące wartości:

Wlot gazu (20°C, 8 ata): $\rho = 9,26 \text{ kg/m}^3$; $M = 27,6$

wylot gazu (900°C, 8 ata): $\rho = 2,26 \text{ kg/cm}^3$; $M = 27,0$

Lepkości mieszanin gazów zostały obliczone za pomocą wzoru Budenberga i Wilkego, do którego podstawiono następujące wartości gęstości (kg/m^3) i lepkości (kg/m.godz):

	NH ₃	O ₂	N ₂	H ₂ O	NO
20°C ρ	5,68	10,64	9,28	—	—
8 ata μ	0,0345	0,0748	0,0640	—	—
900°C ρ	—	2,67	2,33	1,50	2,50
8 ata μ	0,1346	0,1951	0,1613	0,1814	0,1721

Na podstawie tych liczb znaleziono następujące wartości współczynników dynamicznych lepkości μ dla mieszanin gazów:

Wlot gazu (20°C, 8 ata): $\mu = 0,0572$ kg/m. godz.

Wylot gazu (900°C, 8 ata): $\mu = 0,1357$ kg/m. godz.

Podobnie, jak w obliczeniu dla przypadku reaktora pracującego pod ciśnieniem atmosferycznym, zastąpiono warstwę kontaktową z siatki warstwą z cylinderków o średnicy równej wysokości równej grubości drutu siatki: $D = h = 0,09$ mm. Średnica zastępcza jednego elementu warstwy:

$$D_p = D \sqrt{1,5} = 0,11 \text{ mm} = 11 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Wielkość powierzchni cylinderków zawartym w 1 m³ warstwy usypanej:

$$a_v = 2,47 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

Według tablicy II szybkość masowa przepływu gazu przez aparat

$$G = 5385 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{godz}$$

W tablicy III zostały zestawione wartości liczby Schmidta $Sc = \mu/(\rho \cdot D_{Am})$, liczby Reynoldsa $Re = (G \cdot D_p)/\mu$, wartości czynnika wymiany masy $jd = 1,82 \cdot Re^{-0,51}$ oraz wartości iloczynów $a_v \cdot H_{dG} = Sc^{2/3} \cdot jd^{-1}$ obliczone w sposób podany w I części pracy dla gazowych mieszanin wchodzących do warstwy kontaktowej i opuszczających tę warstwę.

Tablica III

Liczby znamienne i czynniki wymiany masy

	Sc	Re	jd	$a_v \cdot H_{dG}$
Wlot	0,760	10,4	0,56	1,50
Wylot	0,868	4,37	0,86	1,06

Obliczona stąd wysokość średnicy wysokości jednostki wymiany masy

$$H_{dG} \cdot \epsilon_r \cong 5,15 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Obliczenie liczby jednostek wymiany masy dla utleniacza ciśnieniowego jest podobne do obliczenia w przypadku reaktora beciśnieniowego¹⁾; dla osiągnięcia wydajności 95% utleniania amoniaku na tlenek azotu liczba jednostek wymiany masy jest bliska wartości

$$NdG = 4$$

Stąd wysokość warstwy kontaktowej złożonej z cylinderków, powinna być równa:

$$Z_c = NdG \cdot H_{dG} = 20,6 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 0,206 \text{ mm}$$

Biorąc pod uwagę, że powierzchnia siatki jest 1,5-krotnie mniejsza od powierzchni cylinderków o tej samej masie, należy wysokość warstwy zwiększyć 1,5 raza. Stąd wysokość warstwy kontaktowej siatki niezbędna, by na 1 m² przekroju utleniacza spalić zgodnie z założeniem 330 kg amoniaku w ciągu 1 godziny, musi być co najmniej równa:

$$Z_s \cong 0,31 \text{ mm}$$

W rozpatrywanym przypadku grubości warstwy kontaktowej siatki z drutu o średnicy 0,09 mm jest trzy i pół raza mniejsza od obliczonej teoretycznie. Wynika stąd, że w rozpatrywanym przypadku reakcji utleniania amoniaku pod zwiększonym ciśnieniem reaguje znacznie więcej amoniaku niż może przedysfundować do powierzchni kontaktu.

Należy zauważyć, że dla matematycznego traktowania procesu utleniania jest obojętne, czy utlenianie odbywa się na powierzchni pojedynczej siatki kontaktowej o powierzchni 1 m², czy „n” siatek złożonych razem o powierzchni 1/n m² każda (jak to bywa w reaktorach przemysłowych). Jak wiadomo, w rzeczywistości tak nie jest — ten moment został pominięty w wyżej przytoczonych rozważaniach.

2. Dyskusja wyników

Wyniki obliczeń zestawionych w I i II części referowanej tu pracy wykazują, że w praktyce w przypadku prowadzenia reakcji utleniania amoniaku pod ciśnieniem atmosferycznym wystarcza grubość warstwy kontaktowej o 20% mniejsza, a w przypadku reakcji pod ciśnieniem 8 ata aż 3,5-krotnie mniejsza od obliczonej teoretycznie, niezbędnej, aby każda reagująca cząsteczka amoniaku mogła przedysfundować do powierzchni kontaktu. Wynik obliczenia dla przypadku reakcji pod ciśnieniem atmosferycznym zgadza się dokładnie z wynikami obliczeń metodą przybliżoną, wykonanych przez Apelbauma i Tiemkina²⁾, którzy tak samo znaleźli, że obliczona dyfundująca do powierzchni katalizatora ilość amoniaku jest o 20% mniejsza od ilości rzeczywiście reagującej. Hurt obliczył, że różnica ta sięga nawet 60%⁴⁾.

Wyniki obliczeń są tym bardziej zastanawiające, że otrzymano je przyjmując, iż każda cząsteczka, która zdoła przedysfundować do powierzchni kontaktu, natychmiast reaguje. Zatem energia aktywacji reakcji na powierzchni jest bardzo mała, a każde miejsce powierzchni kontaktu jest przygotowane do natychmiastowej reakcji.

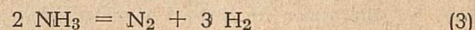
Może być kilka przyczyn rozbieżności między wynikiem doświadczenia a obliczeniem teoretycznym. Przyczyny te zostaną tu kolejno przedyskutowane.

a) Przyczyną rozbieżności może być niedokładność założeń poczynionych w obliczeniach. Obliczenie opiera się na nowym (nie udowodnionym doświadczalnie) założeniu, że proces przenikania amoniaku ze strumienia mieszaniny gazów do powierzchni drutów siatki kontaktowej zachodzi w ten sam sposób, jak przenikanie do powierzchni cylinderków (o wysokości równej średnicy równej grubości drutu siatki) nasypanych w warstwie kontaktowej w sposób nieuporządkowany. Za słusznością takiego założenia przemawia znany fakt, że podczas przepływu laminarnego przy bardzo niskich wartościach liczby Reynoldsa procesy przenikania ciepła i masy ze strumienia do powierzchni elementu stałego wypełnienia są tylko w bardzo małym stopniu zależne od obecności innych sąsiednich elementów.

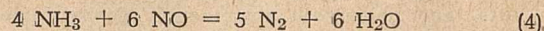
Poza tym teoretycznym argumentem za słusznością założeń przyjętych w referowanej pracy przemawia również niewątpliwie doskonała zgodność wyników uzyskanych na drodze zupełnie różnych rozumowań przez Apelbauma i Tiemkina³⁾ oraz przez autora w I części niniejszej pracy.

b) Wynik obliczeń podanych w niniejszej pracy zależy od przyjętego mechanizmu reakcji powodujących straty amoniaku w procesie utleniania. Straty te mogą być następstwem procesów zachodzących przed siatką, w warstwie kontaktowej siatki oraz za siatką.

Głównymi przyczynami strat są: rozkład amoniaku



i reakcja tlenku azotu z amoniakiem:



Natomiast reakcja rozkładu tlenku azotu na platynie często wymieniana jako przyczyna spadku wydajności reakcji katalitycznego utleniania amoniaku, jak wynika z nowszych badań, ma podrzędne znaczenie. Podobnie nie gra roli proces tworzenia się podtlenku azotu w warunkach przemysłowych reaktorów.

Reakcja (3) rozkładu amoniaku może zachodzić zarówno w przestrzeni przed kontaktem wskutek katalitycznego działania ścian reaktora, jak też w samej warstwie kontaktowej. Zazwyczaj udział reakcji (3) w zespole procesów, powodujących zmniejszenie się wydajności tlenku azotu, ocenia się jako znacznie mniejszy od udziału reakcji (4); tę ostatnią uważa się za główną przyczynę strat amoniaku.

Reakcja (4) tlenku azotu z amoniakiem zachodzi zarówno przed kontaktem wskutek dyfuzji wstecznej tlenku azotu do przestrzeni przed siatką, jak też w warstwie kontaktowej, gdzie faza gazowa zawiera oba substraty w dużych stęże-

Amoniak zawsze jest zawarty w mieszaninie gazowej opuszczającej warstwę kontaktową, ponieważ przy stosowanych w praktyce dużych szybkościach przepływu pewna niewielka część amoniaku przechodzi przez warstwę kontaktową nie stykając się z kontaktem i nie ulegając utlenieniu do tlenku azotu. Amoniak ten w przestrzeni poza kontaktem reaguje z już wytworzonym tlenkiem azotu w myśl reakcji (4) obniżając wydajność reakcji utleniania.

Wynik obliczenia liczby jednostek wymiany masy (wzór 23, część I pracy) zależy od przyjętych stężeń amoniaku na początku i w końcu warstwy kontaktowej. Od tych wielkości zatem zależy również obliczona grubość warstwy kontaktowej, która jest niezbędna, by zdążyła przedyfundować do powierzchni katalizatora założona w obliczeniu liczba cząstek amoniaku.

Z dyskusji wzoru (23) wynika, że zmiany stężenia amoniaku przy wlocie bardzo nieznacznie wpływają na liczbę jednostek wymiany masy; natomiast decydujące dla wyniku obliczenia jest stężenie amoniaku przy wylocie z warstwy kontaktowej. Zatem zarówno rozkład amoniaku (3) przed kontaktem, jak też reakcja (4) wskutek dyfuzji wstecznej tlenku azotu prawie nie mają bezpośrednio wpływu na wynik obliczenia wysokości warstwy kontaktowej, ale pośrednio procesy te wpływają na wynik obliczenia, gdyż obniża się stężenie amoniaku przy wylocie z warstwy.

Opierając się na danych z doświadczenia w obliczeniach niniejszej pracy przyjmowano, że 95% wprowadzonej ilości amoniaku w końcowym wyniku utworzy tlenek azotu; 5% amoniaku stanowią straty.

W obliczeniach przyjmowano, że cała strata amoniaku jest spowodowana reakcją (4) zachodzącą po przejściu mieszaniny gazowej przez warstwę kontaktową. W tych warunkach wydajność utleniania amoniaku do tlenku azotu na kontakcie powinna wynosić 98%, a 2% amoniaku przechodzi przez warstwę nie zmienione i za kontaktem reaguje z tlenkiem azotu. Dla tych warunków ułamek molowy amoniaku w gazach opuszczających kontakt wynosi 0,0002, a obliczona liczba jednostek wymiany masy jest równa 4. Straty amoniaku wskutek reakcji (3) i (4) przed warstwą i w samej warstwie powodują, że zmniejsza się stężenie amoniaku (który nie przereagował w warstwie kontaktowej) w gazie opuszczającym kontakt. Przyjmując dla przykładu, że 2,5% NH_3 rozkłada się przed wyjściem z warstwy kontaktowej wskutek reakcji (3) i (4), a pozostałe 2,5% strat jest spowodowane przez reakcję (4) za kontaktem, można obliczyć, że 96,5% NH_3 musi utlenić się do NO , a maksymalnie 1% amoniaku może przejść niezmieniony przez warstwę; ułamek molowy NH_3 w gazie opuszczającym kontakt może być co najwyżej równy 0,0001. Dla tego przypadku liczba jednostek wymiany masy będzie większa od wyżej obliczonej i wyniesie nie 4, lecz 4,6.

Z przykładu tego widać, że w obliczeniu przyjęto ostrożnie założenie prowadzące do obliczenia najniższej niezbędnej liczby jednostek przenikania masy. W rzeczywistości liczba ta i niezbędna wysokość warstwy kontaktowej musi być wyższa od obliczonej, a zatem rozbieżność między wynikami obliczeń i doświadczeniami jest większa od znalezionej.

c) Przyczyną rozbieżności między wynikami obliczeń i doświadczeniem może być fakt, że powierzchnia rzeczywista siatki kontaktowej nie jest równa jej powierzchni geometrycznej, lecz jest znacznie większa wskutek nierówności powstałych podczas procesu aktywacji kontaktu. Jak wiadomo, powierzchnia świeżo wykonanych stosunkowo gładkich drutów siatki kontaktowej słabo przyspiesza proces, a reakcja utleniania amoniaku początkowo zachodzi głównie w niepożądanym kierunku tworzenia się azotu, a nie tlenku azotu. Dopiero po okresie kilkunasto lub kilkudziesięciogodzinnej aktywacji powierzchnia platyny (lub stopu platyny z rodem) aktywuje się, co daje możliwość prowadzenia reakcji utleniania amoniaku do tlenku azotu z wysoką wydajnością (95–98%). Istota wspomnianego procesu aktywacji nie jest dokładnie znana. W analogicznym przypadku aktywacji blachy palladowej, będącej kontaktem reakcji utleniania wodoru, Rogiński, Tretiakow i Szechter⁵⁾ znaleźli za pomocą mikroskopu elektronowego, że gładka początkowo powierzchnia metalu staje się w procesie aktywacji chropowata, tworzą się wyraźne stopnie z drobnych kryształków, wskutek czego powierzchnia metalu wzrasta o ok. 60% w stosunku do wielkości powierzchni geometrycznej.

Są podstawy jednak by sądzić, że w przypadku utleniania amoniaku na powierzchni platyny i jej stopów wielokrotnie tej powierzchni w procesie aktywacji wzrasta wielokrotnie, gdyż metal pokrywa się zapewne warstwą bardzo drobnych kryształków związanych na kształt dendrytów słabo z po-

wierzchnią. Autor niniejszej pracy obliczył na podstawie pomiarów Figurowskiego⁶⁾ (który przeprowadził analizę granulometryczną pyłu platyny pokrywającego powierzchnię aktywowanej siatki platynowej), że powierzchnia luźnych kryształków warstewki pokrywającej metal może być nawet 30 razy większa od geometrycznej powierzchni siatki. Chociaż warstewka ta jest zapewne na tyle zwarta, że normalna dyfuzja amoniaku z fazy gazowej do przeważnej części powierzchni kryształków jest bardzo utrudniona, tym niemniej jednak powiększenie powierzchni aktywowanego kontaktu jest napewno znaczne. Wskutek tego ilość amoniaku rzeczywście dyfundująca może być większa od ilości, która mogłaby przedyfundować do geometrycznej powierzchni siatki.

d) Stwierdzenie w punkcie (c), że rzeczywista powierzchnia kontaktu może być znacznie większa od jego powierzchni geometrycznej (tzn. powierzchni obliczonej w założeniu, że jest ona doskonale gładka) nie wyjaśnia jednak bardzo ważnego zagadnienia, jaki ułamek powierzchni kontaktu platynowego ma własności katalityczne.

Kontakt w postaci siatki platynowej świeżo wykonanej przyspiesza reakcję utleniania amoniaku w kierunku tworzenia się azotu, a dopiero po wielogodzinnym procesie aktywacji nabiera zdolności przyspieszania reakcji w kierunku tworzenia się tlenku azotu. Z faktu tego można wnosić, że w procesie aktywacji nie tylko zwiększa się powierzchnia, ale również zmienia się jakość, tzn. budowa powierzchni. Można sobie wyobrazić, że następuje zanik miejsc czynnych przyspieszających reakcję tworzenia się azotu, a powstają nowe miejsca czynne przyspieszające reakcję tworzenia się tlenku azotu. Skoro jest podstawa, by przyspieszanie tej ostatniej reakcji przypisać jakimś szczególnym ugrupowaniem atomów na powierzchni kontaktu (a więc miejscem czynnym o pewnej charakterystycznej budowie), a nie dowolnie ukształtowanej powierzchni platyny, można stąd sądzić, że nie cała powierzchnia platyny, lecz tylko jej pewna część (miejsca czynne) bierze udział w reakcji. W takim razie jednak nie każde zderzenie cząsteczki amoniaku z powierzchnią kontaktu może prowadzić do reakcji, lecz tylko zderzenie z miejscem czynnym powierzchni.

W pewnych przypadkach można uzyskać odpowiedź na pytanie, czy cała powierzchnia katalizatora, czy też tylko pewne miejsca czynne powierzchni przyspieszają reakcję, rozważając działanie substancji zatrzymujących na aktywność kontaktu. Jak wiadomo platynowy katalizator reakcji utleniania amoniaku jest szczególnie wrażliwy na zatrucie fosforowodorem. Według danych Pascala⁸⁾ w pewnym doświadczeniu domieszka 0,00002% PH_3 do mieszaniny amoniaku z powietrzem reagującej na kontakcie z siatki platynowej spowodowała w ciągu 90 minut spadek wydajności tlenku azotu o 15%. Przyjmując, że powierzchnia siatki jest doskonale gładka (co nie jest ściśle) oraz że jedna cząsteczka fosforowodoru może zatrzymać powierzchnię obsadzić jeden węzeł sieci platyny, autor niniejszej pracy obliczył, uzyskując całkowicie zgodne wyniki z przeliczenia liczb zarówno Pascala⁸⁾ jak też Hennela¹²⁾, że wprowadzona, aczkolwiek niezmiernie drobna, ilość fosforowodoru wystarcza do utworzenia na powierzchni kontaktu wielocząsteczkowej warstwy truciźny. W obliczeniu tym przyjęto, że wymiar elementarny sieci krystalograficznej platyny jest równy 3,92 Å, a wymiary piramidy trójkątnej, jaką jest cząsteczka fosforowodoru, są równe: odległości między atomami wodoru i fosforu 1,45 Å, wysokość 0,70 Å. Jak widać obliczenie takie w rozważanym przypadku nie daje odpowiedzi na pytanie, czy tylko niektóre, aktywne miejsca, czy też cała powierzchnia kontaktu przyspiesza reakcję utleniania amoniaku. Z faktu jednak, że kontakt zatruty może utracić zdolność przyspieszania reakcji utleniania amoniaku do tlenku azotu, a zachować własności katalityczne przyspieszania reakcji utleniania amoniaku do azotu można by wnioskować, że różne miejsca czynne przyspieszają reakcję w różnych kierunkach, że zatem nie cała powierzchnia kontaktu, a tylko niektóre jej miejsca aktywne katalitycznie przyspieszają proces utleniania NH_3 do NO . Wnioski jednak wynikające z przytoczonego tu rozumowania nie są całkowicie przekonywujące.

Bardzo istotne dla wyjaśnienia omawianego tu zagadnienia są wyniki badań adsorpcji tlenu na powierzchni platyny¹⁰⁾.

Z badań fotoelektrycznych wynika, że proces wiązania tlenu przez platynę polega na adsorpcji gazu na powierzchni, a nie jest rozpuszczaniem się tlenu w metalu. Według Reischauera adsorpcja wskutek działania sił van der Waalsa jest bardzo nieznaczna, natomiast istnieją dwa typy adsorpcji akty-

wowanej z przejściem od jednego do drugiego typu w temperaturze bliskiej 200°C. Przebieg krzywych kinetycznych adsorpcji dowodził niejednorodności powierzchni adsorbującej.

Badania nad adsorpcją wskazują na silne działanie aktywujące procesu wyżarzania platyny w płomieniu tlenowo-wodorowym. Platyna aktywowana w ten sposób wykazuje zarówno wzmoczoną zdolność adsorbowania tlenu, jak też zwiększoną zdolność katalizowania reakcji utleniania amoniaku w kierunku tworzenia tlenu azotu.

Platyna aktywowana w opisany sposób może adsorbować ilość tlenu pięciokrotnie większą od ilości odpowiadającej adsorpcji jednocząsteczkowej na geometrycznej powierzchni metalu. Potwierdza to pogląd Langmuira, według którego aktywowanie powierzchni platyny polega na rozluźnieniu kryształów powierzchni. Według Rogińskiego¹¹⁾ dotychczasowe badania różnych autorów nad adsorpcją aktywowaną tlenu dowodzą, że adsorpcja ta nie zachodzi na całej powierzchni platyny, lecz jedynie tylko na pewnych miejscach czynnych powierzchni. Liczba tych miejsc wzrasta podczas wyżarzania platyny w płomieniu tlenowo-wodorowym. Można stąd sądzić, że również reakcja utleniania amoniaku do NO zachodzi tylko na pewnych miejscach czynnych powierzchni platyny.

e) Należy zauważyć, że według przyjmowanych obecnie schematów mechanizmu reakcji proces utleniania amoniaku przebiega przez wiele związków pośrednich i składa się z kolejnych, następnych i ubocznych reakcji zachodzących między zaadsorbowanymi reagentami na powierzchni kontaktu. Powierzchnia ta musi być zatem w części pokryta związkami zaadsorbowanymi; w takim jednak przypadku nie jest słuszne uczynione na wstępie założenie, że każda cząsteczka amoniaku osiagająca powierzchnię kontaktu reaguje, gdyż część cząsteczek dyfundujących musi docierać do miejsc powierzchni obsadzonych przez zaadsorbowane związki pośrednie, które nie mogą natychmiast reagować z amoniakiem.

3. Wnioski

W I i III części referowanej pracy obliczono, jak wysoka musi być warstwa katalizatora reakcji utleniania amoniaku, by do powierzchni kontaktu mogła przedyfundować taka ilość amoniaku, jaka reaguje w warunkach pracy reaktora przemysłowego.

Obliczenie wykazało, zarówno w przypadku reakcji w reaktorze pracującym pod ciśnieniem normalnym jak też pod ciśnieniem zwiększonym, że obliczona grubość warstwy jest większa od rzeczywistości stosowanej, tzn. że w rzeczywistości więcej amoniaku reaguje niż może przedyfundować do powierzchni katalizatora. Rozważanie możliwych przyczyn takiej rozbieżności doprowadziło do wniosku, że nie ma podstaw, by dopatrywać się przyczyn rozbieżności w nieścisłościach wynikających z zastosowanej metody obliczenia wysokości niezbędnej warstwy kontaktowej. Założenia dotyczące przebiegu reakcji ubocznych powodujących straty amoniaku są przyjęte ostrożnie. Przyjęcie każdego innego mechanizmu reakcji ubocznych powodujących straty prowadziłoby do jeszcze większych rozbieżności.

Możliwą przyczyną różnic między obliczoną ilością dyfun-

dującego amoniaku, a rzeczywistości reagującą jest to, że powierzchnia kontaktu po aktywacji jest większa od wielkości powierzchni geometrycznej (doskonale gładkiej) przyjętej do obliczenia procesu dyfuzyjnego.

Na podstawie znanych obserwacji nie można obecnie stwierdzić, czy reakcję utleniania amoniaku do tlenu azotu przyspiesza cała powierzchnia kontaktu, czy też niektóre miejsca czynne tej powierzchni. Ostatnie przypuszczenie jest prawdopodobne. Ponieważ część powierzchni katalizatora musi być pokryta zaadsorbowanymi reagentami należy przypuścić, że prawdopodobnie niejednorodnie — jednorodnym zapoczątkowanej pracy należy przyjąć, że prawdopodobnie proces utleniania amoniaku jest reakcją przebiegającą w obszarze dyfuzyjnym na powierzchni kontaktu. Wsuwany przez niektórych badaczy pogląd, według którego rozpatrywana reakcja jest procesem niejednorodnym — jednorodnym zapoczątkowanym na powierzchni katalizatora, a przebiegającym następnie jako reakcja łańcuchowa w fazie gazowej, nie znajduje dostatecznego uzasadnienia w znanych obecnie materiale doświadczalnym; pogląd ten nie może być jednak tak długo odrzucony, jak długo nie zostanie wyjaśniona przyczyna rozbieżności polegającej na tym, że więcej amoniaku reaguje, niż według obliczeń może przydyfundować z fazy gazowej do powierzchni kontaktu⁹⁾.

Otrzymano 6.XI.54

Literatura

1. Bretsznajder S., *Przem. Chem.*, **11**(34), 13 (1955)
2. Atroszczenko W. I., Kargin S. I., *Tiechnologia azotnoj kisloty*, Moskwa — Leningrad 1949
3. Apelbaum L., Tiemkin M., *Ž. fiz. Chim.*, **22**, 179, 195 (1948)
4. Hurt D., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 522 (1943)
5. Rogiński S. Z., Treťakow I. I., Szechter A. B., *Ž. fiz. Chim.*, **23**, 50 (1949)
6. Figurovskij N. A., *Ž. prikl. Chim.*, **11**, 1140 (1938)
7. Zawadzki J., *O mechanizmie utleniania amoniaku. Kataliza i katalizatory* (praca zbiorowa), Warszawa 1952
8. Pascal P., *Syntheses et Catalyses Indust.*, Paris (1925)
9. Bretsznajder S., *Kilka zagadnień z dziedziny reakcji kontaktowych. Pierwsza Konferencja Teoretyczna Chemików Polskich 1952* (praca zbiorowa), Warszawa 1954
10. Langmuir I., *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 607, 621 (1921); Reischauer H., *Z. phys. Chem.*, **B26**, 309 (1934); Schaaff E., *Z. phys. Chem.*, **B26**, 413 (1934)
11. Rogiński S. Z., *Adsorpcja i kataliz na nieodnorodnych powierzchniach*, Moskwa 1948
12. Hennel W., *Przem. Chem.*, **16**, 257 (1932)

Zapobieganie wybuchom mieszanin palnych par i gazów z powietrzem za pomocą obojętnych gazów

A. Pilc

Instytut Chemii Ogólnej

614.838

W oparciu o znaną zasadę wyprowadzono kilka wzorów dla określenia pewnych wartości granicznych, przy osiągnięciu których mieszanina palnych par lub gazów z powietrzem, rozcieńczana gazem obojętnym, przestaje być wybuchowa. Podano wskazówki dotyczące wykorzystania tych wzorów w praktyce fabrycznej.

На основании известного принципа установлено несколько формул для определения некоторых предельных значений, при которых смесь горючих паров и газов с воздухом, разбавленная нейтральным газом, теряет свою взрывчатость. Предложены практические указания использования этих формул в заводской практике.

On the basis of the known principle certain formulae were found: they determine the limiting concentrations of mixtures of inflammable vapours and gases with air, which, when diluted by neutral gas, cease to be explosive. Practical informations have been given concerning the application of these formulae in industry.

Kierownicy oddziałów produkcyjnych, w których przetwarzane są palne gazy i pary, używają często gazów obojętnych (N_2 , CO_2 , gazy spalinowe) do zabezpieczania się przed wybuchami mieszanin palnych składników z powietrzem.

Stosowanie gazów obojętnych do powyższego celu ma szczególne znaczenie, gdy uruchamia się nowe instalacje produkcyjne lub wznawia ich ruch po remoncie, gdy istnieje możliwość zassania powietrza do aparatury w czasie ruchu

i wreszcie gdy całą instalację lub poszczególne aparaty odstawia się do remontu.

Ze względu na niedostateczne omówienie powyższego zagadnienia w prasie naukowo-technicznej trudno było się zorientować, kiedy rozcieńczanie gazami obojętnymi mieszanin palnych par i gazów staje się wystarczającym zabezpieczeniem przed wybuchami. Nic też dziwnego, że dotychczas często ostrożność była zbyt daleko posunięta i połączona z dużą rozrzutnością w zużyciu gazów obojętnych, bądź też zabezpieczanie było niedostateczne.

Artykuł niniejszy jest próbą określenia kryteriów tego sposobu zabezpieczania się przed wybuchami. Podanie sposobów obliczania takich wartości kryterialnych oraz ich wykorzystania dla różnych przypadków występujących w praktyce fabrycznej winno się przyczynić do zwiększenia bezpieczeństwa ruchu przy równoczesnym zmniejszeniu zużycia ilości gazów obojętnych jako czynnika zabezpieczającego przed wybuchami.

B. Müller-Hillebrand¹⁾ podaje wzór dla obliczenia wartości granicznej stosunku objętości $\frac{N_2}{O_2}$, przy którym mieszanina palnego składnika z powietrzem, rozcieńczonym azotem, przestaje być wybuchowa. Wzór ten ma postać:

$$\min. \frac{N_2}{O_2} = 4,76 \frac{\left(\frac{1}{v_u} - 1\right)}{\left(\frac{1}{v_{st}} - 1\right)} - 1$$

We wzorze tym: współczynnik 4,76 odpowiada ilości moli (wzgl. obj.) powietrza, przypadających na 1 mol (wzgl. obj.) tlenu; v_u — dolna granica wybuchowości palnego składnika wyrażona w objętości tego składnika przypadającej na 1 objętość mieszaniny gazowej; v_{st} — objętość palnego składnika przypadająca na 1 objętość mieszaniny gazowej (para lub gaz palny + normalne powietrze) dla stechiometrycznego stosunku składnika palnego do tlenu powietrza. Ze względu na to, że wzór powyższy wymaga najprzód odpowiednich przeliczeń danych z literatury dla dolnej granicy wybuchowości (podawanej zwykle w procentach objętościowych) i oddzielnego obliczania wartości v_{st} , wyprowadzono poniżej w oparciu o tą

samą zasadę inny wzór dla stosunku granicznego $\frac{N_2}{O_2}$ oraz dodatkowe wzory:

a) dla stężenia granicznego tlenu w powietrzu rozcieńczanym azotem, b) dla stężenia granicznego tlenu w mieszaninie gazowej zawierającej składnik palny, c) dla minimalnej ilości azotu, którą należy doprowadzić do 1 objętości normalnego powietrza, aby nie mogło dawać mieszanin wybuchowych z danym składnikiem palnym, d) dla maksymalnego stężenia składnika palnego w mieszaninie z gazem obojętnym, która nie daje z powietrzem mieszanin wybuchowych.

Teoretycznie potrzebną ilość powietrza dla całkowitego spalania substancji o ogólnym wzorze $C_c H_h O_o$ można wyliczyć ze wzoru:

$$C_c H_h O_o + \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right) O_2 + 3,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right) N_2 = c \cdot CO_2 + \frac{h}{2} H_2O + 3,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right) N_2 \quad (1)$$

Zawartość składnika palnego w takiej mieszaninie wynosi więc 1):

$$v_{st. pow.} = \frac{1}{1 + 4,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)} \quad (2)$$

moli (wzgl. obj.) na 1 mol (wzgl. obj.) mieszaniny gazowej.

lub

$$V_{st. pow.} = \frac{100}{1 + 4,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)} \% \text{ obj. } (\% \text{ molowy}) \quad (3)$$

Zawartość tlenu w takiej mieszaninie wynosi: 1)

$$O_2 \text{ stech.} = \frac{c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}}{1 + 4,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)} \quad (4)$$

moli (wzgl. obj.) na mol (wzgl. obj.) mieszaniny gazowej

lub

$$O_2 \text{ stech.} = \frac{\left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right) 100}{1 + 4,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)} \% \text{ obj. } (\% \text{ molowy}) \quad (5)$$

Jak wiadomo z teoretycznych obliczeń i bezpośrednich pomiarów najwyższe temperatury i ciśnienia wybuchu mieszanin palnych par i gazów otrzymuje się wówczas, gdy zawartość palnego składnika odpowiada stężeniu stechiometrycznemu tego składnika w mieszaninie z powietrzem lub nieco to stężenie przewyższa.

W miarę zmniejszania się stężenia składnika palnego, jak również w miarę zwiększania się tego stężenia w palnej mieszaninie, temperatury wybuchu maleją i otrzymuje się najniższe ich wartości dla dolnej i górnej granicy wybuchowości. Poniżej dolnej i powyżej górnej granicy wybuchowości mieszanina palnego składnika z powietrzem staje się niewybuchowa na skutek obniżenia się temperatury płomienia poniżej wartości granicznych, niezbędnych dla utrzymania dostatecznej szybkości reakcji spalania.

Stężenia stechiometryczne palnego składnika znajdują się więc zawsze pomiędzy stężeniami odpowiadającymi górnej i dolnej granicy wybuchowości.

Przy dolnej granicy wybuchowości zawartość tlenu w mieszaninie jest znacznie wyższa od potrzebnej dla całkowitego spalania składnika palnego. Dlatego też wartość dolnej granicy wybuchowości praktycznie nie zmienia się w szerokich granicach zmian stężenia tlenu w mieszaninie.

Jeżeli zamiast powietrza o normalnym składzie używać mieszaniny $N_2 + O_2$ o zmiennej zawartości procentowej tlenu, wówczas okaże się, że zarówno stężenie stechiometryczne składnika palnego, jak również górna granica wybuchowości wzrastają wraz ze wzrostem stężenia tlenu w tej mieszaninie i na odwrót.

Dla stosunków stechiometrycznych widać to wyraźnie ze wzorów (2—5). Przy wzroście stężenia tlenu w mieszaninie ($N_2 + O_2$) ilość moli N_2 , przypadająca na 1 mol O_2 zmniejsza się. Otrzymamy wskutek tego niższą wartość współczynnika w mianowniku od 4,76, a więc — wzrost stężenia stechiometrycznego składnika palnego. Maksymalną wartość tego stężenia uzyskuje się przy użyciu czystego tlenu zamiast powietrza. Wynosi ona wówczas:

$$v_{st. O_2} = \frac{1}{1 + c + \frac{h}{4} + \frac{o}{2}} \frac{\text{objętości / 1 objętość mieszaniny}}{\quad} \quad (2a)$$

lub

$$V_{st. O_2} = \frac{100}{1 + c + \frac{h}{4} + \frac{o}{2}} \% \text{ obj. (lub molowy)} \quad (3a)$$

W miarę rozcieńczania powietrza azotem dolna granica wybuchowości nie zmienia się wcale lub tylko nieznacznie odpowiednio do również b. małych zmian ciepła właściwego i przewodnictwa cieplnego mieszaniny. Górna granica wybuchowości i $v_{st. pow.}$ przy tym zmniejszają.

Przy określonym stosunku $\frac{N_2}{O_2}$ wartości dla stężenia stechiometrycznego składnika palnego i jego górnej granicy wybuchowości zrównają się z wartością dolnej granicy wybuchowości i mieszanina przestanie być wybuchowa. Zależności powyższe wykazuje przykładowo wykres 1 dla metanu w mieszaninie z $N_2 + O_2$.

Jeżeli we wzorze (3) podstawimy na miejsce współczynnika 4,76 (odpowiadającego objętości powietrza o normalnym składzie przypadającej na jedną objętość O_2) wartość x, dla której stężenie stechiometryczne składnika palnego i górna granica wybuchowości zrównają się z dolną granicą wybuchowości tego składnika, wówczas otrzymamy:

$$V_{st. pow.} = \frac{100}{1 + x(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2})} = V_{dolna} (\% \text{ obj.})$$

$$\text{stad } x = \frac{100 - V_{dolna}}{(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}) V_{dolna}} \quad (6)$$

x — oznacza objętość $O_2 + N_2$ przypadającą na 1 objętość tlenu dla granicznej wartości stosunku objętości $\frac{N_2}{O_2}$, powyżej której mieszanina przestaje być wybuchowa.

Stąd graniczny stosunek:

$$\frac{N_2}{O_2} = x - 1 = \frac{100 - V_{dolna}}{(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}) V_{dolna}} - 1 \quad (7)$$

Maksymalna zawartość tlenu w rozrzedzonym azotem powietrzu, które jeszcze nie daje mieszanin wybuchowych z danym składnikiem palnym wynosi:

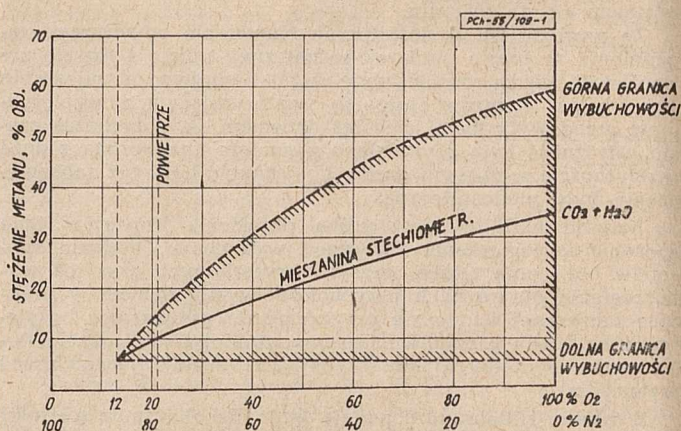
$$O_2 \text{ maks. (pow.)} = \frac{100}{x} = \frac{100(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}) V_{dolna}}{100 - V_{dolna}} \% \quad (8)$$

Maksymalną zawartość tlenu w mieszaninie gazowej zawierającej składnik palny, poniżej której nie może nastąpić wybuch, otrzymamy ze wzoru (5), podstawiając na miejsce współczynnika 4,76 wartość x ze wzoru (6):

$$O_2 \text{ maks. (miesz. gaz.)} = V_{dolna} \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2} \right) \% \text{ obj.} \quad (9)$$

Minimalna objętość czystego azotu, którą należy dodać do 1 objętości normalnego powietrza, aby otrzymane rozrzedzone azotem powietrze nie mogło dawać mieszanin wybuchowych z danym składnikiem palnym otrzymamy ze wzoru:

Wykres



$$N_2 \text{ min.} = \frac{x - 4,76}{4,76} = \frac{100 - V_{dolna}}{4,76(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}) V_{dolna}} - 1 \quad (10)$$

Jeżeli zamiast azotu użyje się do rozcieńczania powietrza dwutlenku węgla, którego ciepło właściwe jest wyższe od ciepła właściwego azotu, wówczas otrzyma się wyższe wartości dla maksymalnej dopuszczalnej zawartości tlenu w mieszaninie gazowej. Dowodzi to, że CO_2 jest skuteczniejszym środkiem zabezpieczającym przed wybuchami od azotu. W tablicy 1 podane jest zestawienie interesujących nas wartości, obliczonych i określonych doświadczalnie²⁾ dla kilku składników palnych.

W tablicy tej przyjęto dla dolnej granicy wybuchowości wodoru wartość 8%, a nie 4, gdyż stwierdzono doświadczalnie, że dopiero począwszy od 8% H_2 w mieszaninie z powietrzem następuje podczas wybuchu całkowite spalanie wodoru. Przy niższych (od 8 do 4% obj.) stężeniach wodoru wybuch obejmuje część przestrzeni zajętej przez mieszaninę i następuje tylko dzięki szybkiej dyfuzji wodoru z pozostałej części tej przestrzeni do płomienia.

Tablica 1. Dodatek obojętnych gazów dla zabezpieczenia się przed wybuchem

Gaz wzgl. para	Dolna granica wybuch. ‰ obj.	Obliczone wartości graniczne					Znalezione doświadczalne maks. O_2 w miesz. gazowej przy rozcieńczaniu	
		wzór: (6)	(7)	(8)	(9)	(10)	azotem ‰ obj. O_2	dwutlenkiem węgla ‰ obj. O_2
		x	$\frac{N_2}{O_2}$	O_2 maks. w pow. ‰ obj.	O_2 maks. w miesz. ‰ obj.	min. N_2 obj. — 1 obj. pow.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
metan	5,3	8,93	7,93	11,2	10,6	0,88	12,1	14,6
n. heksan	1,1	9,46	8,46	10,57	10,45	0,99	11,9	14,5
etylen	2,75	11,79	10,79	8,48	8,25	1,48	10,0	11,7
benzen	1,4	9,39	8,34	10,65	10,5	0,98	—	—
acetylen	2,3	17,0	16,0	5,88	5,75	2,58	—	—
tlenek węgla	12,5	14,0	13,0	7,14	6,25	1,94	5,6	5,9
wodór	8	23	22	4,35	4,0	3,83	5,0	5,9
gaz świetlny I	7,5	13	12	7,69	7,1	1,72	12,0	14,4
„ „ II	6,3	11,8	10,8	8,48	7,94	1,26		

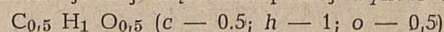
Skład gazu świetlnego I	H_2	CO	CH_4	C_mH_n	CO_2	N_2
	53	14	17	2	2	2
„ „ „ II	51	8	32	4	2	3

Tablica powyższa została sporządzona na podstawie tablicy podanej przez D. Müllera — Hillebranda¹⁾, która obejmowała tylko rubryki 1, 4, 6 oraz 8 i 10. Wartości rubryk 8 i 10 oraz danych dotyczących gazu świetlnego przeniesiono bez zmian, inne wartości wyliczono dokładniej wg podanych powyżej wzorów.

Z tablicy powyższej widać, że za wyjątkiem wartości dla tlenu węgla wszystkie dane obliczone w rubryce 6 są nieco niższe od wartości określonych eksperymentalnie (rubr. 8). Wartości obliczone dostatecznie więc orientują w sposobie zabezpieczenia się przed wybuchem za pomocą rozcieńczania powietrza gazami obojętnymi.

Dla mieszaniny kilku składników palnych o znanym składzie należy najprzód obliczyć średni skład cząsteczki. Np. dla gazu wodnego o składzie 50% H_2 i 50% CO będziemy mieli w 100 molach gazu: 50 gramoatomów węgla, 50,2 gramoatomów wodoru i 50 gramoatomów tlenu.

Średni skład jednej cząsteczki palnej wynosi więc



Przy dolnej granicy wybuchowości tego gazu 9%

$$\text{otrzymamy: } x = \frac{100 - 9}{\left(0,5 + \frac{1}{4} + \frac{0,5}{2}\right) 9} = 20,2; \min \frac{N_2}{O_2} = 19,2;$$

maks. O_2 gaz = 4,5 itd.

Jeżeli w skład związku palnego wchodzi azot, wówczas należy go pomijać w obliczeniach.

Dla przykładu niech posłuży amoniak jako związek o stosunkowo dużej zawartości azotu i wysokiej dolnej granicy wybuchowości

($V_{NH_3} = 15,5\%$ obj.).

Teoretyczna ilość tlenu niezbędna dla całkowitego spalenia 1 cząsteczki amoniaku wynosi $\frac{h}{4} = 0,75 O_2$.

$$x = \frac{100 - 15,5}{0,75 \cdot 15,5} = 7,27$$

$$\min \frac{N_2}{O_2} = 6,27$$

O_2 maks. (w mies. gazowej) = $0,75 \cdot 15,5 = 11,63\%$

$$\frac{\min N_2}{1 \text{ obj. pow.}} = \frac{7,27 - 4,76}{4,76} = 0,51$$

Jeżeli mamy do czynienia z mieszaniną składników palnych z gazami obojętnymi, wówczas obliczamy średni skład cząsteczki gazu palnego z uwzględnieniem składników obojętnych w poniższy sposób:

Mamy np. gaz generatorowy (powietrzny) o składzie:

$CO - 23\%, H_2 - 6\%, CH_4 - 3\%, CO_2 - 5\%$ i $N_2 - 63\%$.

Na 100 moli takiego gazu mamy w składnikach palnych (23 + 3) gramoatomów węgla (2·6 + 3·4) gramoatomów wodoru i 23 gramoatomów tlenu. Czyli na 1 mol gazu generatorowego skład cząsteczki składnika wypadnie następująco: $C_{0,26} H_{0,24} O_{0,23}$. Jeżeli dolna granica wybuchowości gazu generatorowego wynosi 34% , wówczas:

$$x = \frac{100 - 34}{\left(0,26 + \frac{0,24}{4} - \frac{0,23}{2}\right) \cdot 34} = \frac{66}{0,205 \cdot 34} = 9,47$$

$$\min \frac{N_2}{O_2} = 8,47$$

maks. O_2 w mies. gazu = $34 \cdot 0,205 = 6,97\%$

$$N_2 \min = \frac{9,47 - 4,76}{4,76} = 0,99 \text{ obj./1 obj. pow.}$$

Rozumowanie to oparte jest na słusznej zasadzie, że jeżeli rozcieńczymy dany składnik palny dwukrotnie azotem (np. do 1 obj. CH_4 dodamy 1 obj. N_2), wówczas średni skład cząsteczkowy składnika palnego ulegnie obniżeniu dwukrotnie, a dolna granica wybuchowości otrzymanej mieszaniny gazowej wzrośnie dwukrotnie. Maksymalne stężenie tlenu w mieszaninie gazowej po dodaniu powietrza winno pozostać bez zmiany. Warto jeszcze zastanowić się nad interesującym nas pytaniem jak daleko należy rozcieńczyć dany składnik palny azotem, aby powstająca mieszanina gazowa nie mogła już dawać wybuchów po następnym dodaniu powietrza. Z poprzednich rozważań wiemy, że na 1 mol składnika palnego o składzie $C_c H_h O_o$ potrzeba dla całkowitego spalenia co

najmniej $\left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)$ moli tlenu zawartego w 4,76.

$\left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)$ molach powietrza.

Aby mieszanina stała się niewybuchowa, należy na 1 mol powietrza doprowadzić $N_2 \min$ moli azotu. Ostatecznie zatem na 1 mol składnika palnego należy doprowadzić $N_2 \min$.

$4,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)$ moli azotu. Jeżeli ten azot wprowadzimy

najprzód do składnika palnego, rezultat będzie taki sam. Wytworzony gaz nie będzie mógł dawać mieszanin wybuchowych z powietrzem. Maksymalna zawartość składnika palnego w takim gazie wyniesie:

$$A_{maks.} = \frac{100}{1 + N_2 \min \cdot 4,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}\right)} \% \text{ obj.} \quad (11)$$

Np. dla metanu $c = 1; h = 4; o = 0; V_{dolna} = 5,3\%$;

$$N_2 \min = 0,88$$

$$A_{maks.} = \frac{100}{1 + 0,88 \cdot 4,76 \cdot 2} = 10,66\%$$

Znaczy to, że gaz składający się z metanu i azotu o wartości metanu poniżej $10,66\%$ obj. nie daje mieszanin wybuchowych z powietrzem. Dla acetyleny wartość ta wynosi

$$A_{maks.} = \frac{100}{1 + 2,58 \cdot 4,76 \left(2 + \frac{2}{4}\right)} = 3,15\%$$

Obliczone za pomocą powyższych wzorów liczby są wartościami granicznymi, dotyczącymi mieszanin gazowych o temperaturze zbliżonej do pokojowej.

Jeżeli w warunkach fabrycznych operuje się mieszaninami gazowymi o wyższej temperaturze, należy do obliczeń przyjmować niższe wartości dla dolnej granicy wybuchowości od danych podanych w literaturze.

Należy przy tym stosować zasadę, że podniesienie temperatury mieszaniny gazowej do temperatury odpowiadającej temperaturze samozapłonu składnika palnego obniża dolną granicę wybuchowości do 50% wartości znalezionej dla temperatury pokojowej. A więc dolna granica wybuchowości w temperaturze t wyniesie

$$V_{dolna_t} = V_{dolna_{20^\circ}} \left(\frac{2t_s - t}{2t_s} \right)$$

We wzorze tym t_s oznacza temperaturę samozapłonu określonej przy pomocy metody oddzielnego podgrzewania składników palnych i powietrza. (Sprawa powyższa będzie omówiona w następnym artykule).

Stosowane zabezpieczenia winny zatem być odpowiednio większe. Jeżeli do rozcieńczania powietrza lub mieszaniny ze składnikiem palnym użyje się CO_2 , wówczas stosujemy te same wzory dla określenia wartości granicznych. Przy tym samym obniżeniu stężenia tlenu w mieszaninie gazowej — CO_2 daje nieco wyższy stopień zabezpieczenia przed wybuchem niż azot. CO_2 nie nadaje się jednak jako środek zabezpieczający w przypadkach obecności w aparaturze cieczy alkalicznych lub dla wyższych ciśnień w obecności dużych ilości wody. Podobny do CO_2 skutek daje para wodna w podwyższonych temperaturach. Należy jednak pamiętać, że z chwilą ochłodzenia się gazów para wodna wykrapla się i przestaje być czynnikiem zabezpieczającym przed wybuchami. W niektórych przypadkach para wodna ma wpływ katalityczny na przyspieszenie reakcji spalania (np. dla CO) szczególnie wówczas gdy znajduje się w mniejszych ilościach (kilku do kilkunastu $\%$ obj.). Z tych powodów stosuje się parę wodną jako czynnik zabezpieczający przed wybuchami prawie wyłącznie w aparatach pracujących w temperaturach powyżej 100° , gdy dodatek jej wywiera równocześnie korzystny wpływ na przebieg procesu chemicznego. (Np. dla zmniejszenia efektu termicznego reakcji i umożliwienia utrzymania temperatury kontaktu na właściwym poziomie lub gdy para wodna jest równocześnie składnikiem reakcji).

Jeżeli chcemy użyć do przedmuchu aparatury, która zawiera lub będzie zawierać składniki palne, mieszaninę gazów obojętnych zawierających pewne ilości tlenu (np. gazy spalinowe), wówczas ze wzoru 8) dowiemy się jaka jest maksymalnie dopuszczalna zawartość tlenu w tym gazie, aby przedmuch mógł być skuteczny.

Dla kontroli instalacji w ruchu lub w końcowym okresie jej przedmuchu gazem obojętnym należy stosować wzór (9), który wykazuje jakiego stężenia w mieszaninie gazowej w żadnym przypadku przekraczać nie należy.

Wzór (10) ma najczęściej znaczenie tylko orientacyjne i podaje jaką teoretycznie najmniejszą ilość gazu obojętnego należy zużyć w stosunku do pojemności aparatu, aby zabezpieczenie było dostateczne. Oczywiście w praktyce fabrycznej należy uwzględnić specyficzne warunki pracy danej instalacji. Najbardziej skuteczny jest przedmuch zgodny z kierunkiem przepływu substratów. Wówczas dla przypadków, w których stosuje się składniki palne, wymagające wysokiego N_2 min. (np. acetylen, wodór) często okazuje się, że dla obniżenia stężenia tlenu w gazach odlotowych poniżej wartości obliczonej ze wzoru (9) wystarczy mniej obojętnego gazu niż wypadłoby z wartości N_2 min. Dla składników palnych o małym N_2 min. zużycie gazu obojętnego jest zwykle większe od wartości obliczonej. W praktyce fabrycznej należy stosować wyższy stopień zabezpieczenia niż wypada z powyższych obliczeń. Przy przedmuchu pojedynczego aparatu wprowadzanie gazu obojętnego należy prowadzić aż do obniżenia stężenia tlenu do 50% wartości obliczonej wg wzoru (9). Przy przedmuchu instalacji zgodnym z kierunkiem ruchu substratów wystarczy obniżenie stężenia tlenu w gazach odlotowych do wartości niższej od obliczonej o 1% np. dla metanu do 9,6% tlenu węgla do 5,3% O_2 itd.

Wzór (11) stosujemy wówczas, gdy aparatura napełniona gazem palnym jest odstawiona do remontu. Przed wprowadzeniem powietrza należy ją najprzód przedmuchać gazem obojętnym do spadku stężenia składnika palnego poniżej A %. (co najmniej o 1% np. dla metanu do 10,7 — 1 = 9,7% CH_4 ; dla acetylenu — do 3,15 — 1 = 2,15% C_2H_2).

Jeżeli odstawiony aparat ma być reperowany przez spawanie od zewnątrz, wówczas do przedmuchu gazem obojętnym nie należy go napełniać powietrzem, lecz spawanie prowadzić przy stałym przeprowadzaniu przez aparat małego strumienia gazu obojętnego. Spawanie takiego aparatu po napełnieniu go powietrzem może grozić wybuchem z powodu odparowania ze ścianki trudno lotnych palnych składników lub niedostatecznego usunięcia składników palnych przy słabo kontrolowanym przedmuchu.

Jeżeli spawanie ma być wykonywane wewnątrz odstawionego aparatu, wówczas przedmucha się go gazem obojętnym do obniżenia zawartości gazu palnego poniżej A % (wzór 11), napełnia powietrzem, a następnie oczyszcza części, które mają być spawane, i spawa przy silnym przedmuchu powietrza przez aparat. Ludzie zatrudnieni przy czyszczeniu i spawaniu winni być przy tym odpowiednio zabezpieczeni przed trującymi składnikami, którymi aparat był poprzednio napełniony (asekuracja z zewnątrz, maski przeciwgazowe itp.).

Wyprowadzone wzory i podane wskazania dotyczą ciśnień zbliżonych do atmosferycznego. Prace pod innymi a w szczególności wysokimi ciśnieniami, wymagają dodatkowych omówień.

Pary związków silnie endotermicznych (np. acetylen, tlenek etylenu) mogą rozkładać się w sprzyjających warunkach (wobec silnych inicjatorów jak, rozżarzone metale, detonujące acetylenki lub nadtlenki itp.) w sposób wybuchowy, gdy występują w dużych stężeniach. Przeciwdziała takim rozkładom odpowiedni dodatek gazów obojętnych, lub nawet składników palnych (np. metanu).

Obecność tlenu w gazach rozcieńczających zwiększa egzotermiczność rozkładu. Należy zatem unikać obecności tlenu, a gdy to jest trudne do osiągnięcia — stosować większe dodatki gazów rozcieńczających zgodnie z danymi doświadczalnymi. Jednak w praktyce ruchowej nie należy przekraczać w gazie rozcieńczającym określonych stężeń tlenu (np. dla azotu do rozcieńczania par tlenu etylenu — wartości 1% O_2) dla uniknięcia pomyłek i uproszczenia kontroli i instrukcji ruchu. Na przykład pary tlenu etylenu rozcieńczone czystym azotem są wybuchowe w granicach od 0 do 25% azotu i 75 do 100% tlenu etylenu. Jeżeli do rozcieńczenia użyć azot za-

nieczyszczony tlenem, wówczas należy go dodać odpowiednio więcej zgodnie z danymi z tablicy 2 (obliczonymi w oparciu o dane doświadczalne z literatury³⁾).

Tablica 2. Minimalne stężenie gazu rozcieńczającego (azot) zapobiegające wybuchowemu rozkładowi par tlenu etylenu

Zawartość O_2 w azocie % obj.	Stężenie graniczne		Stężenie tlenu w mieszaninie gazowej % obj.
	maks. tlenu etylenu % obj.	min. azotu (łącznie z tlenem) % obj.	
0	75	25	0
0,5	73,2	26,8	0,13
1	71,4	28,6	0,28
2	67,8	32,2	0,64
4,2	60	40	1,7
6,3	50	50	3,15
8	40	60	4,8
9	30	70	6,3
10	20	80	8,0
11,6	10	90	10,5
13,4	6	94	12,6
21	3	97	20,4

Acetylen wymaga jeszcze silniejszego rozcieńczenia gazem obojętnym⁴⁾.

W praktyce fabrycznej winno się oczywiście stosować wyższy stopień zabezpieczenia niż wynika z doświadczalnych wartości granicznych. Jeśli charakter produkcji nie pozwala na rozcieńczenie tych gazów (wytwarzanie tlenu etylenu lub acetylenu, syntezy wymagające stosowania wysokich stężeń tych związków jako substratów reakcji), należy szczególną uwagę zwracać na inne zabezpieczenia (blony pękające, unikanie zainicjowania wybuchu).

Z ostatnich wyjaśnień wynika jasno, że kryteria podane we właściwej części artykułu nie dotyczą wyższych stężeń związków endotermicznych, które mogą rozkładać się wybuchowo (np. dla etylenu słuszne są tylko do 20% obj. tlenu etylenu w mieszaninie gazowej).

Jeżeli obecność tlenu w mieszaninie gazowej jest szkodliwa z innych względów (np. trujący wpływ na kontakty), wówczas te ostatnie decydują o dopuszczalnych stężeniach tlenu w mieszaninie gazowej.

W związku z dużym znaczeniem dla bezpieczeństwa ruchu poruszonych spraw autor prosi specjalistów z dziedziny wybuchowości mieszanin palnych par i gazów z powietrzem o krytyczne uwagi i traktuje powyższy artykuł jako dyskusyjny.

Otrzymano 9.XI.54.

Literatura

1. D. Müller — Hillebrandt, Grundlagen der Errichtung elektrischer Anlagen in Explosionsgefährdeten Betrieben, Berlin 1940
2. G. W. Jones, Bureau of Mines, Techn. Pap. Nr 450 (1929); Bureau of Mines, Rep. Inrest. Nr 3172 (1932); Nr 3337 (1937)
3. L. G. Hess, V. Tilton, Industr. Eng. Chem., 42, 1251 (1950)
4. W. Reppe, Chemie-Ing.-Techn., 22, 273 (1950)

Obliczanie teoretycznie możliwej wydajności w syntezie metanolu

E. Błasiak

Instytut Syntezy Chemicznej — Oddział w Chorzowie

661.721.41 : 541.127.4

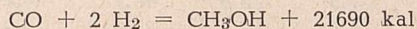
Na podstawie danych z literatury dotyczących stałej równowagi syntezy metanolu i przybliżonych danych o aktywności ciśnieniowej obliczono i podano w formie tablic i wykresów wartości stałej K_p dla syntezy metanolu i procenty przemiany tlenku węgla na metanol dla ciśnień do 300 atm, temperatur 200 — 400° i stosunku CO:H₂ od 1:2 do 1:4.

На основании литературных данных относительно константы равновесия синтеза метанола и приблизительных данных активности давлений вычислены и представлены в виде таблиц и графиков значения константы K_p синтеза метанола. Вычислены также проценты превращения окиси углерода в метанол при давлениях до 300 атм, температурах в пределах от 200 до 400°С и соотношении CO : H₂ от 1:2 до 1:4.

On the basis of literature data concerning the constant of equilibrium of methanol synthesis and of approximate data of pressure activity, the values of the constant K_p for the methanol synthesis and the percentage of conversion of carbon oxide to methanol have been calculated and given in the form of tables and diagrams for pressures to 300 atm, temperatures 200 — 400° and relation of CO to H₂ from 1:2 to 1:4.

Synteza metanolu z wodoru i tlenku węgla prowadzona jest na skalę techniczną od przeszło 30 lat. Jak wiadomo istnieje wielkie podobieństwo między syntezą metanolu i syntezą amoniaku pod względem budowy aparatury i sposobu pracy. Synteza amoniaku była przedmiotem wielu prac, warunki równowagi chemicznej były wyznaczone doświadczalnie, jak również opracowywane teoretycznie. Prowadzący syntezę amoniaku w przemyśle mogą z łatwością znaleźć w literaturze dane w celu porównania wyników uzyskiwanych z teoretycznie możliwymi. W dziedzinie syntezy metanolu brak jest takich danych prawie zupełnie. Doświadczalnych oznaczeń równowagi pod wysokimi ciśnieniami jest w literaturze niewiele i nie są one ani dokładne ani zgodne z sobą. Brak również obliczeń na podstawie teoretycznej, pomimo że istnieją prace (1), w których wyznaczono zależność stałej równowagi syntezy metanolu od temperatury na podstawie pomiarów pod niskim ciśnieniem. Spotkać można natomiast w skądinąd dobrych podręcznikach zupełnie błędne obliczenia wydajności w syntezie metanolu. Niniejsze opracowanie wypełnia tę lukę. Niestety brak jest danych doświadczalnych dla porównania z obliczeniami. Trzeba zaznaczyć, że pomiary równowagi w syntezie metanolu pod wysokimi ciśnieniami są bardzo trudne ze względu na wrażliwość katalizatorów i możliwość reakcji ubocznych.

Synteza metanolu przebiega według równania:



Zgodnie z zasadą le Chateliera wzrost ciśnienia przesuną równowagę reakcji szybko w kierunku tworzenia się metanolu. Stała równowagi obliczona z ciśnień cząstkowych:

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} \dots\dots\dots, \quad 1$$

Tak w syntezie metanolu jak i w syntezie amoniaku stała równowagi w ten sposób obliczona zmienia się silnie z ciśnieniem. W sposób termodynamicznie poprawny oblicza się stałą równowagi, której wartość zależna jest tylko od temperatury, używając funkcji zwanej aktywnością ciśnieniową:

$$K_f = \frac{f'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f'_{\text{CO}} \cdot f'^2_{\text{H}_2}} \dots\dots\dots, \quad 2$$

Wyznaczenie termodynamicznie poprawnej stałej równowagi napotyka na trudności z powodu braku dokładnych danych co do aktywności ciśnieniowej jak i z powodu słabej znajomości własności mieszanin gazowych pod wysokimi ciśnieniami. Wyznaczenie wielkości aktywności ciśnieniowej z danych doświadczalnych (np. z pomiarów współczynnika ściśliwości) można przeprowadzić różnymi sposobami, na ogół są to sposoby bardzo żmudne. Sposób przybliżony opisany jest w literaturze (2,3). Do mieszanin gazów idealnych stosują się prawa addytywności ciśnienia (Daltona) i addytywności objętości (Amagata). Własności mieszanin gazów rzeczywistych wykazują odchylenia od jednego lub obu tych praw. Badania wykazały, że do mieszanin azotu i wodoru prawo addytywności objętości stosuje się jeszcze pod ciśnieniami kilku tysięcy atmosfer. Nieznana cząstkowa aktywność ciśnieniową składnika mieszaniny gazowej możemy wyznaczyć zakładając, że mieszanina stosuje się do prawa addytywności objętości i że

Tablica 1

Wartości stałej równowagi dla syntezy metanolu $K \cdot 10^4$

temp.	1 atm	100 atm	200 atm	300 atm
200°	210,08	724,4	1616,0	3001,0
205°	164,8	534,6	1153,0	2079,0
210°	129,2	394,5	822,3	1440,4
215°	101,3	291,1	586,2	997,8
220°	79,497	214,9	430,7	691,3
225°	63,13	164,1	323,3	508,3
230°	50,13	124,7	243,2	373,8
235°	40,75	96,12	183,0	274,9
240°	32,345	73,51	137,6	202,15
245°	26,15	57,61	106,4	155,1
250°	21,150	45,16	82,25	119,0
255°	17,21	35,38	65,58	91,29
260°	14,008	27,74	49,15	70,04
265°	11,54	22,22	38,97	55,44
270°	9,51	17,81	30,90	43,88
275°	7,84	14,27	24,50	34,73
280°	6,46	11,43	19,45	27,49
285°	5,39	9,341	15,51	22,06
290°	4,50	7,631	12,37	17,70
295°	3,75	6,234	9,87	14,20
300°	3,133	5,095	8,245	11,39
305°	2,65	4,202	6,771	9,376
310°	2,23	3,493	5,56	7,715
315°	1,89	2,904	4,566	6,349
320°	1,59	2,414	3,75	5,225
325°	1,36	2,038	3,121	4,34
330°	1,16	1,721	2,598	3,61
335°	0,991	1,452	2,163	2,996
340°	0,8463	1,227	1,840	2,49
345°	0,7255	1,048	1,533	2,101
350°	0,6229	0,895	1,304	1,774
355°	0,5331	0,765	1,11	1,497
360°	0,4677	0,654	0,945	1,264
365°	0,407	0,5651	0,808	1,078
370°	0,354	0,4884	0,691	0,920
375°	0,308	0,422	0,591	0,785
380°	0,2679	0,3645	0,5055	0,6698
385°	0,235	0,3176	0,437	0,575
390°	0,2062	0,2767	0,378	0,497
395°	0,1808	0,2412	0,327	0,4246
400°	0,1587	0,2101	0,2833	0,3647

Tablica 2 Wartości K_y dla syntezy metanolu

atm.	10	20	30	40	50	60	80	100	150	200	250	300
200°	0,8914	0,7924	0,7025	0,6212	0,5481	0,4821	0,3736	0,290	0,1694	0,130	0,095	0,070
220°	0,9076	0,8226	0,7446	0,6735	0,6089	0,5501	0,4498	0,370	0,2334	0,185	0,145	0,115
240°	0,9225	0,8504	0,7834	0,7214	0,6641	0,6162	0,5182	0,440	0,2998	0,235	0,1925	0,160
260°	0,9342	0,8725	0,8144	0,7601	0,7095	0,6622	0,5775	0,505	0,3679	0,286	0,2375	0,200
280°	0,9455	0,8936	0,8443	0,7974	0,753	0,7113	0,6338	0,565	0,4275	0,3325	0,275	0,235
300°	0,9542	0,91	0,8668	0,8267	0,7878	0,7499	0,6794	0,615	0,4796	0,380	0,322	0,275
320°	0,9598	0,9212	0,884	0,8485	0,8137	0,7806	0,7180	0,660	0,5324	0,425	0,360	0,305
340°	0,9663	0,933	0,9004	0,8683	0,8368	0,8060	0,7465	0,690	0,5632	0,460	0,392	0,340
360°	0,9694	0,9392	0,9095	0,8801	0,8511	0,822	0,7678	0,715	0,5948	0,495	0,424	0,370
380°	0,9712	0,9425	0,9211	0,8878	0,8609	0,8346	0,8737	0,735	0,626	0,530	0,458	0,400
400°	0,9738	0,9480	0,9244	0,8973	0,873	0,8481	0,8006	0,755	0,650	0,560	0,487	0,435

jest ona roztworem idealnym. Wtedy otrzymuje się wielkość aktywności cząstkowej mnożąc aktywność ciśnieniową danego składnika pod ciśnieniem całkowitym mieszaniny przez ułamek molarowy tego składnika w mieszaninie: $f = n_i$.

Ten sposób wyznaczania cząstkowej aktywności podany był po raz pierwszy przez Lewisa i Randalla (4). Ciśnienia

cząstkowe wyrazić można jako iloczyn ciśnienia całkowitego i ułamka molarnego, np. $p_{CO} = n_{CO} \cdot P$. Równania 1:2 możemy więc napisać:

$$K_p = \frac{n_{CH_3OH} \cdot P}{n_{CO} \cdot P \cdot (n_{H_2}P)^2} \dots \dots \dots 3$$

Tablica 3. Procenty przemiany w syntezie metanolu

t.	atm				
	50	100	150	200	300
	CO + 2 H ₂				
200°	84,4	92,5	95,3	96,5	97,2
220	76,8	88,4	92,6	94,4	96,4
240	66,3	82,4	88,9	91,6	94,6
260	53,5	75,3	83,8	88,0	92,0
280	39,2	65,5	77,1	83,1	89,0
300	26,1	53,8	68,6	77,0	84,6
320	16,5	41,2	58,0	68,9	79,5
340	9,5	29,5	47,1	59,5	72,9
360	5,5	19,9	35,9	48,5	66,7
380	3,3	12,8	25,6	38,0	56,2
400	2,0	8,1	17,5	28,0	46,7
	CO + 2,5 H ₂				
200°	93,4	98,8	99,7	99,8	99,9
220	86,2	96,6	99,0	99,5	99,8
240	75,2	92,0	96,9	98,5	99,5
260	61,0	84,6	92,9	96,3	98,7
280	41,9	74,3	86,6	92,4	97,0
300	29,9	61,5	77,7	86,2	93,8
320	13,4	47,2	66,0	78,1	89,2
340	10,9	33,8	53,8	67,7	82,2
360	6,4	22,8	41,0	56,0	74,25
380	3,7	14,7	29,3	43,7	64,4
400	2,2	9,3	20,1	32,1	53,2
	CO + 3 H ₂				
200°	96,2	99,5	99,8	99,9	99,9
220	90,6	98,2	99,5	99,7	99,9
240	80,4	95,1	98,4	99,2	99,8
260	65,8	89,2	95,8	98,0	99,4
280	49,0	79,6	90,9	95,4	98,4
300	32,9	66,2	82,8	90,6	96,4
320	20,3	51,4	71,1	83,1	92,8
340	12,0	37,1	58,5	73,0	86,8
360	7,0	25,0	44,9	61,0	79,8
380	4,1	16,2	32,2	47,3	69,1
400	2,4	10,6	22,1	35,1	57,6

t.	atm				
	50	100	150	200	300
	CO + 3,5 H ₂				
200°	97,2	99,6	99,9	99,9	99,9
220	92,6	98,7	99,6	99,8	99,9
240	83,6	96,5	98,8	99,5	99,8
260	69,4	91,5	97,0	98,6	99,6
280	52,0	82,8	92,9	96,6	98,9
300	32,4	70,0	85,8	92,8	97,4
320	21,7	54,7	74,7	86,0	94,7
340	12,9	39,9	61,9	76,4	89,9
360	7,5	26,8	46,7	64,1	82,7
380	4,5	17,3	34,3	50,3	73,1
400	2,7	11,0	23,2	37,6	61,3
	CO + 4 H ₂				
200°	97,8	99,7	99,9	99,9	99,9
220	93,8	99,0	99,7	99,8	99,9
240	85,5	97,0	99,0	99,6	99,9
260	72,1	92,7	97,4	98,8	99,6
280	54,3	84,8	94,0	97,2	99,0
300	37,0	72,4	87,6	94,0	97,8
320	22,9	57,0	76,9	87,8	95,4
340	13,6	41,5	64,3	78,7	91,0
360	8,0	28,1	50,0	66,0	84,9
380	4,6	18,3	36,2	52,5	75,0
400	2,8	11,6	25,0	39,7	63,4

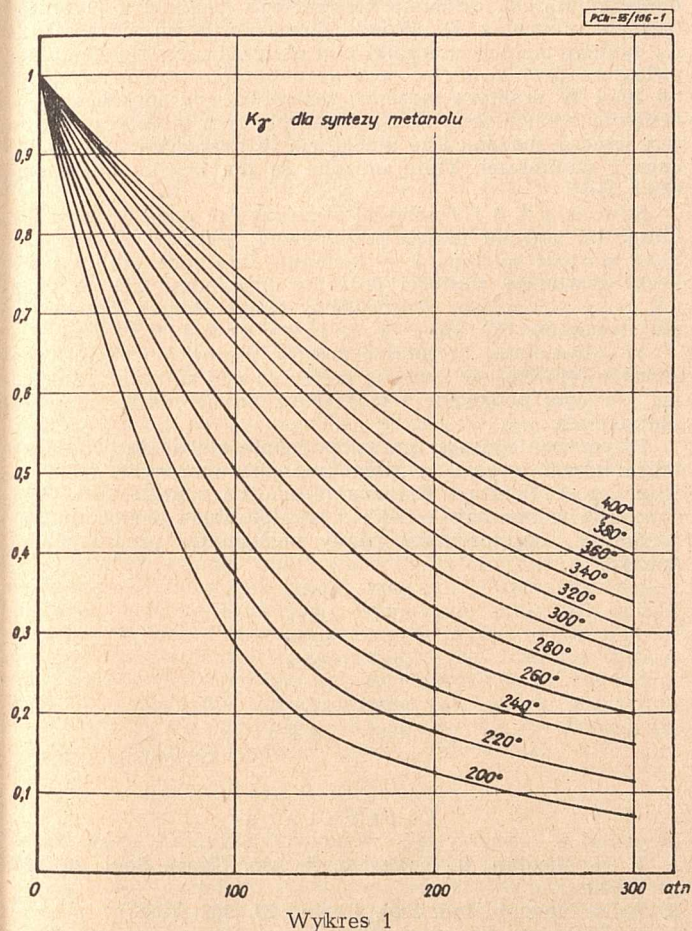
$$K_f = \frac{n_{CH_3OH} \cdot f_{CH_3OH}}{n_{CO} \cdot f_{CO} \cdot (n_{H_2}f_{H_2})^2} \dots \dots \dots 4$$

Dzieląc K_f przez K_p otrzymujemy:

$$\frac{K_f}{K_p} = \frac{n_{CH_3OH} \cdot f_{CH_3OH}}{n_{CO} \cdot f_{CO} (n_{H_2}f_{H_2})^2} \cdot \frac{n_{CO} \cdot P \cdot (n_{H_2}P)^2}{n_{CH_3OH} \cdot P}$$

$$\frac{K_f}{K_p} = \frac{\frac{f_{CH_3OH}}{P}}{\frac{f_{CO}}{P} \cdot \left(\frac{f_{H_2}}{P}\right)^2} = \frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO} \cdot (\gamma_{H_2})^2} = K_\gamma \dots \dots 5$$

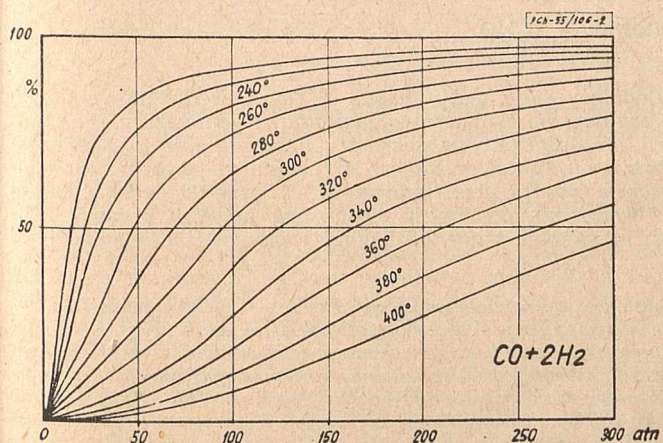
Stosunek aktywności ciśnieniowej do ciśnienia, któremu odpowiada $\frac{f}{P}$, nazywamy współczynnikiem aktywności i oznaczamy literą γ . Według równania 5 termodynamicznie poprawną stałą równowagi otrzymujemy mnożąc stałą K_p przez współczynnik K_γ obliczony ze współczynników aktywności. Podobne obliczenia dla syntezy amoniaku (5) wykazują zgodność z danymi doświadczalnymi prawie do 600 atm. Przy wyższych ciśnieniach odchylenia coraz bardziej rosną, ale nawet w 1000 atm różnica między obliczonym procentem amo-



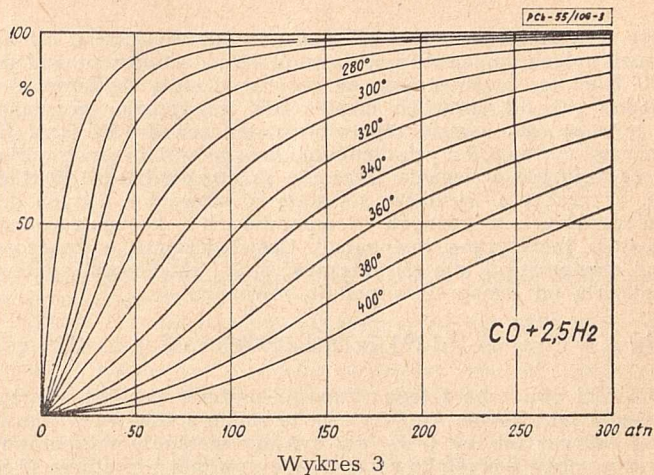
Wykres 1

niaku i znalezionym jest nieduża. Nie wiadomo dotychczas, czy spowodowane są odchylenia. Prawdopodobnie mieszaniny azotu, wodoru i dużych ilości amoniaku nie mają własności roztworów idealnych pod wysokimi ciśnieniami, możliwe jest również, że nie stosują się one do prawa addytywności objętości.

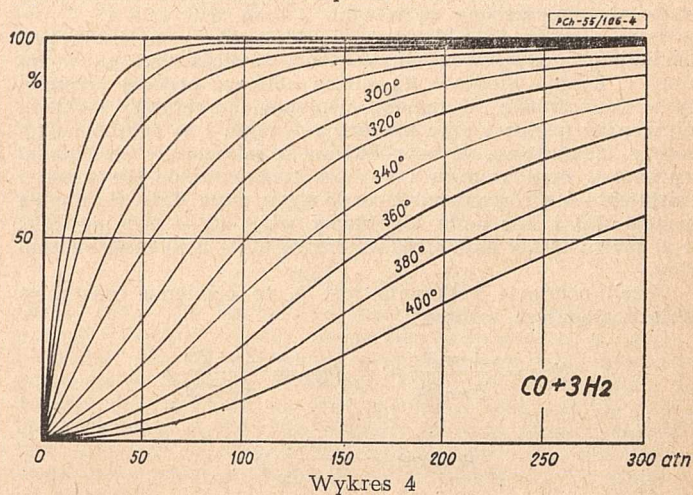
W zakresie syntezy metanolu zagadnienie to nie jest jeszcze zbadane i nie wiadomo, jak dalece obliczenia zgadzają się ze stanem faktycznym. Metanol podobnie jak amoniak wykazuje duże odchylenia od własności gazu idealnego. Do



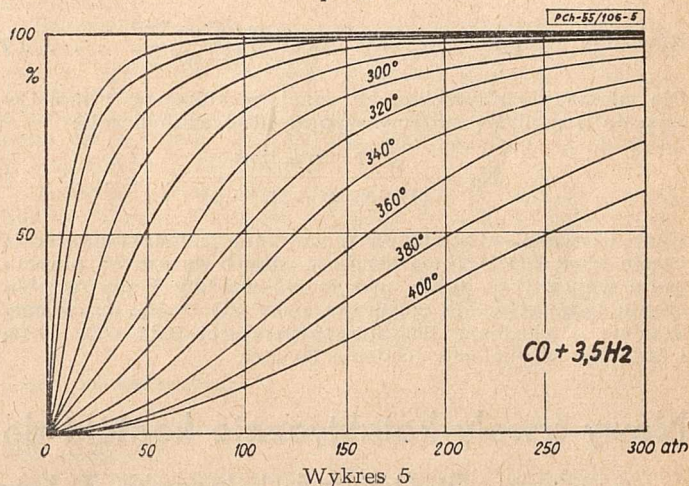
Wykres 2



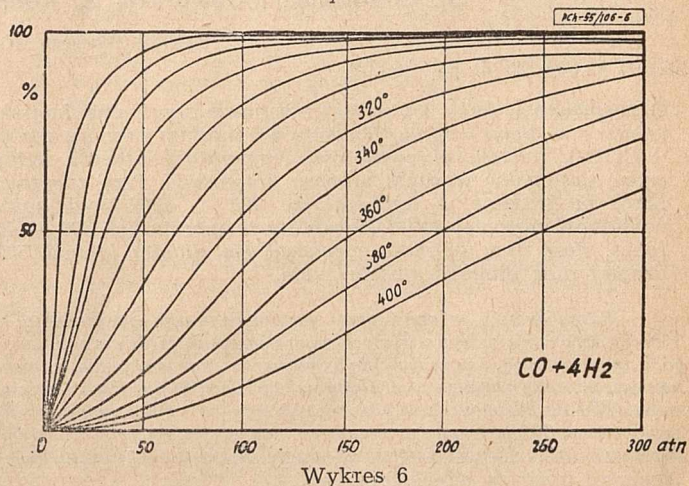
Wykres 3



Wykres 4



Wykres 5



Wykres 6

tęgo w syntezie metanolu już pod stosunkowo niskimi ciśnieniami procent przemiany w równowadze dochodzi prawie do 100. Stąd też możliwe jest, że obliczenia stają się mniej dokładne już dla niższych ciśnień niż w syntezie amoniaku. Z tego powodu ograniczono zakres obliczeń do 300 atm. K_f obliczyć można z danych cieplnych substancji biorących udział w reakcji, ale obliczenia takie nie są zwykle bardzo dokładne. W praktyce wyznacza się stałą równowagi z danych doświadczalnych w różnych temperaturach i koryguje odpowiednio teoretyczne równania. Doświadczalnie wyznaczoną pod ciśnieniem 3 atm (1) zależność stałej równowagi syntezy metanolu od temperatury podaje równanie:

$$1g K = \frac{3724}{T} - 9,1293 \lg T + 0,000308 \cdot T + 13,412 \dots 6$$

Wartości obliczone z tego równania możemy przyjąć w przybliżeniu jako równe K_f. Wartości te zamieszczone są w pierwszej rubryce tablicy 1. K_f dla syntezy metanolu wyznaczono przy pomocy danych zawartych w cytowanej literaturze (3,5), wartości zamieszczone są w tabl. 2 i na wykresie 1.

Przy pomocy K_f obliczono K_p dla syntezy metanolu pod ciśnieniami podwyższonymi, wartości zamieszczone są w tablicy 1. Znając wielkość K_p można obliczyć procent przemiany w równowadze dla danego ciśnienia, temperatury i składu mieszaniny gazowej przy pomocy równania 1 w sposób następujący. Zakładamy, że wychodzimy z mieszaniny stechiometrycznej 2 moli wodoru i 1 mola tlenu węgla. Po reakcji i ustaleniu się równowagi tworzy się x mola CH₃OH, ubywa x mola CO i 2 x mola H₂. Mamy więc: (2 - 2x) moli H₂, (1-x) moli CO i x moli CH₃OH, razem (3 - 2 x) moli mieszaniny.

Jeżeli ciśnienie całkowite jest p, to ciśnienia cząstkowe mają następujące wartości:

$$p_{CO} = \frac{1-x}{3-2x} p; \quad p_{H_2} = \frac{2-2x}{3-2x} p \quad i$$

$$p_{CH_3OH} = \frac{x}{3-2x} p$$

Równanie 1 przybiera postać $K_p = \frac{x \cdot (3-2x)^2}{(1-x)^3 \cdot p^2} \dots 7$

Dla mieszaniny niestechiometrycznej, w której na 1 mol CO wypada n moli H₂ możemy wyprowadzić analogicznie:

$$K_p = \frac{x(1+n-2x)^2}{(1-x)(n-2x)^2 \cdot p^2} \dots 8$$

Gazy używane w produkcji technicznej metanolu zawierają często obok CO i H₂ pewną ilość innych gazów. W przybliżeniu wpływ tych gazów uwzględnić możemy biorąc w obliczeniu tylko ciśnienie cząstkowe sumy CO + H₂, np. w mieszaninie o ciśnieniu 100 atm zawierającej 80% CO + H₂ i 20% N₂ przyjmujemy ciśnienie 80 atm.

W celu dokładnego obliczenia musimy uwzględnić, że gaz zawiera m moli gazu obojętnego na mol CO i że wobec tego suma moli po reakcji wynosi: 1 + m + n - 2 x. Równanie 8 przybiera postać:

$$K_p = \frac{x(1+m+n-2x)^2}{(1-x)(n-2x)^2 p^2} \dots 9$$

Obliczając w sposób przybliżony, bierzemy wartość K_p dla ciśnienia zmniejszonego, natomiast w obliczeniu dokładnym bierzemy K_p dla ciśnienia całkowitego (zgodnie z wyprowadzeniem równania 5). Wobec dużego wpływu ciśnienia na K_p syntezy metanolu, wyniki obu obliczeń niewiele się różnią, zwłaszcza przy zawartościach gazu obojętnego nie wyższych od 20%. W praktyce możemy posługiwać się sposobem przybliżonym, tym bardziej że zgodność obliczeń teoretycznych nie jest jeszcze zbadana i że umożliwia to posługiwanie się tablicami i wykresami, które ułożone są dla czystej mieszaniny CO i H₂.

Równania 7, 8 i 9 najlepiej rozwiązywać przez probowanie. Licząc na suwaku można przy pewnej wprawie znaleźć szukaną wartość w ciągu 2 — 3 minut. Załączone tablice i wykresy zawierają wartości procentu przemiany CO na metanol (= x pomnożone przez 100) w temperaturach 200 — 400° dla stosunków CO : H₂ = 1 : 2; 1 : 2,5; 1 : 3; 1 : 3,5 i 1 : 4.

W dawniejszej literaturze znaleźć można pewną ilość pomiarów konwersji w syntezie metanolu pod różnymi ciśnieniami. Na ogół podawane wyniki są znacznie niższe od wyżej obliczonych.

Przyczyną tego jest prawdopodobnie słaba aktywność katalizatorów i wysoki stopień reakcji ubocznych. Jedynie w pracy Audiberta i Raineau (6) można znaleźć cyfry zbliżone. Dla mieszaniny 1 CO : 5 H₂, 150 atm i przepływu 5000 (szybkość objętościowa) mamy następujące procenty przemiany:

265°	95%
275°	95%
280°	91%
285°	89%
333°	81,6%
348°	44,3%
400°	22,5%

Otrzymano 18.X.54

L i t e r a t u r a

1. R. H. Newton, B. F. Dodge, J. Am. Chem. Soc., **26**, 1287 (1934)
2. R. H. Newton, Ind. Eng. Chem., **27**, 302 (1935)
3. B. F. Dodge, Chemical Engineering Thermodynamics, New York 1944
4. G. N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, New York 1923
5. R. H. Newton, B. F. Dodge, Ing. Eng. Chem., **27**, 577 (1935)
6. E. Audibert, A. Raineau, Ind. Eng. Chem., **20**, 1105 (1928).

Nowy trwały katalityczny kontakt do syntezy acetonu z alkoholu etylowego

St. Grzelczyk, I. Jaworska, Z. Kohman, J. Sznajder i E. Treszczanowicz

Zakład Syntezy Kontaktowej — ICHO

66.097.3 : 661.727.4 : 547.262.09

Opracowano w skali laboratoryjnej nowy oryginalny kontakt, składający się z masy (Fe₂O₃ + Cr₂O₃) z dodatkiem tlenu miedzi i węglanu wapnia. Zbadano w szerokim zakresie wpływ następujących parametrów: przygotowywania masy (Fe₂O₃ + Cr₂O₃), rodzaju aktywatorów, temperatury procesu ketonizacji, trwałości aktywności, mocy i rodzaju spirytusu. Wyznaczono optymalne warunki procesu ketonizacji. Przy znacznym obciążeniu kontaktu: 850 ml 20% (obj.) alkoholu na litr kontaktu na godzinę w temperaturze 400 — 420° wydajność (zarazem stopień przereagowania) wynosiła 90 — 95%. Dobrą wydajność powyżej 80% osiągnęto w temperaturach 390 — 400°. Stwierdzono możliwość stosowania alkoholi o mocy 30% (obj.). Poza tym kontakt odznaczał się długim (ponad 500 godzin) cyklem pracy od jednej regeneracji utleniającej do drugiej oraz długotrwałością życia.

Разработан в лабораторном масштабе новый оригинальный катализатор, состоящий из массы (Fe₂O₃ + Cr₂O₃) и примесей: окиси меди и карбоната кальция. Исследовано в больших пределах влияние следующих параметров: способа приготовления массы (Fe₂O₃ + Cr₂O₃), рода активаторов, длительности активности, концентрации и степени чистоты спирта и условий процесса кетонизации. Определены оптимальные условия кетонизации. Производительность процесса и также степень прореагирования при значительной напряженности катализатора (850 мл 20-процентного по объему спирта на 1 л катализатора в час при температуре 400—420°C) равнялась 90—95%. Хороший выход свыше 80 процентов получался в температурных пределах от 790° до 400°C. Установлена возможность применения в процессе кетонизации спирта 30-процентного по объему. Между очередными окислительными регенерациями катализатор работал свыше 500 часов и отличается длинным периодом жизни.

On a laboratory scale a new original catalyst has been prepared composed of Fe_2O_3 and Cr_2O_3 with addition of copper oxide and calcium carbonate. On a wide range parameters such as: conditions of preparing the ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) mass, the quality of activators, the temperature of ketonisation, the duration of activation, and the concentration and quality of ethanol have been investigated. Optimum conditions of the process of ketonisation have been determined. When the feed rate of catalyst was considerable — 850 ml of alcohol (20% by weight) per 1 litre of catalyst per hour, at 400—420°C — the yield (the degree of conversion) has been 90 — 95%. A yield higher than 80% has been obtained at 390 — 400°C. The possibility of applying 30% ethanol has been confirmed. The catalyst showed a long (above 500 hours) activity period between two regenerations and a long life.

Referowana praca zawiera wyniki badań laboratoryjnych, których realizację w skali próbnej technicznej omawiamy w następnym referacie.

Wstęp

Reakcja ketonizacji alkoholu etylowego zachodzi wg następującego równania sumarycznego:



Co do mechanizmu procesu istnieją jednak rozbieżne poglądy.

Proces składający się z szeregu reakcji następnych był przedmiotem badań kilku autorów^{1, 9)}.

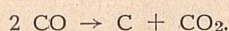
Większość z nich jest zdania, że przebiega on przez stadium tworzenia się aldehydu octowego.

Z literatury znane są liczne kontakty do syntezy acetonu z alkoholu etylowego w skali laboratoryjnej^{2, 3, 4, 5, 6)}.

O kontaktach stosowanych za granicą w tym procesie na skalę przemysłową wiadomo natomiast jeszcze niewiele.

Wg danych z literatury wydajności acetonu z alkoholu etylowego uzyskiwane na kontaktach „świeżych” w warunkach laboratoryjnych wynoszą około 80% w stosunku do teorii.

Wysoka temperatura, w jakiej kontakty pracują (480—500°C) stwarza na ogół trudne warunki technicznego prowadzenia procesu⁷⁾. Poza tym krótki cykl pracy kontaktu między kolejnymi jego regeneracjami wynoszący około 40 godzin wymaga stosowania częstych przerw w produkcji dla regenerowania zdeaktywowanej powierzchni katalizatora. Blokowanie powierzchni kontaktu węglem wydzielającym się w niedużej ilości zachodzi prawdopodobnie na skutek bezpośredniego rozkładu alkoholu etylowego lub zwykle nie dającej się uniknąć w warunkach procesu reakcji Boudouarda:



Tlenek węgla powstaje bowiem w tym procesie w pewnych ilościach jako produkt rozkładu aldehydu octowego.

Przy pracy badanego przez nas kontaktu składającego się z $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ bez dodatkowych aktywatorów następuje bardzo szybko, bo już po 51 godzinach, tak znaczne zablokowanie jego powierzchni wydzielającym się węglem, że początkowy procent przemiany spada z 83,5% do 44,7%.

Ilości węgla, które powodują tak znaczne obniżenie stopnia przemiany, wynosiły około 0,037 g na 1/2 litra kontaktu (przy przepuszczeniu 21,0 l alkoholu 20%). Kontakt $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$ osadzony na wiórkach żelaznych opracowany przed wojną przez St. Bąkowskiego i L. Stępniewskiego²⁾ i referowany przez G. Egloff³⁾ posiadał poza tym niedostateczne własności mechaniczne oraz mógł pracować tylko przy niedużym obciążeniu substratem (200 ml alkoholu 20%/litr kontaktu/godz.). W przeprowadzonych przez nas badaniach dążyliśmy do zastosowania w procesie ketonizacji kontaktu taniego, który pracowałby w temperaturach około 400°C, tj. dużo niżej niż podawała dotychczas literatura. Ostatnio W. W. Mazurek⁹⁾ wskazał na podstawie termodynamicznych obliczeń na prawdopodobieństwo przebiegu procesu otrzymywania acetonu z alkoholu w temperaturze nawet poniżej 400°C.

Stało się to bodźcem dla nas do poszukiwań odpowiedniego kontaktu pracującego w temperaturach niższych od 480°C i trwałego pod względem katalitycznym.

Podane niżej fakty i przesłanki nasunęły nam myśl zastosowania do produkcji acetonu kontaktu składającego się głównie z masy $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, służącej do wyrobu kontaktu do konwersji tlenku węgla, z dodatkiem aktywującym CaCO_3 i CuO .

Aktywacja tlenków żelaza tlenkiem chromu w wielu reakcjach odwodorniania i w reakcji konwersji posiada charakter synergetyczny. Przypuszczaliśmy, że podobny wpływ będzie on wykazywał w procesie ketonizacji. Wiadomo, że przy formowaniu się katalitycznie aktywnej substancji tlenek chro-

mu dzięki nadzwyczajnemu rozdrobnieniu zmniejsza spieknięcie się tlenku żelazowego i czyni kontakt mniej wrażliwym na przegrzania¹⁰⁾.

Tlenek chromu ponadto zatrzymuje zwykle nie dającą się usunąć reakcję uboczną Boudouarda: $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, która w nieobecności chromu prowadzić ma do powstania katalitycznie nieaktywnego węgliku żelaza¹¹⁾.

W ten sposób tlenek chromu wpływa również na przedłużenie okresu pracy kontaktu żelazowego do ketonizacji.

W obecności $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ konwersja tlenku węgla $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10,4 \text{ kcal}$ zachodzi z dostateczną szybkością już w temperaturach około 343—500° nawet przy dużych obciążeniach kontaktu gazem około 600 l na litr kontaktu na godzinę.

Korzystniejsze położenie równowagi reakcji konwersji w temperaturach niższych prowadziłyby do pełniejszej przemiany tlenku węgla na dwutlenek i wodór oraz ograniczyłyby w ten sposób z kolei przebieg reakcji Boudouarda powstawania węgla w warunkach procesu ketonizacji. Wiadomo również, że wydzielający się węgiel w obecności pary wodnej i kontaktu zawierającego Cr_2O_3 podlega reakcji:



Dzięki temu taki kontakt regeneruje się stale już w trakcie procesu. Dodatek miedzi wpływałby aktywująco w reakcji konwersji oraz w pośredniej reakcji powstawania aldehydu octowego z alkoholu etylowego. Poza tym ważne było, że kontakt do konwersji nie jest specjalnie wrażliwy na zatrucia związkami siarkowymi. Dawało to duże szanse trwałości tego kontaktu w procesie ketonizacji spirytusu posiarzynowego, który może zawierać do 0,012 g siarki na 1 l alkoholu absolutnego.

Badania przeprowadzone przez nas potwierdziły powyższe koncepcje oraz wykazały, że przypuszczenia nasze były słuszne. Systematycznie przeprowadzone próby doprowadziły do opracowania nowego oryginalnego kontaktu pracującego z bardzo dobrą wydajnością (90 — 95%) przy dużym obciążeniu 850 ml 20% alkoholu na litr kontaktu na godzinę w temperaturach 390—410°C.

Trwałość aktywności katalitycznej była bardzo znaczna. Kontakt pracował przeszło 400 godz. i nie było konieczności jego regeneracji. Ważny jest również fakt, że do przygotowania kontaktu nie trzeba będzie budować nowej aparatury, gdyż główny jego składnik stanowi masę do przygotowania kontaktu do konwersji tlenku węgla, tak że można będzie lepiej wykorzystać istniejącą już aparaturę.

Część doświadczalna

Zastosowany przez nas kontakt charakteryzują niżej ustalone zależności:

- 1) Wpływ temperatury na jego działanie katalityczne.
- 2) Wpływ stężenia i gatunku użytego alkoholu na działanie kontaktu.
- 3) Trwałość aktywności w czasie.
- 4) Wpływ sposobu regeneracji kontaktu.
- 5) Wpływ rodzaju masy $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ na aktywność.
- 6) Wpływ rodzaju aktywatorów.
- 7) Wpływ postaci kontaktu.

Przygotowanie kontaktu polegało na dokładnym zmieszaniu i spastykowaniu następujących składników:

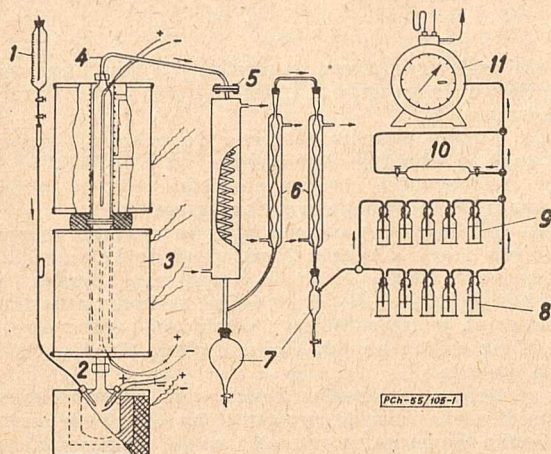
54% wag. masy ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) stanowiącej kontakt do konwersji tlenku węgla i pary wodnej na dwutlenek węgla i wodór,

38% wag. węglanu wapnia strącanego (lub szlamowanego),
8% wag. tlenku miedzi strącanego.

Masę do przygotowania kontaktu do konwersji otrzymywano przez strącanie wodorotlenków żelaza i chromu amoniakiem (lub sodą). W badaniach nad wpływem rodzaju aktywatorów na działanie kontaktu węglan wapnia zastępowano tlenkiem cynku względnie tlenkiem magnezu.

Aparatura do badania procesu ketonizacji i sposób prowadzenia doświadczeń

Badania prowadzono w reaktorze (rys. 1) żelaznym rurowym o ϕ 60 mm ogrzewanym elektrycznie. Starannie wykonane nawinięcie pieca zapewniało równomierny rozkład



Rys. 1. Schemat aparatury laboratoryjnej do syntezy acetonu z alkoholu etylowego

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1 — wkraplacz | 7 — odbieralnik kondensatu |
| 2 — odparownik | 8 — |
| 3 — przegrzewacz par | 2 zestawy po 5 płuczek |
| 4 — reaktor | 9 — |
| 5 — chłodnica metalowa | 10 — pipeta do gazów |
| 6 — chłodnica szklana | 11 — gazomierz wodny |

temperatury w całej warstwie kontaktu. Jednorazowo ładowano do reaktora pół litra kontaktu. Alkohol o założonym stężeniu odparowywano w odparowniku. Powstałe pary przegrzewano do 200°C i kierowano na kontakt. Produkty reakcji chłodzono, wykraplając powstały aceton razem z wodą i nieprzereagowanym alkoholem.

Gazy odlotowe (po chłodnicy) wymywano od par acetonu w płuczkach z wodą. Wydajność acetonu w procesie określano, oznaczając na drodze analitycznej zawartość acetonu w mieszaninie poreakcyjnej. Ciekły produkt reakcji oprócz acetonu i alkoholu, który nie wszedł w reakcję, zawierał wodę oraz niewielkie ilości aldehydu (do 0,06%) i kwasu octowego (do 0,02%). Jako zasadę metody analitycznej przyjęto oznaczanie sumy zawartości acetonu i aldehydu octowego za pomocą chlorowodoru hydroksyloaminy i następnie oznaczanie aldehydu kolorymetrycznie za pomocą odczynnika Girarda.

Tablica 1. Wpływ temperatury na przebieg procesu ketonizacji

Temp. kont. °C	Wydajn. prod. ciekł. w % teor.		Skład gazów poreakcyjnych w % obj.				
	aceton	kw. oct.	CO ₂	O ₂	C = C	CO	H ₂
360	39,5	0,270	11,0	0,6	1,2	0,2	87,0
390	87,5	0,047	19,8	0,2	1,0	0,2	78,8
400	91,0	0,036	19,4	0,6	0,5	0,1	79,4
410	92,5	0,026	20,0	0,2	0,6	0,2	79,0
420	92,5	0,028	21,0	0,4	0,2	0,4	78,0
430	90,0	0,023	—	—	—	—	—
440	91,4	0,024	21,0	0,2	0,4	0,2	78,2
450	86,0	0,026	—	—	—	—	—
460	85,0	0,026	20,6	0,2	0,8	0,2	78,2
470	70,0	0,024	21,0	0,6	0,6	0,2	77,6
480	61,5	0,024	21,0	0,4	0,4	0,4	77,6
490	43,0	0,017	21,4	0,4	0,4	0,6	77,0
500	35,2	0,021	21,8	1,2	1,2	0,8	74,8

Jeżeli aktywność kontaktu malała na skutek długiego czasu pracy to poddawano go utleniającej regeneracji przepuszczając mieszaninę pary wodnej i powietrza.

Alkohol, który nie uległ w czasie procesu przemianie, może być wyodrębniony z ciekłego produktu reakcji drogą

rektyfikacji i zawrócony do procesu. W temperaturze zbliżonej do optymalnej procent wydajności teoretycznej odpowiada procentowi przemiany alkoholu na aceton.

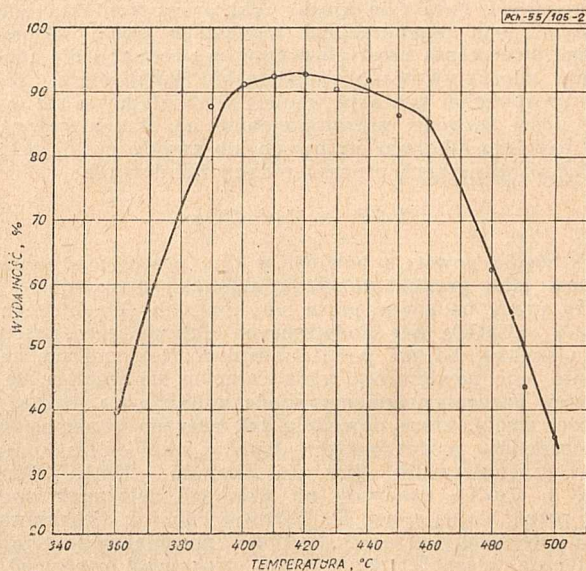
Przybliżoną miarą wydajności procesu ketonizacji jest objętość powstających w czasie reakcji gazów (H₂ + CO₂). Porównując objętość gazów wydzielanych z ilością, jaka teoretycznie powinna powstać, można obliczyć na tej drodze przybliżoną wydajność procesu. O ile wydajność obliczona z objętości gazów odlotowych jest wyższa od oznaczonej na drodze analizy produktów ciekłych, to świadczy to o rozkładzie części alkoholu lub acetonu na produkty gazowe uboczne (patrz tablica 2).

Wpływ temperatury na działanie kontaktu w procesie ketonizacji ilustruje tablica 1 i rysunek 2.

Do badań przedstawionych poniżej stosowano alkohol o stężeniu 20% obj. (co odpowiada 16,3% wag), gdyż jak stwierdzono we wstępnych próbach, stężenie to okazało się optymalne.

Pomiary prowadzone z uprzednio również ustaloną dużą szybkością zasilania kontaktu substratami. Obciążenie wynosiło 840 ml alkoholu 20% obj. na litr kontaktu na godzinę (co odpowiada 133 g 100% alkoholu na 1 litr kontaktu na godzinę). Jak wynika z danych tablicy 1 optymalna temperatura kontaktu w procesie ketonizacji przy przyjętym obciążeniu wynosiła 410°C. Przy zastosowaniu kontaktu (Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + CaCO₃ + CuO) osiągnięto około 95% wag. wydajności teoretycznej przy takim samym stopniu przemiany alkoholu w aceton. Dobrą średnią wydajność powyżej 80% otrzymano w szerokim zakresie temperatur 390 — 460°C.

Przeciętny skład gazów wylotowych zbliżał się do teoretycznego, które według wyliczenia stechiometrycznego powinny zawierać 20% CO₂ i 80% H₂. Zawartość kwasu octowego malała ze wzrostem temperatury. Zawartość aldehydu była wyższa w niższych temperaturach, malała w temperaturze powyżej optymalnej.



Rys. 2. Wpływ temperatury na wydajność procesu ketonizacji

Po dłuższej pracy kontaktu, na którego powierzchni osadzały się niewielkie ilości węgla, proces zatrzymywał się na powstawaniu aldehydu, co obniżało procent przemiany alkoholu na aceton. Podniesienie temperatury o 5 — 10°C przywracało poprzedni procent przemiany i zmniejszało zawartość aldehydu w produkcie otrzymywanym.

Wpływ stężenia alkoholu

Przebieg procesu ketonizacji badano w warunkach zastosowania alkoholu 20%, 30%, 40% i 60% obj. przy różnym (tab. 2) i jednakowym obciążeniu (tab. 1 i 3) kontaktu alkoholem w zakresie temperatur 350 — 500°C. Wyniki przedstawiono na rys. 3 i w tablicach 2 i 3.

Stwierdzono, że przy użyciu 30% alkoholu daje się zauważyć jedynie niewielki spadek wydajności acetonu w porównaniu z wydajnościami osiągniętymi przy zastosowaniu 20-procentowego. W temperaturze optymalnej (około 420°C) wydajność wynosiła około 80% i odpowiadała w przybliżeniu stopniowi przereagowania alkoholu.

Tablica 2. Wpływ stężenia spirytusu w różnych temperaturach (przy różnych obciążeniach kontaktu)

Stężenie spirytusu % obj.	Obciążenie kontaktu w g 100 % alkoholu na litr kontaktu na godzinę	Temp. kont. w °C	Wydajn. prod. ciekłych w % teor.		Skład gazów poreakcyjnych w % obj.					Ilość gazów poreakc. w l.	Wydaj. acetonu w % teor. wylicz. z ilości gazów poreakc.
			aceton	kw. octowy	CO ₂	O ₂	C=C	CO	H ₂		
30	200 (840 ml alkoholu 30 %)	390	63,0	—	20,0	0,4	0,2	0,2	79,2	40	61,1
		410	74,1	0,050	20,6	0,4	0,2	0,4	78,4	51	78,0
		430	80,5	0,037	20,2	0,6	0,4	0,4	78,4	59	90,0
		450	76,0	0,036	18,2	0,4	0,6	0,1	80,2	65	99,5
		470	72,5	0,031	22,2	0,3	0,4	0,2	76,9	76	117,0
		490	55,2	0,031	23,1	0,5	0,7	1,0	73,7	93	143,0
40	266 (odpowiada 840 ml 40 % alkoholu)	390	44,5	0,096	21,0	0,4	0,4	0,6	77,4	40	46,5
		410	64,0	0,057	19,0	0,6	0,6	0,6	79,2	55	64,5
		430	71,5	0,045	19,3	0,6	0,4	0,2	79,5	70	81,5
		450	71,7	0,048	—	—	—	—	—	75	87,0
		470	71,1	0,040	20,2	0,4	1,0	1,2	77,2	85	98,5
		490	45,6	0,034	21,0	0,8	0,8	1,6	75,8	113	130,0
60	399 (odpowiada 840 ml 60 % alkoholu)	390	25,5	0,210	18,4	0,2	0,4	0,6	80,4	48	35,1
		410	45,5	0,086	20,0	0,4	0,6	0,4	78,6	66	48,5
		430	45,0	0,064	20,4	0,4	1,0	1,0	77,2	111	81,2
		450	47,5	0,058	20,0	0,4	0,6	0,6	78,4	131	96,0
		470	44,1	0,061	19,6	0,2	0,6	0,8	76,6	—	—
		490	41,7	0,055	20,8	0,6	1,0	0,4	77,2	138	100

Alkohol, który nie wszedł w reakcję, można odzyskać drogą destylacji. Nieduże obniżenie wydajności kompensował znaczny wynoszący około 50% wzrost wydolności aparatury. Zastosowanie alkoholu o wyższym stężeniu (40% i 60% obj.) powodowało już znaczne obniżenie się wydajności do około 50 — 70% teor. (w temp. około 430°).

Jednocześnie wzrastała znacznie ilość produktów gazowych, rosła różnica wydajności obliczanej z ilości gazów poreakcyjnych w stosunku do wydajności z miareczkowania, co wskazywało na nasilenie się reakcji rozkładu.

W produkcie ciekłym ukazały się również wyżej wrzące substancje oleiste. Ilość ich rosła ze wzrostem temperatury i była większa w przypadku użycia alkoholu o większym stężeniu. W temperaturze 460°C przy stosowaniu 60% alko-

holu ilość substancji oleistej wynosiła około 5% objętości wprowadzonego C₂H₅OH.

Wydajność acetonu w tych przypadkach odbiegała znacznie od stopnia przereagowania alkoholu.

Niewątpliwie w warunkach stosowania 40% i 60% alkoholu szybciej będzie zachodziło blokowanie kontaktu produktami rozkładu. Zastanawiający i ciekawy, lecz trudny narazie do wyjaśnienia jest fakt, że skład gazów poreakcyjnych przy stosowaniu różnych wyższych stężeń alkoholu i w zakresie temperatur 390 — 490° uległ w zasadzie tylko niewielkim zmianom.

Zawartość składników takich jak CH₄ i węglowodory nienasycone, których obecność mogłaby wskazywać na rozkład alkoholu lub acetonu, była niewielka.

Do zagadnienia tego powrócimy w dalszej pracy.

Wpływ gatunku użytego spirytusu.

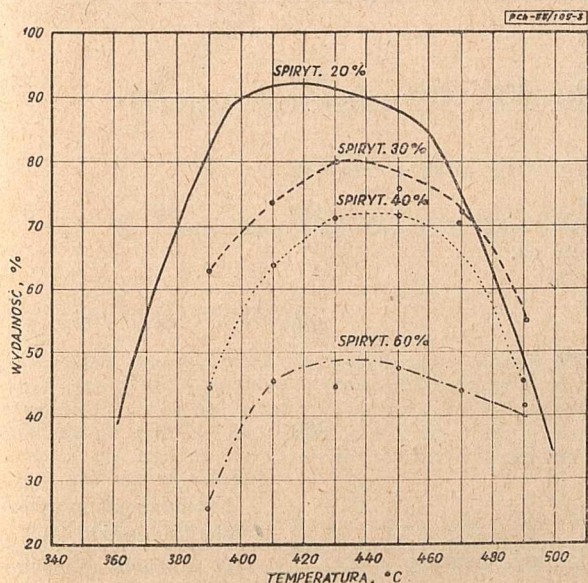
Obecność w spirytusie aldehydu i kwasu octowego nie wpływała szkodliwie na przebieg syntezy tak, że z powodzeniem stosowano poślednie gatunki spirytusu. Próby porównawcze wykonane z rektyfikatem I i III gat. oraz ze spirytusem siarczynowym, zawierającym niekiedy nieduże ilości związków siarkowych*) nie wykazały żadnej różnicy w przebiegu procesu. Nie było to dla nas niespodzianką, gdyż jak wiadomo kontakt (Fe₂O₃ + Cr₂O₃) do konwersji tlenku węgla nie jest wrażliwy na związki siarkowe. Wszystkie badania trwałości kontaktu przeprowadzono już przy użyciu spirytusu siarczynowego.

Wpływ sposobu regeneracji kontaktu

Wypróbowano porównawczo kilka sposobów regeneracji kontaktów zmieniając temperaturę, całkowity czas trwania regeneracji, oraz zmieniając czas regeneracji samym powietrzem i mieszaniną powietrza i pary wodnej.

Próby te wykazały, że kontakt opracowany nie wymaga prowadzenia regeneracji utleniającej w 500°C, jak inne kontakty do syntezy acetonu z alkoholu etylowego.

*) Wg normatywów C. Z. P. Spir. spirytus siarczynowy może zawierać do 0,012 g S/litr.



Rys. 3. Wpływ temperatury na wydajność przy użyciu alkoholu o różnej mocy (przy różnym obciążeniu kontaktu)

Tablica 3. Wpływ stężenia spirytusu w różnych temperaturach (przy jednakowych obciążeniach kontaktu)

Stężenie spirytusu % obj.	Obciążenie kontaktu w g 100 % alkoholu na litr kontaktu na godzinę	Temp. kont. w °C	Wydajn. prod. ciepłych w % teor.		Skład gazów poreakcyjnych						Ilość gazów poreakc. w l.	Wydaj. acetonu w % teor. wylicz. z ilości gazów poreakc.
			aceton	kw. octowy	CO ₂	O ₂	C-C	CO	H ₂	CH ₄		
40	140 (ca 430 ml 40% alkoholu)	370	60,6	0,170	20,4	0,4	1,2	0,4	73,0	6,0	110	71,3
		400	71,7	0,038	21,0	0,0	1,0	0,6	75,4	1,4	141	91,8
		430	57,2	0,024	20,4	0,0	2,4	1,2	74,4	1,6	144	93,9
		460	39,4	0,021	20,2	0,0	2,2	1,2	73,4	2,4	170	111,5
60	140 (ca 300 ml 60% alkoholu)	370	27,3	0,350	16,6	0,0	1,4	0,4	75,8	5,8	60	25,8
		400	59,1	0,063	19,0	0,0	1,4	1,4	74,6	3,6	184	79,3
		430	54,1	0,040	20,0	0,0	1,6	1,6	73,0	3,8	203	87,5
		460	31,7	0,032	20,0	0,0	4,0	2,0	72,0	2,0	220	95,1

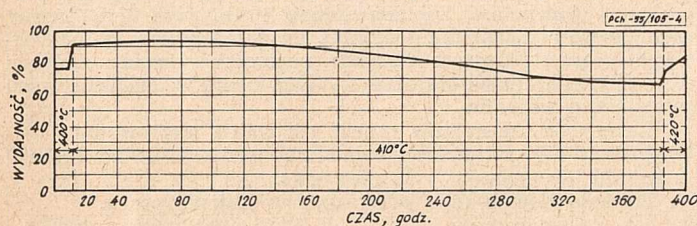
Regeneracja kontaktu ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CuO}$) może być prowadzona z powodzeniem w temperaturze normalnej pracy kontaktu. Stanowi to duże ułatwienie prowadzenia procesu w skali przemysłowej. Ustalono, że regenerację najkorzystniej jest prowadzić przepuszczając w temperaturach 400 — 420°C w ciągu 3 godz. mieszaninę powietrza z parą wodną i przez 1 godz. samo powietrze.

Ilość podawanej pary wodnej wynosiła 1,5 kg wody na litr kontaktu na godzinę. Ilość powietrza — 100 do 150 litrów na litr kontaktu na godzinę.

Trwałość aktywności kontaktu

Według danych z literatury kontakty w procesie syntezy acetonu regeneruje się co kilka lub kilkanaście godzin. Opracowany przez nas kontakt wykazał dużą trwałość aktywności. Cykl jego pracy od jednej regeneracji do drugiej wynosił ponad 400 godzin.

Zależność wydajności acetonu w procesie ketonizacji od czasu pracy kontaktu przedstawiono na rys. 4. Wydajność acetonu a zarazem procent przemiany, który w początkowym



Rys. 4. Trwałość aktywności kontaktu do syntezy acetonu z alkoholu etylowego

okresie wynosił 95% teor., po około 400 godz. obniżył się tylko do 65%. Przy podniesieniu jednakże temperatury z 410° do 420°C wydajność wzrastała ponownie do 78%. Spadek wydajności spowodowany obniżeniem aktywności kontaktu dawał się wyrównywać przez niewielkie podwyższenie temperatury kontaktu.

Wpływ rodzaju masy tlenków $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$

Badania porównawcze wyraźnie potwierdziły, że dużo większą aktywność posiadał kontakt przygotowany z masy wytrąconej amoniakiem niż sodą. Wydajność (a zarazem procent przemiany) na tym kontakcie w temperaturze 410° wynosiła 95% i dopiero po przeszło 400 godz. spadła do 65%.

W obecności kontaktu przygotowanego z masy sporządzonej według recepty IG Farben przez strącanie roztworem sody w pierwszych godzinach osiągnęto wydajność 85%, która po 16 godzinach spadała do 58%. Mała aktywność kontaktu przygotowanego przy użyciu masy otrzymanej według recepty IG przejawiała się również w tym, że kontakt wymagał stosowania wyższych temperatur około 480°C.

Wpływ rodzaju aktywatorów

Przeprowadzono badania porównawcze przy zastosowaniu kontaktów o różnych aktywatorach, jak CaCO_3 w postaci kredy strącanej lub szlamowanej, tlenek cynku, tlenek manganu oraz tlenek miedzi. Wyniki badań stwierdzające wpływ użytych aktywatorów podano w tablicy 4. Dla lepszego porównania kontaktów zestawiono wyniki ich działania w pierwszych 100 godzinach.

Stwierdzono, że zastąpienie kredy strącanej przez kredę szlamową nie wywiera widocznego wpływu na działanie kontaktu.

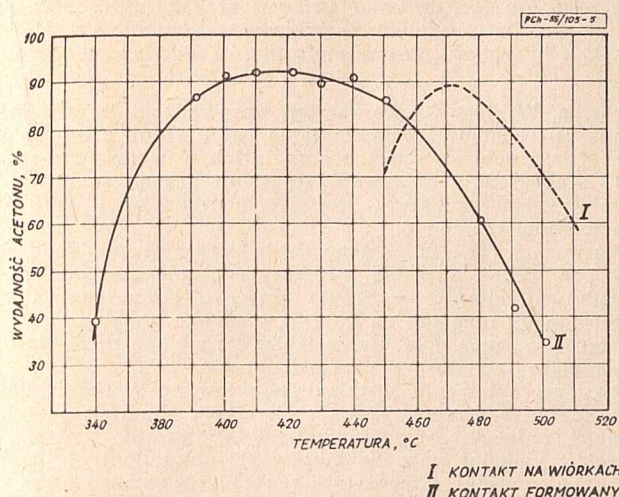
Kontakty zawierające tlenek cynku względnie tlenek manganu (F. O. Ch. chem. czyste) zamiast kredy pracują z taką samą dobrą wydajnością (około 90%) w temperaturach 400 — 410°C i wykazują dużą trwałość aktywności.

Stosowano dwa gatunki tlenku miedzi — chem. czysty pochodzenia radzieckiego i techniczny strącany przez nas z azotanem ługiem sodowym. W obu przypadkach nie stwierdzono różnicy w aktywności kontaktu. Wykonano również

Tablica 4. Wpływ rodzaju aktywatorów na pracę kontaktu

Skład kontaktu	Optymalna temperatura pracy kont. °C	Wydajność acetonu w % teor.	
		Na początku pracy kont.	po 100 godz
Fe_2O_3 Cr_2O_3 CaCO_3 — kreda strąc. CuO	410	95	92
Fe_2O_3 Cr_2O_3 ZnO ch. cz. CuO ch. cz.	410	90	82
Fe_2O_3 CuO ZnO ch. cz.	400	88	85
Fe_2O_2 Cr_2O_3 MgO ch. cz.	380	89	nie badano
Fe_2O_3 Cr_2O_3 CaCO_3 — kreda szlam. CuO techn.	410	Średnia wydajność w okresie 100 godzin 80 % (dane z badań w skali półtechnicznej w początkowej fazie rozruchu)	

badania kontaktu, w składzie którego pominięto dodatek tlenku miedzi. Próby nie wykazały większych różnic w działaniu



Rys. 5. Zależność wydajności od temperatury dla kontaktu formowanego i kontaktu osadzonego na wiórkach stalowych

kontaktu. Ostateczne badania trwałości powinny w przyszłości zdecydować o celowości dodawania tlenku miedzi.

Wpływ postaci kontaktu

Gdy badaną masę kontaktową ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CuO}$) osadzono na wiórkach żelaznych w ilości 68,5 g na 0,5 litra wiórków, stwierdzono, że aktywność obniżyła się znacznie. Kontakt pracował w temperaturze 470°C z wydajnością początkową 85%. Po 175 godzinach trzeba było przeprowadzić regenerację, która przywróciła aktywność kontaktu. Próby te wykazały wyraźnie, że przy ϕ 6 cm rury reaktora, w warunkach cieplnych badanego procesu, zagadnienie przewodnictwa cieplnego (kontaktu) od ścianek do kontaktu nie posiada zasadniczego znaczenia. Wyraźny natomiast jest wpływ zawartości masy kontaktowej w litrze przestrzeni reaktora na temperaturę optymalną procesu oraz na trwałość aktywności kontaktu.

Z porównania pracy kontaktu formowanego z kontaktem osadzonym na wiórkach przedstawionym na rys. 5 wyraźnie wynika, że kontakt formowany może pracować z dobrą wydajnością (około 80%) w znacznie szerszym zakresie temperatur (380 do 460°C) aniżeli kontakt na wiórkach (455 do 490°C).

Streszczenie i wnioski

Do syntezy acetonu z alkoholu etylowego opracowano nowy oryginalny kontakt o dużej aktywności i znacznej trwałości katalitycznej.

- Podano wyniki badania jego działania katalitycznego w szerokim zakresie parametrów, jak: wpływ przygotowania masy ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), rodzaju aktywatorów, temperatury procesu ketonizacji, trwałości aktywności, stężenia i gatunku alkoholu.
- Kontakt przygotowany składał się z masy służącej do wyrobu kontaktu do konwersji tlenku węgla oraz z dodatków: tlenku miedzi i węglanu wapnia. Najlepsze wyniki osiągnęto wprowadzając do kontaktu masę ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) przygotowaną z mieszaniny odpowiednich soli, strącając amoniakiem a nie sodą. Stwierdzono, że węglan wapnia z powodzeniem daje się zastąpić przez tlenek magnezu lub lepiej cynku.
- W temperaturze optymalnej $400 - 420^\circ$ wydajność acetonu i zarazem stopień przereagowania wynosiły około 95% teor. przy znacznym obciążeniu 850 ml 20% alkoholu (obj.) na 1 litr kontaktu na godzinę; dobre wydajności powyżej 80% osiągnęto w granicach $390 - 460^\circ\text{C}$.
- Stwierdzono, że trwałość aktywności kontaktu jest bardzo znaczna, co należy tłumaczyć zmniejszeniem się wydzielania węgla w procesie ketonizacji na powierzchni kontaktu w obecności Cr_2O_3 .
- Stwierdzono, że możliwe jest zastosowanie alkoholu o stężeniu 30% (obj.), co w rezultacie spowoduje niewielki spadek wydajności i stopnia przereagowania, które jednak kompensuje (około 50%) wzrost produkcyjności aparatury. Ze względu na szybsze w tym przypadku blokowanie kontaktu należy się liczyć z koniecznością częstszej regeneracji kontaktu.
- Zaobserwowano, że przy stosowaniu wyższych stężeń alkoholu, jak również szerszego zakresu temperatur ($390 - 490^\circ$) skład gazów poreakcyjnych ulega jedynie niewielkim zmianom. Fakt ten narazie trudny do wyjaśnienia stanowić będzie treść następnych badań.

Otrzymano 4.VI.54.

Literatura

- M. J. Kagan, W. S. Klimienko, *Ž. fiz. Chim.*, **6**, 246 (1932)
- St. Bąkowski, L. Stępniewski, *Przem. Chem.*, **20**, 145 (1936)
- T. J. Suen, A. S. Chia, *J. Chinese Chem. Soc.*, **8**, 131 (1941)
- H. Bergström, K. G. Trobeck, H. Tyden, *Tek. Tid.*, **72**, nr 32, 63 (1942)
- Bensabure Kato, Rycken Fuji, *Pat. Jap.* 175 232 (1947)
- Bensabure Kato, Rycken Fuji, *Pat. Jap.* 175 233 (1947)
- P. P. Jones, *Ind. Chemist*, **22**, 195 (1946)
- S. M. Berkman, J. C. Morelle, G. Engloff, *Catalysis Inorganic and Organic*, New York 1940
- W. W. Mazurek, *Ž. obszcz. Chim.*, **22**, 1324 (1952)
- J. Schmidt, *Das Kohlenoxyd*, Leipzig 1950
- K. Atwood, M. R. Arnald, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 424 (1953)

Nowy kontakt do syntezy acetonu z alkoholu etylowego

Wyniki w skali próbnej technicznej i organizacja rozruchu

E. Treszczanowicz, Al. Pilc, St. Grzelczyk, A. Szpyrkowicz, Z. Kohman i J. Sznajder

Instytut Chemii Ogólnej

66.097.3 : 661.727.4 : 547.262.09

Sprawdzono nowy kontakt pastylkowany, składający się z Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaCO_3 i CuO , do syntezy acetonu z alkoholu etylowego w skali próbnej technicznej i otrzymano potwierdzenie następujących wyników laboratoryjnych: (a) optymalna temperatura pracy kontaktu wynosi $380 - 420^\circ$, (b) obciążenie kontaktu — 750 ml 20% (obj.) alkoholu etylowego na litr kontaktu na godzinę, (c) okres pracy od jednej regeneracji do drugiej — około 500 godzin, (d) średnie przereagowanie alkoholu do acetonu — 75 — 85% wag. Omówiono sposób organizacji rozruchu instalacji przeprowadzony przy współpracy czterech instytucji.

Проверен в техническом опытном масштабе новый таблетированный катализатор, состоящий из Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaCO_3 и CuO . Подтверждены результаты, полученные в лаборатории: а) оптимальная температура работы катализатора: $380 - 420^\circ\text{C}$, б) нагрузка катализатора 20-процентным спиртом — 750 мл на 1 л катализатора в час, в) цикл работы катализатора между двумя регенерациями — 500 часов, г) среднее количество прореагировавшего в ацетон спирта: 75—85 процентов по весу. Представлен способ организации пуска в ход установки, проведенный при сотрудничестве четырех учреждений.

A new catalyst in tablets consisting of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaCO_3 and CuO for the synthesis of acetone from ethanol has been examined on an experimental industrial scale. The following data obtained in laboratory experiments have been confirmed: (a) the optimum temperature of process lies between 380 and 420°C, (b) the feed rate of catalyst is 750 ml of ethanol (20% by volume) per 1 litre of catalyst per 1 hour, (c) the time interval between two regenerations of catalysis is 500 hours, (d) the average conversion of ethanol to acetone is 75 — 85% by weight. The organisation of starting production has been discussed.

Wstęp

Przy współpracy czterech instytucji zaprojektowano, zmontowano i przeprowadzono rozruch instalacji próbnej technicznej acetonu z alkoholu na nowym, tanim i sprawnym kontakcie: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CuO}$. Kontakt powyższy wykazał w warunkach technicznych te same zalety, które zostały stwierdzone w badaniach przeprowadzonych w IChO w skali około 2000 razy mniejszej.¹⁾

Nowy kontakt IChO w porównaniu ze znanymi kontaktami, opracowanymi uprzednio do powyższej syntezy w kraju i za granicą oraz ogłoszonymi w literaturze fachowej, odznacza się: niższą optymalną temperaturą reakcji, dłuższym okresem pracy od regeneracji, możliwością znacznie większego obciążenia.

Brak instalacji podobnego typu w kraju, ominięcie badań w skali półtechnicznej i bezpośredni udział w realizacji produkcji kilku instytucji wymagały dobrej organizacji, śmiałych rozwiązań konstrukcyjnych, dużego wkładu pracy oraz wykazania dużej inicjatywy przy pokonywaniu trudności. Z tego też względu w artykule niniejszym przy omawianiu materiałów oryginalnych zwróciliśmy uwagę na doświadczenia natury organizacyjnej.

Personel naukowo-techniczny zainteresowanych instytucji rozwiązywał pomyślnie problemy organizacyjne i technologiczne przechodząc przez okres montażu i rozruchu bez awarii i wypadków. Zdobyte doświadczenie posłużyło do złożenia szeregu wniosków racjonalizatorskich, których część zrealizowano podczas rozruchu.

Opłacalność metody

Na opłacalność procesu syntezy acetonu z alkoholu etylowego i ekonomiczne jej uzasadnienie, w szczególności w państwach nie rozporządzających dostateczną bazą taniego alkoholu izopropylowego, wskazują fakty uruchomienia w ostatnich latach wojny szeregu instalacji tego rodzaju w następujących krajach: Niemcy (Westfalia)²⁾, Belgia (Liège)^{3, 4)}, Anglia⁵⁾, Japonia⁶⁾, Węgry (Budapeszt)⁷⁾.

Już w latach powojennych (1952 r.) w Szwecji⁸⁾ uruchomiona została podobna instalacja oparta na przerobie spirytusu siarczynowego, otrzymywanego przy produkcji celulozy.

Obecnie zarysowują się również możliwości użycia do syntezy acetonu tańszego alkoholu etylowego otrzymywanego: przez fermentację produktów hydrolizy drewna, syntetycznie z etylenu gazów koksowniczych względnie krakowania lub przy produkcji syntyny wobec kontaktu żelazowego.

Na rentowność powyższej metody będzie miało wpływ nie tylko zastosowanie alkoholu etylowego pochodzącego z tańszych źródeł lecz również opracowanie nowych, tanich, sprawnych i selektywnych kontaktów, które przy długim okresie pracy zapewniłyby wysoką wydajność acetonu. Dalsze perspektywy rozwojowe tej metody tkwią w możliwościach: a) wykorzystania gazów odlotowych, bogatych w wodór, do celów opałowych względnie procesów uwodorniania, b) zmniejszenie zużycia energii cieplnej przez lepszą gospodarkę ciepłą, c) lepszego wyodrębniania acetonu i odzyskiwania alkoholu, który nie przereagował z rozcieńczonymi roztworami wodnymi, d) ulepszenia aparatury, e) automatyzacji instalacji, f) zwiększenia bezpieczeństwa pracy.

Niektóre z wymienionych zagadnień zostały już rozwiązane i są w stadium realizacji w postaci wniosków racjonalizatorskich wprowadzanych w życie przez brygady robotniczo-inżynierskie.

Opisane przez nas próby prowadzone były przy zastosowaniu spirytusu czystego (rektyfikat I gatunku). Spowodowane to było chwilowymi trudnościami zaopatrzenia się w spirytus siarczynowy.

W związku z rozwojem naszego przemysłu papierniczego można liczyć na znaczne zwiększenie ilości spirytusu siarczynowego w najbliższych latach.

projektowanie

Projekt instalacji wykonany został przez Biuro Projektów przy Zakładach Chemicznych „Oświęcim” w oparciu o założenia projektowe i sprawozdania z prac badawczych opracowanych w IChO oraz konsultacje z IChO , IChO , S. i Zakł. Chem.

Oświęcim. W stosunku do założeń wprowadzono pewne zmiany jak np.: zastąpiono wykraplanie par acetonu z gazów reakcyjnych solanką przez absorpcję ich w wodzie i zastosowano bezpośrednie ogrzewanie reaktora gazami spalinowymi z wyłączeniem eutektu stopionych azotanów i azotynów jako medium cieplnego.

Pierwsza z tych zmian umożliwiła przyspieszenie realizacji produkcji, druga znacznie zwiększyła bezpieczeństwo pracy. Początkowe trudności uzyskania właściwej temperatury i prawidłowego jej rozkładu na kontakcie szybko usunięto w okresie rozruchu przez polepszenie izolacji i zmianę przeciwwądu na współprąd substratów i gazów ogrzewczych.

Przy projektowaniu instalacji adaptowano szereg istniejących aparatów. Sprawę regeneracji ciepła stanowiącą ważny warunek opłacalności metody (endotermiczność reakcji, ca 25-krotny nadmiar pary wodnej w stosunku do teoretycznie potrzebnej, wysoka temperatura reakcji) rozwiązano przez zastosowanie dwóch wymienników ciepła. W pierwszym z nich substraty reakcji podgrzewały się ciepłem produktów reakcji, a w drugim — ciepłem gazów spalinowych odprowadzonych do komina. Ekonomiczne spalanie metanu i dobrą regulację temperatury oraz wymianę ciepłą w reaktorze uzyskano przez spalanie metanu w wysokiej temperaturze przy małym nadmiarze powietrza i szybką cyrkulację gazów spalinowych przez płaszcz reaktora. Wydzielanie acetonu i alkoholu, który nie przereagował z kondensatami i cieczymi absorpcyjnymi, rozwiązano na drodze rektyfikacji w dwóch stadiach: na pierwszej kolumnie zateżano roztwór do ca 50% acetonu łącznie z alkoholem, a na następnej wydzielano czysty aceton i regenerowano alkohol.

Montaż instalacji

Inwestorem instalacji był Instytut Syntezy Chemicznej Oddział w Oświęcimiu. Nadzór ogólny nad inwestycją spoczywał w rękach zast. dyr. prof. Z. Sokalskiego, a bezpośrednim kierownikiem inwestycji i montażu był mgr inż. T. Makowiecki.

Przeprowadzenie powyższej inwestycji w stosunkowo krótkim czasie wymagało od zespołu pracowników Instytutu Syntezy Chemicznej b. dużego nakładu pracy. W wykonawstwie aparatury i montażu dużą pomoc okazały Zakłady Chemiczne Oświęcim.

Organizacja rozruchu

Współpracę przy rozruchu IChO , Inst. Synt. Chem., Zakł. Chem. Oświęcim i Biura Projektowego unormowano umową określającą zakres obowiązków, kompetencji i odpowiedzialności. Kierownictwo naukowo-technologiczne z odpowiedzialnością za należyte opanowanie procesu i pracy aparatów, za właściwy nadzór i instruktaż do czasu opanowania technologii procesów oraz za aktualizację instrukcji objął Instytut Chemii Ogólnej, w osobach autorów powyższego artykułu z zast. dyr. mgr E. Treszczanowiczem na czele.

Kierownictwo administracyjno-techniczne, nadzór nad aparaturą kontrolną, szkolenie personelu ruchowego w zakresie opanowanych procesów i pomoc w zakresie zaopatrzeniowym objęły Zakłady Chemiczne Oświęcim z inż. K. Pędowskim jako kierownikiem. Instytut Syntezy Chemicznej jako gospodarz inwestycji objął kierownictwo prac adaptacyjnych, wynikłych z doświadczeń okresu rozruchu, prace związane z zakończeniem inwestycji, organizację i prowadzenie kontroli ruchu, zaopatrzenie w surowce oraz współdziałanie z pozostałymi instytucjami w zakresie opracowania wstępnych instrukcji, nadzorowania aparatury, przebiegu procesów itp. Dyrektor Instytutu Syntezy Chemicznej prof. dr Z. Sokalski odpowiedzialny za zakres prac tego Instytutu współdziałał jednocześnie bezpośrednio z odpowiedzialnym kierownictwem rozruchu naukowo-technologicznego IChO . W zakresie pozostałych prac wyróżnili się: inż. Sikora, inż. Makowiecki i Ob. Al. Markiewicz (inwestycje i adaptacje), inż. Z. Szymańska (organizacja i prowadzenie kontroli) oraz technik Miłoś i technik Szydlik (grupa technologiczna Inst. Synt. Chem.). Wreszcie Biuro Projektów przy Zakł. Chem. Oświęcim zobowiązane zostało do prowadzenia nadzoru autorskiego nad aparaturą i szybkiego przekonstruowania aparatów lub ich adaptacji

w razie stwierdzenia konieczności zmian. Proces ten zobowiązały się przeprowadzić Zakłady Chem. Oświećmy we własnym zakresie, gdyż montaż instalacji rektyfikacyjnej, która między innymi miała również służyć do wydzielania czystego acetonu z surowego produktu, nie został dokończony.

Niezależnie od podziału kompetencji i odpowiedzialności, przewidzianych powyższą umową, wszystkie zainteresowane instytucje zobowiązały się do służenia sobie nawzajem pomocą i nie krępowania inicjatywy pokonywania trudności rozruchowych.

Rozruch podzielony został na rozruch mechaniczny, dynamiczny-bezsurowcowy i surowcowy, a to ze względu na bardziej ekonomiczne i bezpieczne jego prowadzenie.

Pierwszy okres miał na celu wykrycie nieszczelności wadliwego funkcjonowania poszczególnych aparatów z napędem mechanicznym, niedokładności montażu, niedokładności wskazań przyrządów pomiarowych, oraz różnych braków utrudniających obsługę lub ważnych ze względu na bezpieczeństwo pracy itp.

Drugi okres miał polegać na opanowaniu procesów cieplnych i utrzymaniu właściwych temperatur przez normalne ogrzewanie aparatury gazami spalinowymi i użycie zamiast substratów reakcji czystej pary wodnej i wody. W okresie tym należało wykryć dalsze niedokładności lub błędy projektowe, montażowe i technologiczne, przeprowadzić pierwszą aktualizację instrukcji i przeprowadzić w dość szerokim zakresie instruktaż personelu ruchowego.

Wreszcie trzeci okres „rozruchu surowcowego” miał za zadanie opanowanie właściwej technologii procesów, ich kontroli, końcową aktualizację instrukcji, doszkolenie personelu ruchowego, uzyskanie zamierzonych wskaźników technicznych produkcji itp. Inicjatorami powyższej organizacji rozruchu byli pracownicy IChO.

Pierwotny projekt został przyjęty i zrealizowany po wprowadzeniu pewnych uzupełnień, przy czym należy zaakcentować jego mobilizujący wpływ na poszczególnych pracowników naukowo-technicznych i zainteresowane instytucje. Rozruch przeprowadzono pomyślnie i bez wypadków, przy czym personel naukowo-techniczny wszystkich instytucji brał solidarny udział w pokonywaniu trudności rozruchowych.

Wyniki rozruchu

K o n t a k t

Skład kontaktu, który użyto w instalacji próbnej technicznej i sposób jego przygotowania ustalono na podstawie badań laboratoryjnych i ćwierćtechnicznych przeprowadzonych w Instytucie Chemii Ogólnej, które opublikowane zostały w poprzedniej naszej pracy ogłoszonej w „Przemyśle Chemicznym” (1). Oryginalny ten kontakt składał się z mieszaniny $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, stosowanej do konwersji CO na CO_2 oraz ze składników aktywnych CaCO_3 i CuO .

Zastosowanie jako składnika kontaktu mieszaniny $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, która produkowana jest przez wytwórnię katalizatorów w jednym z naszych zakładów do procesu konwersji tlenku węgla, pozwoliło uniknąć konieczności budowy specjalnych urządzeń do przygotowania katalizatora. Zakłady te przygotowywały według naszych wskazówek masę kontaktową i również uformowały pastylki kontaktowe o wymiarze ϕ 8 mm i wysokości 6 — 8 mm.

Sposób prowadzenia procesu

Pary alkoholu etylowego zmieszane z parą wodną w stosunku odpowiadającym spirytusowi o mocy 20% obj. były kierowane do reaktora poprzez wymiennik ciepła niskich temperatur oraz wymiennik ciepła wysokich temperatur. Reaktor składał się z kilkudziesięciu rur długości 3 m o ϕ 80 mm wypełnionych kontaktem i umieszczonych w komorze grzejnej. Rury te ogrzewane były gazami spalinowymi, cyrkulowanymi z pomocą dmuchawy.

Stosowanie odpowiednio dużego obiegu gazów ogrzewanych we współprądzie z substratami reakcji pozwalało na utrzymanie w całej długości rur zbliżonej temperatury.

Gazowe produkty reakcji opuszczające reaktor, schłodzone w wymiennikach ciepła, wprowadzono do kondensatora. Wykraplający się kondensat stanowił tzw. „aceton surowy” o zawartości około 6% acetonu w roztworze wodnym. Gazy produkcyjne, składające się z około 20% CO_2 i 80% H_2 , kierowano do skrubera do wyłapania resztek acetonu. Skrubier zraszany był wodą obiegową, w której stężenie acetonu utrzymywano na poziomie około 4 — 5% wagowych.

Surowy aceton poddawano wstępnej destylacji na kolumnie 16 półkowej, gdzie oddzielano aceton wraz ze spirytusem (w postaci roztworu 50%) od głównej masy wody. Następnie otrzymany produkt frakcjonowano w instalacji destylacyjnej 50 półkowej dla wyodrębnienia acetonu około 99-procentowego, aldehydu powstałego w niedużej ilości i alkoholu, który nie wszedł w reakcję. Rozruch surowcowy instalacji rozpoczęto na kontakcie z wiórków stalowych pokrytych rdzą, na które dodawane były pozostałe składniki: octan wapnia, octan miedzi i chromian potasu.

Okres ten wykazał, że tak spreparowany kontakt wymagał wyższej temperatury i miał krótszy cykl pracy w porównaniu z kontaktem czteroskładnikowym pastylkowym.

Z związku z powyższym wykorzystano pierwszą przerwę w rozruchu, spowodowaną koniecznością poprawienia zauważonych usterek instalacji, dla równoczesnej wymiany kontaktu na pastylkowy.

Proces ketonizacji przeprowadzono zasadniczo w warunkach ustalonych w toku prac laboratoryjnych i ćwierćtechnicznych.

Niemniej jednak w czasie rozruchu instalacji jeszcze raz orientacyjnie skontrolowano wpływ temperatury kontaktu, biorąc pod uwagę ilości wydzielonych w procesie ketonizacji gazów oraz wpływ obciążenia kontaktu substratami.

W y n i k i

Rozkład temperatur dla optymalnych warunków procesu ketonizacji na całej długości rur kontaktowych zawarty był w granicach 380 — 420°C, a więc o około 100° niższych od optymalnej temperatury innych znanych kontaktów.

Obciążenie kontaktu doprowadzono do 750 ml alkoholu 20% (obj.) na 1 litr kontaktu i godzinę zamiast 200 ml na znanych kontaktach. Proces ketonizacji prowadzono bez regeneracji kontaktu w wymienionych wyżej warunkach w ciągu ponad 500 godzin. Nie korzystano przy tym celowo z możliwości zwiększenia stopnia przereagowania przez stopniowe podnoszenie temperatury katalizatora.

Badania przeprowadzone w ten sposób miały na celu m. in. skontrolowanie szybkości blokowania kontaktu węglem

Tablica

Czas pracy kontaktu w godz.	Temperatura kontaktu °C		Zawartość acetonu w % wag		Stopień przereagowania alkoholu w % wag obliczony na podstawie miareczkowego oznaczenia acetonu w produktach ciekłych reakcji	Stopień przereagowania alkoholu w % wyd. teoret. obliczony na podstawie ilości gazów poreakcyjnych**)	Wskaźnik zużycia alkoholu w kg na 1 kg acetonu*)
	minimalna	maksymalna	w kondensacie	w cieczy ze skrubera			
1	2	3	4	5	6	7	8
0 — 100	342	384	5,3—5,6	4,2—4,5	65 — 75	93,8	2,7—2,2
100 — 200	327	395	5,6—6,0	5,0—5,3	75 — 85	103,2	2,3—2,1
200 — 300	340	403	5,9—6,2	3,5—3,7	77 — 85	97,0	2,2—2,1
300 — 400	340	420	4,8—4,9	4,3—5,0	57 — 60	73	2,9—2,8
400 — 500	370	415	5,5—5,8	3,8—4,3	67 — 70	78	2,6—2,5

*) Bez uwzględnienia regeneracji alkoholu który przeszedł do surowego produktu.

**) Liczby podane w rubryce 7 przedstawiają dane orientacyjne.

wydzielającym się w procesie kontaktowym w możliwie jednakowej temperaturze.

W czasie prowadzenia procesu temperatura kontaktu ulegała jednakże niejednokrotnie odchyleniom (patrz tablica). Miały również miejsca zaburzenia w dostawie pary, gazu ogrzewczego.

Z tego względu średnie wyniki dla stopnia przereagowania alkoholu uległy zaniżeniu. Dla właściwego odzwierciedlenia przebiegu procesu podano w poniższej tablicy średnie dane z dłuższych okresów pracy kontaktu.

Jak widać na podstawie tych danych, średnie stopnie przereagowania spirytusu wynosiły 65 — 85% wag., co należy uważać za wynik dobry. Spadek aktywności kontaktu na przestrzeni 500 godzin następował w jednakowej temperaturze bardzo wolno.

Przez regenerację, polegającą na wypalaniu węgla w kontakcie za pomocą pary wodnej i powietrza w temp. 420°, aktywność kontaktu powracała do pierwotnego stanu.

W okresach krótszych kilkunastogodzinnych stopień przereagowania często przekracza 90% przy wskaźniku zużycia spirytusu, który wynosił (bez uwzględnienia jego regeneracji z surowego acetonu) 1,8 — 1,9 kg/kg acetonu.

Podane w tablicy wskaźniki zużycia spirytusu nie uwzględniają ilości spirytusu, który nie przereagował, ale przeszedł do kondensatu i może być zawrócony do procesu ketonizacji.

Uwzględnienie tego nieprzereagowanego spirytusu zmienia te wskaźniki w sposób korzystny.

Ilość gazów poreakcyjnych dobrze i szybko orientowała o przebiegu procesu ketonizacji. Ilość ta mniejsza od teoretycznej wskazywała, że średnia temperatura kontaktu jest niższa od optymalnej, a ilość gazów większa — świadczyła o zbyt wysokiej temperaturze i konieczności jej obniżenia. Przeciętny skład gazów poreakcyjnych był zbliżony do następującego:

H ₂	— 77 % obj.
CO ₂	— 19 % „
O ₂	— 0,2% „
C ₂ H _{2n}	— 1,4% „
CO	— 0,4% „
CH ₄	— 2,0% „

Synteza etyloamin z aldehydu octowego, wodoru i amoniaku w obecności nowego kontaktu dehydratacyjno-uwodorniającego

E. Treszczanowicz, I. Jaworska, W. Kaźmierowicz *)

Instytut Chemii Ogólnej

66.097.3 : 547.233 — 212.07

Przeprowadzono porównawcze badania syntezy etyloamin w skali ćwierćtechnicznej na dwóch różnych kontaktach. Kontakt Ni/Cr₂O₃ na pumeksie posiadał silne własności uwodorniające obok słabych dehydratacyjnych, a kontakt Ni/Al₂O₃ charakteryzowały silne własności uwodorniające i dehydratacyjne. W obecności kontaktu Ni/Al₂O₃ otrzymywano w tych samych warunkach znacznie większą zawartość dwuetyloaminy w produkcie surowym niż przy stosowaniu kontaktu Ni/Cr₂O₃ na pumeksie. Tłumaczy się to innym mechanizmem tej samej reakcji, przebiegającej odmiennie na każdym z tych kontaktów.

Проведены сравнительные опыты в четверть производственном масштабе по синтезу этиламинов на двух разных катализаторах. Один из них — Ni/Cr₂O₃ на пемзе отличался сильными гидрирующими и слабыми дегидратирующими свойствами, а другой Ni/Al₂O₃ — сильными гидрирующими и дегидратирующими свойствами. В случае применения катализатора Ni/Al₂O₃ получался сырой продукт, содержащий значительно большее количество диэтиламина чем сырой продукт, получаемый при соблюдении тех же условий, но в случае применения катализатора Ni/Cr₂O₃ на пемзе. Это объясняется различным механизмом реакции, которая протекает неодинаковым образом на каждом из этих катализаторов.

Comparative investigation of ethylamines synthesis on a pilot plant scale applying two different catalysts has been carried out. Catalyst Ni/Cr₂O₃ on pumice showed strong hydrogenating and slight dehydrating properties, Ni/Al₂O₃ catalyst has been characterized by strong hydrogenating and dehydrating properties. In presence of Ni/Al₂O₃ catalyst the content of diethylamine in raw product was much higher than by using in the same conditions Ni/Cr₂O₃ on pumice. This fact is explained by a different mechanism of reaction on each of these catalysts.

Badania te prowadzone były przez pracowników IChO na terenie Zakładów Azotowych im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie.

Głównym zadaniem było sprawdzenie wyników badań przeprowadzonych uprzednio w skali laboratoryjnej nad zachowaniem się kontaktu Ni/Cr₂O₃ na pumeksie przygotowanego według recepty niemieckiej i kontaktu nowego Ni/Al₂O₃. Kontakt nowy posiadał obok własności uwodorniających silne własności dehydratacyjne uwarunkowane obecnością Al₂O₃.

*) W pracy poza tym brali udział: inż. J. Wesołowski, inż. M. Zowall, inż. H. Czyżewska, St. Domosiłowski, B. Szymańska, R. Boettcher oraz zespół pracowników Zakładów Azotowych im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie.

Zawartość kwasu octowego w acetonie surowym wahała się w granicach 0,014 — 0,02% wag., a zawartość aldehydu octowego utrzymywała się poniżej 1% wag. w przeliczeniu na aceton.

Jak wynika z analizy ciekłych produktów reakcji i analizy gazów poreakcyjnych, proces ketonizacji zachodzi czysto bez powstawania znaczniejszych ilości produktów rozkładu.

Alkohol, który nie przereagował, daje się łatwo wydzielić z produktów ciekłych reakcji na drodze rektyfikacji i zwraca do procesu.

Wnioski

1) Sprawdzono nowy kontakt pastylkowy, składający się z Fe₂O₃, Cr₂O₃, CaCO₃ i CuO, do syntezy acetonu z alkoholu etylowego w skali próbnej technicznej i otrzymano potwierdzenie wyników laboratoryjnych:

- a) optimum temperatury kontaktu 380 — 420°C,
- b) obciążenie kontaktu 750 ml spirytusu etylowego 20% (obj.) na litr kontaktu i godzinę,
- c) okres pracy od jednej regeneracji do drugiej około 500 godzin,
- d) średnie przereagowanie alkoholu na aceton 75 — 85% wag.

2) Organizacja rozruchu instalacji próbnej technicznej w zakresie współpracy kilku instytucji i sposób przeprowadzenia rozruchu przyjęte przez nas okazały się słuszne.

Otrzymano 4.VI.54

L i t e r a t u r a

- 1) S. Grzelczyk, I. Jaworska, Z. Kohman, J. Szajder, E. Treszczanowicz Przem. Chem., XI(34) (1955)
- 2) C. I. O. S. Nr 312
- 3) C. I. O. S. File Nr V — 30
- 4) C. I. O. S. Item Nr 22 File Nr H 11
- 5) P. P. Janes, Industr. Chemist., XXII, 195 (1946)
- 6) B. I. O. S. J. A. P. (PR) 922
- 7) Sprawozdanie nieopublikowane (ZPA Kędzierzyn)
- 8) Chem. Ind. 4, 278 (1952)

używa się jeszcze jako katalizatora kopolimeryzacji butadienu i akrylonitrylu w procesie otrzymywania perbutanu, jak też stosuje się w produkcji przyspieszaczy do gumy (przyspieszczak K⁴³) i środków grzybobójczych.

Jednoetyloamina jest używana do syntez dla wprowadzania grupy (C₂H₅)N < do związków stosowanych jako stabilizatory w produkcji barwników rapidogenowych jak np. kwasu 5-sulfo-N-etyloantranilowego.

Poza tym stosuje się ją do otrzymywania dwuazoetanu, który używa się do etoksyłowania — syntezy etoksy-pochodnych w produkcji niektórych barwników.

Jednoetyloamina jest poza tym półproduktem przy otrzymywaniu barwników, plastifikatorów typu sulfamidowych oraz służy do produkcji niektórych etanoloamin.

Znajduje wreszcie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym do syntezy etylomocznika.

Trójetyloamina stosowana jest jako rozpuszczalnik w technologii środków chwastobójczych, do produkcji środków zabezpieczających materiały celulozowe i wełniane przed ogniem.

Używa się ją do sporządzania specjalnie czystych soli penicyliny oraz jako katalizatora przy produkcji trójchloroetyleny z czterochloroetanu.

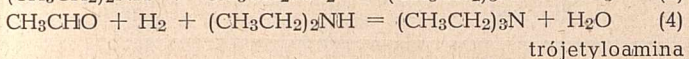
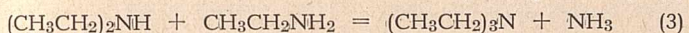
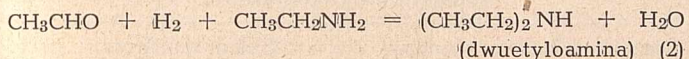
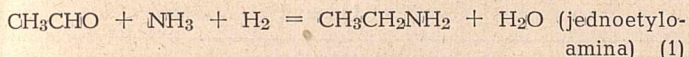
Trójetyloamina może służyć jako środek zabezpieczający od rdzy dla części wewnętrznych silnika spalinowego oraz jako stabilizator przy destylacji chlorowanych węglowodorów.

Ostatnio trójetyloamina znalazła zastosowanie przy produkcji proszków do spawania glinu.

Poważne ilości etyloamin stosuje się w USA w produkcji środków grzybobójczych, środków do zapraw zbożowych, używanych do walki ze szkodnikami zboża, głównie z wołkiem zbożowym.¹⁾

Jak z powyższego wynika znaczenie etyloamin dla gospodarki narodowej jest różnorodne i bardzo poważne.

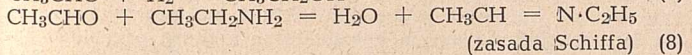
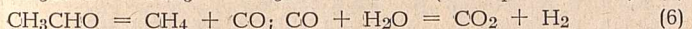
Powstawanie etyloamin z aldehydu octowego, amoniaku i wodoru można ująć w następujących ogólnych równaniach:



trójetyloamina

W zmienionych warunkach procesu, na skutek spadku aktywności kontaktu lub zmiany charakteru działania kontaktu, mogą powstawać obok etyloamin również produkty uboczne lub produkty reakcji następujących jak np. aldehydoamoniak, alkohol etylowy, zasady Schiffa, metan i tlenek węgla.

Powstają one w myśl następujących równań:



Celem badań prowadzonych nad syntezą etyloamin w aparaturze ćwierćtechnicznej było:

- Porównanie w warunkach ruchowych własności katalitycznych dwóch kontaktów, z których jeden Ni/Cr₂O₃/pumeks posiadał silne własności uwodorniające obok słabych dehydratacyjnych, a drugi Ni/Al₂O₃ charakteryzował się silnymi własnościami uwodorniającymi i dehydratacyjnymi. Przy tym skład produktów otrzymywanych kontrolowano w oparciu o nowsze metody analityczne.
- Przygotowanie odpowiedniej ilości surowych amin dla przeprowadzenia prób destylacji ciągłej, czego nie można było wykonać w skali laboratoryjnej.
- Zbadanie odporności tworzyw stosowanych do budowy aparatury na działanie wodoru, aldehydu, amoniaku i amin.

Organizacja póltechniki przez długi okres szwankowała, gdyż nie było zapewnionych warunków współpracy Instytutu z zainteresowanymi centralnymi zarządami oraz zakładem, w którym produkcja w przyszłości miała być zlokalizowana.

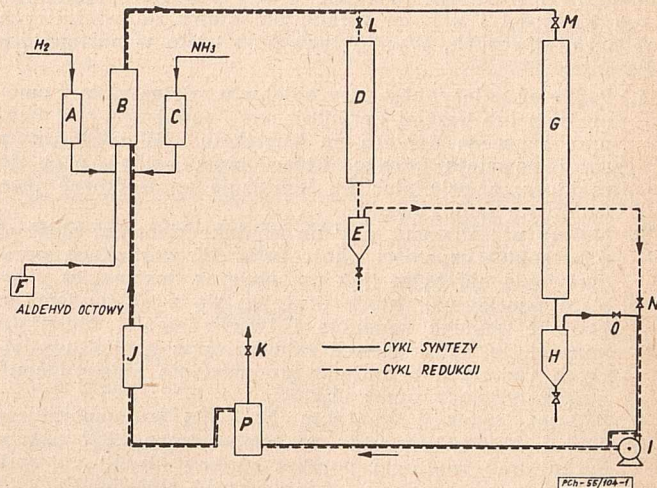
Dopiero interwencja Departamentu Techniki MPCChem postawiła współpracę na właściwych podstawach, dzięki czemu badania można było szybko zakończyć.

Główne trudności w pracy wynikały z tego, że badania prowadzono na obcym terenie w warunkach braku w tym okresie dostatecznego zainteresowania zakładu oraz umowy regulującej współpracę z nim Instytutu.

Warunki techniczne instalacji.

Jak wspomniano, aparatura miała przede wszystkim cele badawcze.

Zbudowana systemem gospodarczym nieduża aparatura ćwierćtechniczna z konieczności musiała mieć niektóre fragmenty rozwiązane w sposób prosty ale nienajlepszy. Np. aldehyd ze względu na brak małej dostatecznie szczelnej pompki dozowano w postaci par poprzez wentyl regulacyjny, ogrzewając zawartość miernika i zarazem odparownika do temperatury 40°C.



Rys. 1

- cykl syntezy
- - - - - cykl redukcji
- A — Przewężacz do wodoru
- B — Reaktor
- C — Przewężacz do amoniaku
- D — Chłodnica do redukcji
- E — Odbieralnik na wodę redukcijną
- F — Odparownik aldehydu octowego
- G — Chłodnica solankowa do syntezy
- H — Odbieralnik na aminy
- I — Pompa cyrkulacyjna
- J — Przewężacz do gazów obiegowych
- K — Odpowietrzenie aparatury
- L — Kran otwierający obieg redukcji
- M — Kran otwierający obieg syntezy
- N — Kran zamykający obieg redukcji
- O — Kran zamykający obieg syntezy
- P — Zbiornik buforowy

Przyjęty sposób dozowania miał tę złą stronę, że istniała przy tym możliwość tworzenia się paraldehydu (szczególnie w zbyt wysokiej temperaturze łaźni odparownika).

Przedostawianie się na kontakt paraldehydu wraz z aldehydem blokowało, jak zauważono, powierzchnię i zmniejszało aktywność kontaktu. Aby do tego nie dopuścić, prowadzono częstą kontrolę zawartości odparownika, usuwano okresowo nagromadzony w nim paraldehyd oraz doprowadzano świeży aldehyd. W czasie prac rozruchowych usunięto szereg drobnych lecz przykrych błędów konstrukcyjnych instalacji.

Wszystkie te i niżej wymienione usterki wyłaniające się w czasie pracy sprawiały wiele kłopotów i przedłużały rozruch.

Część doświadczalna

Opis aparatury

Badania prowadzono w aparaturze przedstawionej na rys. 1. Aparatura składała się z 2 obiegów: z obiegu małego stosowanego podczas redukcji katalizatora i z obiegu dużego używanego podczas syntezy. Obieg mały składał się z reaktora (B) i systemu chłodniczego (DE.). Obieg duży służył do syntezy i składał się z reaktora (B), układu chłodniczego (G), odbieralnika (H).

Główną częścią instalacji był reaktor zawierający 5 l kontaktu. Ze względu na egzotermiczny charakter procesu kon-

takt znajdował się w spłaszczonej żelaznej rurze jednostkowej chłodzonej cyrkulującym olejem mineralnym. Rura była zatopiona w bloku aluminiowym. Wysokość reaktora 1000 mm, szerokość 350 mm $\times$ 35 mm, przekrój bowiem reaktora posiadał kształt spłaszczonej elipsy.

W dużym obiegu gazów do wykraplania produktów ciekłych syntezy stosowano jedną chłodnicę wodną oraz drugą solankową. Chłodnice o budowie rurkowej wykonane były z żelaza. 3 żelazne przegrzewacze (wodoru, amoniaku i gazów cyrkulujących) ogrzewane były elektrycznie.

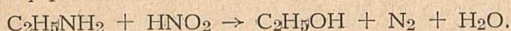
Przepływy gazów: wodoru, amoniaku, gazów cyrkulujących oraz gazów obojętnych (wypuszczanych na zewnątrz aparatury) mierzono za pomocą przepływomierzy specjalnie wykalibrowanych.

Pomiar temperatur odbywał się z pomocą termopar żelazno-konstantan oraz rejestracji samopisów.

Ciśnienie (nadciśnienie) w aparaturze, stale utrzymywane na wysokości 0,05 atm, rejestrowano za pomocą specjalnego manometru rtęciowego. Wstępne próby pozwoliły opanować szereg trudności i z kolei ustalić parametry do właściwych prób porównawczych. Wyniki tych prób ujęto w następujące wskazania:

1. Pamiętać należy, aby pary aldehydu mieszały się z amoniakiem lub gazami cyrkulującymi, zawierającymi amoniak i aminy, dopiero na kontakcie. W przeciwnym razie powstają żywice, które mogą zatkać wlot do reaktora, a osiadając na kontakcie spowodować jego całkowite zablokowanie.
2. Należy przestrzegać, aby na kontakt kierować aldehyd o wysokiej czystości około 97%. W warunkach przegrzewania aldehydu (jak np. podczas dozowania) powstaje paraldehyd, który dostając się z aldehydem na kontakt podlega zmianom i tworzy smółki blokujące kontakt. W konsekwencji zablokowania kontaktu w dalszych częściach aparatury gromadzi się aldehydoamoniak zatykający przewody.
3. Podczas redukcji kontaktu $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w temperaturze 320° i $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ /pumeks w temperaturze 380° należy cyrkulować wodorem poprzez osobny (drugi) zbiornik buforowy pozbawiony zanieczyszczeń aminowych.
4. Dymy, powstające przy redukcyjnej regeneracji kontaktu cyrkulującym wodorem, należy przepuszczać przez filtry np. porolitoowe.
5. Przegrzewacze gazów powinny być ogrzewane parą, a nie elektrycznie. Zauważono bowiem, że po 2 miesiącach ciągłej pracy ścianki rur w przegrzewaczach ogrzewanych elektrycznie uległy silnej korozji.
6. Stwierdzono, że wpływ temperatury wykraplania produktów syntezy w granicach 0–10°C nie przejawiał się w zmianie składu kondensatu.
7. Podobnie zwiększenie stężenia amoniaku (poprzez zwiększenie jego przepływu) w gazach cyrkulacyjnych i w substratach nie miało wpływu na skład kondensatu.
8. Natomiast na skład produktu syntezy, a mianowicie stosunek jedno- do dwu- i trójetyloaminy ma wyraźny wpływ temperatura syntezy. Jak stwierdzono wpływ zaznacza się w szczególności na kontakcie, który pracował dłuższy czas, podczas gdy kontakt świeży nie wykazywał takiej wrażliwości.
9. W zastosowanych dobrych warunkach odprowadzania ciepła reakcji stwierdzono możliwość prawie dwukrotnie większego obciążenia kontaktu substratami niż w warunkach fabrycznych niemieckich.²⁾

Metody analityczne stosowane podczas pracy były oparte na różnicy działania kwasu azotowego na chlorowodorki amin. Amoniak usuwano, by nie przeszkadzał przy oznaczaniu amin alkoholem butylowym, w którym chlorek amonu jest nierozpuszczalny. Pod wpływem kwasu azotowego aminy pierwszorzędowe rozkładają się wydzielając wolny azot, który oznaczano w aparacie Van Slyke'a. Na podstawie danych z literatury proces ten trwa 1,5 godziny:



W trakcie prac okazało się, że czas ten można skrócić do 30 minut. Aminy drugorzędowe tworzą z kwasem azotowym związki nitrozowe:



Aminy trzeciorzędowe nie ulegają w wyżej podanych warunkach zmianie. Oznaczenie trójetyloaminy polegało na oddestylowaniu niezmiennionej trójety-

loaminy do kwasu solnego i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu ługiem. Skrócono je z 24 godz do 6 godzin. Zawartość dwuetyloaminy obliczano na podstawie różnicy pomiędzy ogólną alkalicznością (wyrażoną w procentach chloru) i procentem chloru, związanego z jedno- i trójetyloaminą. Oznaczenie aldehydu przeprowadzano w sposób następujący: po związaniu amin kwasem solnym na chlorowodorki oddestylowano resztę do 100°C i w destylacie oznaczano aldehyd metodą kolorymetryczną z zastosowaniem odczynnika Girarda³⁾.

Oznaczenie wody — wykonywano metodą Fischera, która polega na reakcji wody z pirydyną w obecności SO_2 , jodu i alkoholu metylowego⁴⁾.

Próby właściwe

W czasie prób porównawczych syntezy amin w obecności obu kontaktów utrzymywano następujące warunki:

Rozkład temperatury w reaktorze: dół 134 — 145°C; środek 152 — 162°C; góra 163 — 175°C.

Przepływy: wodoru 400 l/godz; aldehydu (par) 400 l/godz; amoniaku 200 l/godz; gazów cyrkulujących 4000 l/godz.

Czas zetknięcia, obliczony z ilości substratów, wynosił 2,4 sek. i był prawie dwukrotnie mniejszy od stosowanego w warunkach fabrycznych niemieckich, co świadczy o możliwości znacznie większego obciążenia kontaktu w lepszych warunkach odprowadzania ciepła reakcji.

Najpierw zbadano kontakt $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ na pumeksie przygotowany według receptury niemieckiej²⁾.

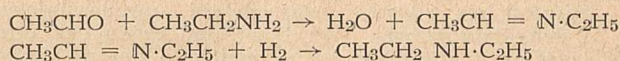
W okresie pierwszych dni pracy kontaktu obserwowano małe stosunkowo stężenia dwuetyloaminy w produkcie surowym. Proces przebiegał równocześnie w kierunku powstawania jedno- i trójetyloaminy. W ciągu około 10 dni po przeprowadzeniu redukcji kontaktu skład kondensatu zmieniał się stopniowo na korzyść dwuetyloaminy. W tablicy 1 przedstawiono zmianę składu otrzymywanych amin, jaka zaszła w czasie trwania procesu.

Tablica 1

Kontakt $\text{Ni}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ /pumeks			
Skład kondensatu w pierwszych dniach pracy kontaktu		Skład kondensatu po 10 dniach pracy kontaktu	
% wag		% wag	
amoniak	0,8	amoniak	0,4
etyloamina	16,9	etyloamina	16,3
dwuetyloamina	22,9	dwuetyloamina	28,8
trójetyloamina	20,6	trójetyloamina	15,4
woda	33,3	woda	39,1
aldehyd octowy	0,5	aldehyd octowy nie ozn.	
alkohol etylowy	5,0	alkohol etylowy nie ozn.	

Różnice w składzie produktu syntezy w tych samych warunkach temperatury i stosunku substratów dają się wytłumaczyć najprawdopodobniej różnicą mechanizmów procesu syntezy na początku pracy kontaktu i po pewnym czasie. Na świeżo zredukowanym katalizatorze synteza przebiega zapewne według mechanizmu trójcząsteczkowych reakcji wolno przebiegających, które prowadzą do tworzenia się kolejnego amin wg równań (1) i (2) wyżej podanych.

Po kilku dniach pracy, gdy prawdopodobnie zmniejszą się właściwości redukujące kontaktu, a wystąpią wyraźniej dehydratacyjne, proces przebiega poprzez tworzenie się zasady Schiffa, która łatwo ulega uwodornieniu:



W obecności katalizatora $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ na pumeksie po miesięcznej pracy uzyskano w surowym produkcie średnio 26% dwuetyloaminy.

Badania przeprowadzone w skali ćwierćtechnicznej na nowym własnym kontakcie $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ potwierdziły wyniki, osiągnięte w skali laboratoryjnej⁵⁾.

Kontakt ten przygotowano przez jednoczesne wytrącenie wodorotlenku niklu i glinu⁵⁾.

Dzięki obecności Al_2O_3 kontakt posiadał silne właściwości dehydratacyjne i reakcja przebiegała w obecności świeżego

kontaktu w dużym stopniu według mechanizmu drugiego. W wyniku tego od razu otrzymywano produkt o znacznej (około 28%) zawartości dwuetyloaminy. Zawartość dwuetyloaminy w surowym produkcie otrzymywanych na tym kontakcie była znacznie większa niż na kontakcie niemieckim.

Po miesięcznej pracy kontaktu zawartość dwuetyloaminy wynosiła około 35,1%. W tablicy 2 zestawiono wyniki pracy kontaktu Ni/Al₂O₃:

Tablica 2
Kontakt Ni/Al₂O₃

Skład kondensatu na początku pracy kontaktu % wag		Skład kondensatu po pierwszym miesiącu pracy kontaktu % wag	
amoniak	0,15	amoniak	5,1
jednoetyloamina	7,4	jednoetyloamina	19,0
dwuetyloamina	28,6	dwuetyloamina	35,1
trójetiloamina	23,3	trójetiloamina	10,4
woda	nie ozn.	woda	25,6
aldehyd octowy	„ „	aldehyd	0,1
alkohol etylowy	„ „	alkohol	4,7

Z porównania danych tablicy 2 wynika, że już na początku okresu pracy kontaktu Ni/Al₂O₃ zawartość dwuetyloaminy wynosiła 28,6%, a więc była większa aniżeli zawartość dwuetyloaminy uzyskana na kontakcie Ni/Cr₂O₃/pumeks po 1 miesiącu pracy.

Dla lepszego zorientowania się w różnicy działania obu kontaktów podajemy poniżej zestawienie ich własności w tablicy 3.

Wnioski

Przeprowadzono porównawcze badania syntezy etyloamin w skali ćwierćtechnicznej w obecności dwóch różnych kontaktów, z których jeden Ni/Cr₂O₃ na pumeksie posiadał silne własności uwodorniające obok słabych dehydratacyjnych, a drugi Ni/Al₂O₃ charakteryzował się silnymi własnościami uwodorniającymi i dehydratacyjnymi.

W tych samych warunkach temperatur, obciążenia kontaktu oraz stosunków substratów stwierdzono dla kontaktu Ni/Cr₂O₃ występowanie dużych różnic w zawartości dwuetyloaminy w produkcie otrzymywanym w obecności świeżego kontaktu (22,9%) i po np. 10 dniach jego pracy (28,8%).

Zmianę składu wytłumaczyć można różnym mechanizmem procesu w obecności świeżego lub pracującego dłuższy czas kontaktu.

Tłumaczenie to potwierdzają również obserwacje, że przy zastosowaniu kontaktu o silnych własnościach dehydratacyjnych obok uwodorniających od razu osiągnano w tych samych warunkach temperatury, obciążenia i stosunku substratów znaczną zawartość dwuetyloaminy w produkcie surowym (28,6%). Zawartość ta po miesiącu również wzrastała do 35,1%.

Otrzymano 27.VIII.54.

*) Duża wydajność dwuetyloaminy na skutek bardziej odwadniającej pracy kontaktu.

Tablica 3

Zestawienie własności kontaktu Ni/Cr₂O₃ na pumeksie z własnościami kontaktu Ni/Al₂O₃

	Kontakt Ni/Cr ₂ O ₃ /pumeks		Kontakt Ni/Al ₂ O ₃	
1 Skład kontaktu % wag	Ni	7,9	Ni	49
	Cr ₂ O ₃	2,1	Al ₂ O ₃	51
	pumeks	90,0		
2 Trwałość mechaniczna kontaktu	Słaba, po miesięcznej pracy 30% masy kontaktowej odkruszyło się		Dobra, po miesięcznej pracy tylko 5% kontaktu pokruszyło się	
3 Odporność kontaktu na przegrzanie	Niewielka		Kontakt odporny na przegrzanie	
4 Skład kondensatu otrzymanego nad tym kontaktem po miesięcznej pracy % wag	amoniak	0,8	amoniak	5,1
	jednoetyloamina	11,8	jednoetyloamina	19,0
	dwuetyloamina	26,3	dwuetyloamina*)	35,1
	trójetiloamina	20,6	trójetiloamina	10,4
	woda	34,7	woda	25,6
	alkohol	5,0	alkohol	4,7
	aldehyd	0,2	aldehyd	0,1
5 Ogólna wydajność amin w surowym kondensacie % wag	58,7		64,5	
6 Zawartość aldehydu w surowym kondensacie % wag	0,5		0,1	

Literatura

1. G. Schrader, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor — und Phosphor — Verbindungen, Weinheim 1952
2. Fiat Final Report N. 1081
3. Instrukcja Centr. Zarz. Przem. Spirytusowego, Warszawa 1935
4. J. Minczewski, Przem. Chem., 31(8), 83 (1952)
5. E. Treszczanowicz, I. Jaworska — Synteza dwuetyloaminy w skali ćwierćtechnicznej — Sprawozdanie nieopublikowane IChO.

Próby powiększenia stężenia czterochloru węgla w produktach niekatalitycznego chlorowania metanu

H. Stegner, K. Marczeńska i E. Treszczanowicz

Zakład Syntezy Kontaktowej — IChO

547.211.09 : 66.094.403 : 661.723.64

Zbadano metodę niekatalitycznego chlorowania metanu w obiegu kołowym w temperaturach reakcji 390 ÷ 440° i przy temperaturach kondensacji par produktu 0 ÷ 20°. W tych samych warunkach przeprowadzono próby zwiększenia stężenia czterochloru węgla w produktach syntezy drogą dochlorowywania mieszaniny par chloru metylenu i chloroformu (w stosunku 1:1) wprowadzanych dodatkowo do środowiska reakcji z metanem i gazami obiegowymi. Stwierdzono doświadczalnie korzystny wpływ na zwiększenie stężenia czterochloru węgla dodatkowego wprowadzania par chloru metylenu i chloroformu do środowiska reakcji oraz stosowania podwyższonej temperatury kondensacji par produktu.

Исследован циклический метод некаталитического хлорирования метана в пределах температуры реакции от 390° до 440°С и температуры паров продукта от 0° до 20°С. При соблюдении этих же условий проведены дальнейшие опыты по повышению концентрации четыреххлористого углерода в продуктах синтеза путем добавочного хлорирования смеси паров хлористого метилена и хлороформа (соотношении 1 : 1), вводимых в среду реакции вместе с метаном и циркуляционными газами. На основании проведенных экспериментов установлено полезное влияние добавочного введения паров хлористого метилена и хлороформа в среду реакции и также применения повышенной температуры, конденсации паров продукта на увеличение концентрации четыреххлористого углерода.

The method of noncatalytic chlorination of methane in cyclic process has been investigated at reaction temperatures 390 — 440°C and at temperatures of condensation of vapours 0 — 20°C. Experiments to increase the concentration of carbon tetrachloride in products have been carried out in the same conditions by additional chlorination of the mixture of vapours of methylene chloride and chloroform (1:1) introduced to the reacting medium with methane and circulation gases. The advantageous influence of introducing methylene chloride and chloroform vapours, and of applying higher condensation temperature on the increase of concentration of carbon tetrachloride has been established.

W procesie chlorowania metanu w obiegu kołowym do chlorku metylenu i chloroformu otrzymuje się zwykle kilka procent czterochlorku węgla.

Z powodu wybuchowego charakteru reakcji chlorowania proces zapoczątkowuje się przy 4—5-krotnym objętościowym nadmiarze metanu i stosuje się zwracanie do obiegu gazów niewykrapających się. W czasie trwania procesu metan zasysany jest automatycznie w ilości odpowiadającej ilości wykrapanych chlorków metanu.

Ze względu na zwiększone zapotrzebowanie na czterochlorek węgla przekraczające możliwości produkcji w warunkach otrzymywania chlorku metylenu, wysunięto koncepcję wykorzystania aparatury do wyżej wymienionej produkcji przez opracowanie nowych warunków, pozwalających na dowolne zwiększanie stężenia czterochlorku węgla w produktach chlorowania.

Dzięki temu metoda chlorowania metanu stałaby się bardziej elastyczna; można będzie produkować poszczególne chloropochodne metanu w zależności od zapotrzebowania. Uniknie się również nowej inwestycji — budowy aparatury specjalnej do produkcji wyłącznie czterochlorku węgla.

Wprowadzany chlor zostaje wykorzystany na chlorki metanu tylko w 50%, pozostała część zużywa się na tworzenie 30% kwasu solnego, na który do niedawna nie było zbytu. Obecnie sytuacja zmieniła się o tyle, że przemysł potrafi zagospodarować te ilości kwasu solnego.

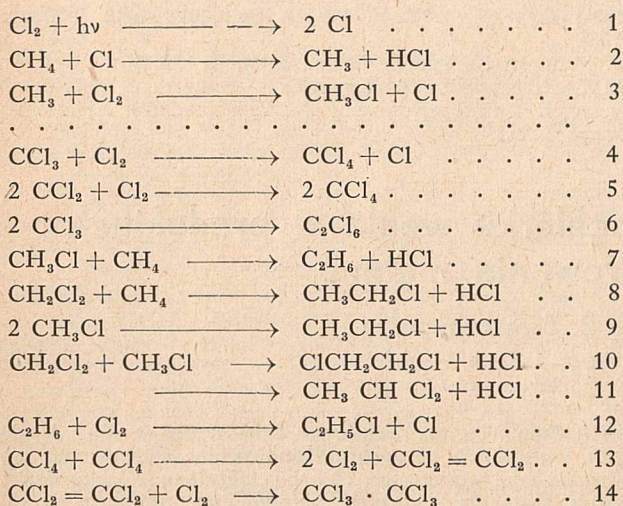
Z tego powodu chlorowanie metanu nawet do czterochlorku węgla staje się ekonomicznie korzystne.

Trudności prowadzenia samego procesu wynikają z silnej egzotermiczności reakcji chlorowania metanu oraz tworzenia się w warunkach procesu sadzy i stałych produktów głównie sześciochloroetanu. Produkty te zatykają przewody i utrudniają prowadzenie procesu w sposób ciągły.

Zjawiska te zachodzą także przy otrzymywaniu niższych chlorków metanu (chlorku metylenu). Jednakże tworzenia się sześciochloroetanu i sadzy można uniknąć stosując odpowiednie warunki reakcji i ściśle je zachowując.

Powstawanie ciekłych i stałych chloropochodnych wyższych węglowodorów jest wynikiem łączenia się rodników alkilowych i chloroalkilowych, reakcji metanu z chloropochodnymi oraz być może krakowania czterochlorku węgla (1).

Procesy te przebiegają następczo oraz ubocznie. Przedstawiane są zwykle jako reakcje łańcuchowe w sposób następujący:



Stosunki równowagi między poszczególnymi chlorkami nie były przedmiotem dokładnych badań. Wyprowadzono jedynie zależność pomiędzy temperaturą wykrapiania a składem produktów.

Niektóre patenty (2) podają, że podwyższenie temperatury reakcji powoduje zwiększenie w produktach ciekłych zawartości wyżej chlorowanych węglowodorów, a mianowicie czterochlorku węgla i sześciochloroetanu.

W dotychczasowych pracach polskich prowadzono katalityczne chlorowanie metanu, stosując FeCl_3 , CuCl_2 (3) do otrzymywania chlorku metylenu oraz mieszaninę grafitu z węglem aktywnym do otrzymywania czterochlorku węgla (4). Mimo dobrych wyników laboratoryjnych chlorowanie w aparaturze półtechnicznej napotykało na trudności z powodu korozji aparatury i tworzenia się sześciochloroetanu. Ostatnio wykazaliśmy (5), że przyczyną niepowodzeń przedwojennych przy otrzymywaniu chlorku metylenu w warunkach półtechnicznych było stosowanie niedostatecznie oczyszczonego od wyższych węglowodorów metanu oraz niezadawalające osuszanie gazów zwracanych do procesu.

Poza tym nieodpowiednia budowa reaktora powodowała przegrzania kontaktu.

Dobre wyniki osiągnęliśmy stosując metan zawierający poniżej 0,5% wyższych jego homologów oraz osuszanie zwracanego gazu 95% kwasem siarkowym, co odpowiadało prężności pary wodnej 0,003 mm Hg.

W tych warunkach w temperaturze reakcji 390 — 400°C, przy temperaturze wykrapiania produktu 0°C, nie obserwowano korozji tworzywa reaktora ze stali miękkiej wykładanego masą bentonitową, składającą się z 3 części piasku, 1 części bentonitu, 2 części cementu. Stosowanie gazu niedostatecznie osuszonego powodowało niszczenie wyłożenia i korozję przewodów rurowych.

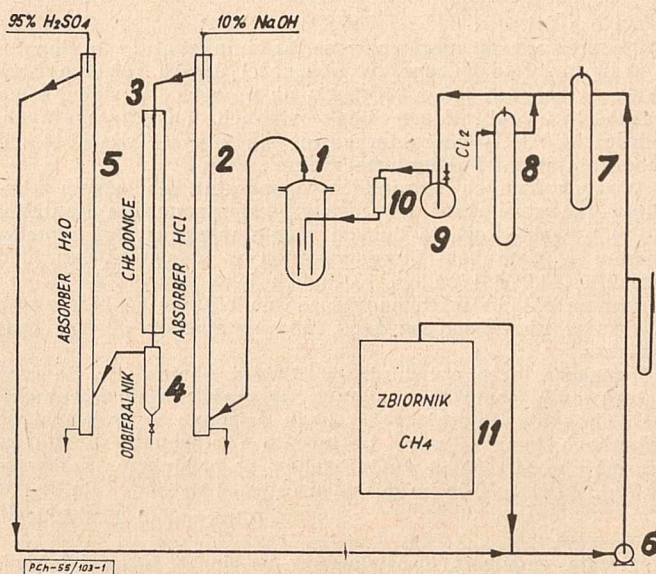


Tabela 1. Chlorowanie metanu wzbogacanego mieszaniną składającą się z 50% CH_2Cl_2 i 50% CHCl_3

Nr dośw.	Temp. reakcji °C	Przepływy l/godz		Wprowadz. dodatkowo do gazów zawieranych $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3$		Temp. wykrapl. °C	Skład produktów w % obj.			Wydajność w % obj. na Cl_2
		Gazy zawiera- cane: CH_4 CH_3Cl CH_2Cl_2	Cl_2	g/godz	g/l *)		CHCl_3	CCl_4	chlorki wyż- szych wę- glowodorów	
18	430	60	10	9,1	0,151	11	33	55	10	93,3
17	435	75	12	34,2	0,572	13	42	46	12	94,4
13	435	60	10	50,6	0,841	13	30	65	5	95,0

*) w g na litr gazów zawieranych.

Przegrzania powodujące krakowanie chlorków (reakcje 13—14) wpływają w tym samym kierunku. W warunkach technologicznych produkty stałe mogłyby stwarzać poważne trudności, gdyż usuwanie ich jest kłopotliwe. Jednakże odpowiednie rozwiązanie konstrukcyjne pozwoli na uniknięcie tych trudności. Natomiast powstawanie dwuchloroetanu i innych ciekłych produktów ubocznych nie komplikuje procesu technologicznego. Ciekłe chlorki etanu znajdują zastosowanie w przemyśle, stosuje się je również w mieszaninie z cztero-

wracanych parami chlorku metylenu i chloroformu. W aparaturze utrzymywano stałe niewielkie nadciśnienie.

Oznaczanie składu produktów przeprowadzano na podstawie wykresów z destylacji 50 ml produktu w kolumnie Vigreux oraz kontrolowano za pomocą pomiarów współczynnika załamania światła otrzymanych frakcji.

W y n i k i d o ś w i a d c z e ń

Przeprowadzone doświadczenia potwierdziły przypuszczenia, że przez zastosowanie różnych temperatur wykrapiania produktów można znacznie zmienić skład gazów cyrkulujących, a w ten sposób skład produktu ciekłego.

Przez podwyższenie temperatury wykrapiania zwiększa się zawartość czterochloru węgla w produkcie ciekłym.

W tych warunkach zachodzi konieczność podwyższenia temperatury reakcji do co najmniej 420°C, w przeciwnym bowiem razie nie przereagowuje część doprowadzonego chloru.

Jak wykazaliśmy we wcześniejszej pracy podwyższenie temperatury powyżej 410°C sprzyja powstawaniu sadzy i sześciochloroetanu. Jednakże w zakresie 420—440°C jeszcze w małym stopniu.

W przeprowadzonych doświadczeniach wydzielala się sadza w niewielkich ilościach oraz sześciochloroetan.

Jak się okazało ilości tego ostatniego były zależne od temperatury wykrapiania produktów i powyżej 10°C bardzo wzrastały, utrudniając prowadzenie procesu na skutek zatykania przewodów.

W temperaturze 10°C około 1% chloru zużywa się na tworzenie sześciochloroetanu.

Największe wydzielanie sześciochloroetanu i sadzy obserwowano przy stosowaniu dodatkowego nasycania gazów zawieranych parami samego chloroformu.

Najlepsze natomiast wyniki dawało nasycanie parami mieszaniki chlorku metylenu i chloroformu w stosunku 1 : 1. Występowało wtedy tylko minimalne tworzenie sześciochloroetanu i śladów sadzy.

Na rys. 2 przedstawiono wyniki doświadczeń nad wpływem temperatury wykrapiania na skład produktów.

Z przebiegu krzywych wynika, że w temperaturze od 0 do 50°C wzrasta znacznie w produkcie ciekłym zawartość chloroformu przy niewielkim tylko wzroście czterochloru węgla.

W temperaturach wykrapiania (powyżej 60°C) zawartość chloroformu maleje, natomiast wzrasta zawartość czterochloru węgla i chlorków etanu.

Wpływ wysycania gazów zawieranych parami mieszaniny 50% chlorku metylenu i 50% chloroformu przedstawiono w tabeli 1.

Skład mieszaniny odpowiada składowi produktów otrzymywanych w procesie chlorowania metanu do chlorku metylenu.

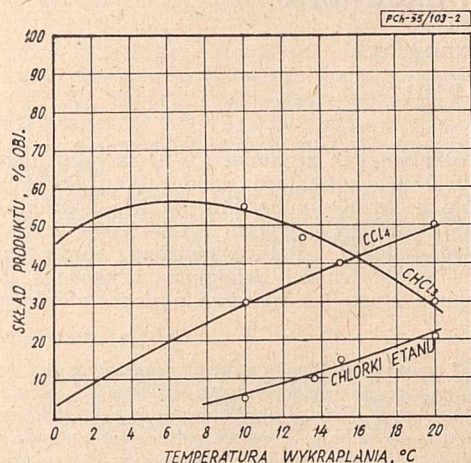
Na podstawie szeregu doświadczeń stwierdzono, że możliwe jest zwiększenie stężenia czterochloru węgla w ciekłych produktach niekatalitycznego chlorowania metanu w obiegu kołowym.

Warunki tego procesu powinny być następujące: Stosunek objętościowy gazów zawieranych do doprowadzonego chloru 6 : 1 lub 5 : 1.

Temperatura procesu 420 — 440°C (nie wyższa).

Temperatura wykrapiania produktów ciekłych 7 — 10°C. Zawartość CCl_4 w tych warunkach w produktach ciekłych wynosi 20 — 30%.

Szczególnie korzystne wyniki stężenia czterochloru węgla (do 65% obj.) otrzymuje się stosując dodatkowe wysyca-



Rys. 2. Wpływ temperatury wykrapiania na skład produktu

chlorkiem węgla. Zawartość niższych chlorków metanu w gazie do reakcji powiększano także przez dodatkowe nasycanie gazów zawieranych do obiegu parami chlorku metylenu i chloroformu.

Część doświadczalna

Opis aparatury

Rys. 1 przedstawia schemat aparatury do chlorowania metanu w obiegu kołowym. Składa się ona z następujących części: 1. reaktor stalowy wykładany masą bentonitową, 2. wieża szklana z kolbką żelazną podgrzewaną, 3. chłodnice, 4. odbieralnik, 5. wieża szklana, 6. pompa obiegowa, 7. przepływomierz na gaz zawracany, 8. przepływomierz na chlor, 9. kolbka z chlorkiem metylenu i chloroformem, 10. mieszalnik, 11. zbiornik z metanem.

Gazy poreakcyjne z reaktora wchodziły do wieży 2 zraszanej 10% roztworem NaOH i wypełnionej sieczką szklaną.

Podgrzewanie kolbki zapobiegało wykrapianiu się chlorków w wieży. Gazy pozbawione chlorowodoru przechodziły do chłodnic wodnych, w których następowało wykrapianie.

Gazy niewykrupione szły dalej do wieży (5), gdzie były osuszane 95% kwasem siarkowym. Stąd pompa obiegowa zawracała je poprzez przepływomierz (7) kolbkę (9) i mieszalnik (10) do reaktora.

Przed pompą (6) zasysany był automatycznie świeży metan ze zbiornika (11) w ilości odpowiadającej wykrupionym produktom.

Chlor doprowadzany był przez przepływomierz (8) przed kolbką napełnioną chlorkiem metylenu i chloroformem, lub pustą, gdy nie stosowano dodatkowego nasycania gazów za-

nie niewykraplonych gazów zawracanych parami chlorku metylenu lub mieszaniną chlorku metylenu i chloroformu.

Gazy zawracane należy przy tym osuszać np. nad 95% kwasem siarkowym.

Natomiast wyniki otrzymane przy dochlorowywaniu samego chloroformu należy uznać za negatywne tak z powodu tworzenia się znacznych ilości sadzy i sześciocloroetanu, jak też na skutek małych wydajności produktów ciekłych w przeliczeniu na chlor.

Streszczenie

Przeprowadzono próby niekatalitycznego chlorowania metanu w obiegu kołowym w temp. reakcji od 390 do 440°C badając wpływ temperatury wykrapiania produktów ciekłych od 0°C do 20°C.

Wykonano również próby dochlorowywania, w tych samych badanych warunkach, mieszaniny 50% chlorku metylenu i 50% chloroformu, doprowadzanej dodatkowo do środowiska reakcji z metanem i gazami cyrkulującymi.

Stwierdzono korzystny wpływ podwyższenia temperatury

wykrapiania do 10°C na zwiększenie zawartości czterochloru węgla w produktach ciekłych.

Prowadząc dochlorowywanie mieszaniki wyżej podanej przy temperaturze wykrapiania 13°C otrzymano produkt o zawartości do 65% obj. czterochloru węgla.

Wykazano więc możliwość znacznego zwiększenia stężenia czterochloru węgla w produktach chlorowania metanu, co daje dużą elastyczność w zmianach produkcji poszczególnych chlorków metanu na tej samej aparaturze w zależności od zapotrzebowania.

Otrzymano 30.VI.54.

Literatura

1. B. N. Dołgow, Kataliz w organiczeskiej chemii, Moskwa 1949
2. Tizard, Chapmann, Taylor, Pat. bryt. 214 293
3. E. Treszczanowicz, St. Bąkowski, Przem. Chem., 3(26), 429 (1947); Z. Kaszuba, Przegl. Chem., 6, 123 (1948)
4. Z. Kaszuba, Sprawozdanie nieopubl. z ZPA im. F. Dzierżyńskiego, r. 1942
5. H. Stegner, E. Treszczanowicz, Sprawozdanie nieopubl. Gł. IChP, r. 1951, nr 97/51

Kontakty miedziowe typu Raneya w procesie odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu

Ł. Kohmanowa i E. Treszczanowicz

Zakład Syntezy Kontaktowej — IChO

66:097.3 : 66.094.18 : 547.593.09

Zbadano przydatność do odwodorniania cykloheksanolu dwóch kontaktów otrzymanych ze stopu Cu-Al metodą Raneya: (1) pastylkowanego, (2) powierzchniowo trawionego w postaci ziarna. Optymalna temperatura reakcji dla tych kontaktów wynosiła 260 — 280°C. W temperaturze 260°C przy dużych obciążeniach (około 4 litrów na godzinę na litr kontaktu) otrzymano w obecności kontaktu (1) stopień przemiany równy 97% wag., w obecności kontaktu (2) — 90% wag. Energia aktywacji E wynosiła odpowiednio dla każdego z kontaktów: 14 600 i 7 700 kal/mol. Przeprowadzono porównanie kontaktów miedziowych z cynkowo-żelaznymi pod względem aktywności i selektywności działania. Wykazano dehydratacyjne działanie Al_2O_3 powstającego w czasie nieodpowiedniego wytapiania stopu lub na skutek niedostatecznego przemywania kontaktów.

Исследована пригодность двух катализаторов, полученных из сплава Cu + Al по методу Ранея к дегидрогенизации циклогексанола: 1) прессованного в виде таблеток, 2) в виде зерна, протравленного на поверхности. Оптимальная температура реакции для этих катализаторов 260 — 280°C. При температуре 260°C и большой напряженности катализатора (ок. 4 л/час/л) прореагировало в присутствии первого катализатора 97 процентов по весу, в присутствии второго катализатора — 90 процентов по весу. Энергия активации равнялась соответственно в первом случае $E = 14600$ кал/моль, во втором случае 7700 кал/моль. Проведены сравнительные исследования по активности и селективности действия медных и цинково-железных катализаторов. Обнаружено дегидратационное действие Al_2O_3 , образующегося при неправильном приготовлении сплава или недостаточной промывке катализатора от ионов OH^- после травления раствором медного натрия.

Two Cu/Al catalysts prepared from Cu/Al alloy by the Raney method in the form of tablets (1) and of activated granules (2) have been investigated from the point of view of their use in dehydrogenating cyclohexanol. Optimum reaction temperature for these catalysts has been 260 — 280°C. The degree of conversion at 260°C with considerable feed rate of catalyst (ca 4 litres per hour per litre of catalyst) was for the catalyst (1) — 97% by weight, for the catalyst (2) — 90% by weight. The energy of activation E for the two catalysts was: 14 600 and 7 700 cal/mole respectively. A comparison of activity and selectivity of copper and zinc-iron catalysts has been given. The dehydrating action of Al_2O_3 formed as result of improper conditions of alloy melting or of inadequate washing of catalysts has been underlined.

W poprzednich naszych pracach^{1,2)} wskazaliśmy warunki jakim powinien odpowiadać stosowany w procesie odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu kontakt stopowy cynkowo-żelazowy. Kontakt ten posiada jednak wady, a mianowicie w procesie odwodorniania wymaga zastosowania wysokiej temperatury (400—420°C), w której występuje jego przebudowa na skutek destylacji cynku w strumieniu wodoru powstającego podczas odwodorniania. Przygotowanie selektywnie pracującego kontaktu cynkowo-żelazowego jest trudne nawet dla metalurgów.

W naszych badaniach nad kontaktami do odwodorniania alkoholi, a cykloheksanolu w szczególności, zwróciliśmy uwagę na miedź Raneya. Nie zrażając się nieudanymi próbami³⁾ naszych poprzedników podjęliśmy badania nad możliwością zastosowania miedzi Raneya do odwodorniania cykloheksanolu, opierając się o nowe, własne koncepcje przygotowania tego kontaktu.

1. Kontakt

Już poprzednio¹⁾ stwierdziliśmy, że tlenki metali Cu i Al w zakresie temperatur stosowanych podczas odwodorniania wykazują silne działanie dehydratacyjne lub kondensujące w stosunku do cykloheksanolu albo powstającego cykloheksanonu.

Np. tlenek glinu powoduje dehydratację cykloheksanolu do cykloheksenu.

Celem naszym było opracowanie kontaktu aktywnego i selektywnego w swym działaniu. Dlatego zwróciliśmy przede wszystkim uwagę na usunięcie przypadkowych tlenków metali jako składników stopu, powodujących w procesie odwodorniania cykloheksanolu występowanie reakcji ubocznych (dehydratacji) odwodornienia pierścienia hydroaromatycznego lub następnie (kondensacji dwóch cząsteczek cykloheksanonu).

Stop Cu-Al o stosunku Cu:Al = 1:1 wykonano w Zakładzie Metalurgii Politechniki Warszawskiej używając do topienia miedź elektrolityczną oraz glin o czystości 99,95% Al. W czasie topienia składników utrzymywano w piecu atmosferę beztlenną. Zwróciliśmy uwagę na to, że w stopie Cu-Al trawionym ługiem sodowym przy nieumiejętnym i niedostatecznym przemyciu może występować tlenek glinu. Po wyługowaniu kontakt w ziarnach poddawaliśmy przed użyciem kilkugodzinnej redukcji wodorem w temperaturze 280—300°C.

Kontakt stosowany w postaci pastylek poddawaliśmy redukcji dopiero po tabletkowaniu w prasie ręcznej. W wyżej podanych warunkach redukcji kontaktów miedziowych równowaga układu:



nie jest przesunięta całkowicie w kierunku powstawania miedzi. Dlatego też metaliczne kontakty miedziowe przygotowywane przez redukcję tlenku w tych temperaturach zawierają zawsze tlenek miedziowy i działają częściowo kondensująco.

W temperaturach wyższych ponad 320°C równowaga ta jest bardziej przesunięta w prawo, lecz występująca w 320°C rekryształizacja miedzi wpływa dezaktywująco na jej własności katalityczne.

Tlenek glinu może występować w kontakcie otrzymanym ze stopu Cu-Al na skutek użycia do przygotowania kontaktu stopu częściowo utlenionego w czasie topienia składników lub z powodu niedostatecznego odmycia od kontaktu wodrotlenku glinu powstałego podczas ługowania stopu.

Szczególną uwagę zwróciliśmy zatem na wyżej wymienione momenty przygotowania kontaktu dbając o dobre usunięcie jonów OH⁻ i wodrotlenku glinu oraz o przeprowadzenie dodatkowej redukcji wodorem tuż przed użyciem kontaktu.

Kontakt miedziowy ze stopu Cu-Al przygotowany w naszym zakładzie w dwóch odmianach:

1. Pokruszony na odpowiednie ziarna o ϕ 3—4 mm stop Cu-Al trawiono 25% ługiem sodowym i po odmyciu od jonów OH⁻ przechowywano pod alkoholem do czasu użycia.
2. Rozdrobniony na proszek stop Cu-Al trawiono 25% ługiem sodowym, po przemyciu i wysuszeniu pastylkowano, po czym redukowano wodorem.

Przygotowanie kontaktu sposobem pierwszym eliminowało możliwość utleniania się ługowanego stopu na skutek zetknięcia z powietrzem. W czasie wszystkich operacji przygotowywania kontakt pokryty był warstwą cieczy, do reaktora wprowadzano go w stanie wilgotnym i możliwie szybko przedmuchiwano wodorem.

Kontakt przygotowany sposobem drugim był częściowo utleniony na skutek zetknięcia z powietrzem podczas suszenia. Obydwa kontakty przed rozpoczęciem procesu odwodorniania redukowano w ciągu 8 godz stosując przepływ wodoru ok. 10 l/godz/na 25 cm³ kontaktu.

2. Część doświadczalna

Badania przeprowadzono w zakresie wysokich stopni przemiany cykloheksanolu stosując krótkie zetknięcia substratu z kontaktem, co zapewniało przebieg przede wszystkim reakcji głównej.

W tych warunkach odwracalną reakcję odwodorniania z dużym przybliżeniem rozpatrywano jako jednokierunkową nieodwracalną i korzystano ze znanego równania na stałą szybkości reakcji jednocząsteczkowej.

Na podstawie badań prowadzonych w obszarze kinetycznym reakcji w wąskim zakresie temperatur 200—260°C (gdy rząd reakcji był zerowy) scharakteryzowano kontakty pod względem energii aktywacji w oparciu o podstawowe równanie Arrheniusa:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT}$$

W tabeli I podano doświadczenia z odwodorniania cykloheksanolu wobec kontaktu Cu-Raneya przygotowanego w postaci ziarna, w tabeli III — próby odwodorniania przeprowadzone wobec kontaktu Cu-Raneya przygotowanego w formie pastylek.

W przeprowadzonych doświadczeniach w celach porównawczych stosowano obciążenia takie same, jak dla wcześniej badanych jako kontakty stopów cynkowo-żelaznych, tj. około 4 l na 1 kontaktu na godzinę. W obecności kontaktów miedziowych przygotowanych według naszych koncepcji w warunkach znacznych obciążeń substratem wyeliminowany został prawie całkowicie przebieg reakcji następczej: kondensacji cykloheksanolu do wysokowrzących związków nienasyconych.

Nie obserwowaliśmy też reakcji dehydratacji cykloheksanolu do cykloheksenu i odwodorniania pierścienia hydroaromatycznego.

W temperaturze reakcji 260 — 280°C nie obserwowaliśmy rozkładu cykloheksanolu.

Nie powstawały również smółki zwykle szybko blokujące powierzchnię kontaktów i obniżające ich aktywność.

Dowodzą tego wyniki analiz produktów gazowych i ciekłych.

W gazach posyntezyowych był czysty wodór, a w produktach ciekłych nie stwierdziliśmy obecności związków nienasyconych (L. J. = 0) oraz fenolu. Niewątpliwą zaletą badanych kontaktów miedziowych była niska, optymalna temperatura procesu odwodorniania cykloheksanolu. W porównaniu z kontaktami cynkowo-żelaznymi była ona o 120°—140°C niższa.

W obecności kontaktów stopowych cynkowo-żelaznych zanieczyszczonych tlenkami żelaza nawet w warunkach wyżej wymienionych dużych obciążeń zachodziło w pewnym stopniu odwodornianie pierścienia hydroaromatycznego aż do fenolu oraz powstawały związki nienasycone i benzen zwłaszcza w temperaturach ponad 400°C.

Przeprowadzone badania trwałości kontaktu miedziowego przygotowanego w postaci ziarna wykazały, że aktywność jego nie zmalała po 50 godzinach pracy, jak również nie zmienił się wygląd samych ziaren kontaktu. Były one po wyjęciu z reaktora nadal błyszczące, nie pokryte nalotem smółek lub sadzy.

Wyniki wykonanych przez nas badań kinetycznych kontaktów przygotowanych w postaci pastylek, jak i w postaci ziarna ze stopu Cu-Al, wykazały, że kontakty te były bardziej aktywne od badanych wcześniej w CH₃O i wprowadzonych do przemysłu kontaktów stopowych cynkowo-żelaznych.

Energia aktywacji procesu odwodorniania cykloheksanolu w obecności kontaktów stopowych cynkowo-żelaznych była rzędu 35000—45000 kal/mol, podczas gdy w obecności kontaktów miedziowych wynosiła tylko 7700—14600 kal/mol. Różnica między energiami aktywacji obu miedziowych kontaktów daje się wytłumaczyć inną ich genezą. Kontakt np. pastylkowany o większej energii aktywacji ulegał w trakcie przygotowywania częściowemu utlenieniu i poddany był dla tego redukcji wodorem, co było przyczyną powstania innej nieco struktury aktywnej.

3. Porównanie badanych kontaktów miedziowych z kontaktem stopowym cynkowo-żelaznym

Analizując wyniki pomiarów kinetycznych przeprowadzonych w obecności kontaktów Cu-Al trawionych ługiem sodowym i przygotowanych zarówno w postaci ziarna jak i pastylek zwrócono uwagę na stosunek $\frac{\lg K_0}{E}$ oraz zależność między wielkością współczynnika przedwykładniczego $\lg K_0$ a energią aktywacji badanego kontaktu.

Z danych doświadczalnych obliczano $\lg K_0$ korzystając z zależności:

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E}{4,57 \cdot T}$$

Współczynnik przedwykładniczy $\lg K_0$ charakteryzuje statystyczne rozmieszczenie miejsc aktywnych na kontakcie o danej energii aktywacji⁴⁾.

Według Constablea⁵⁾ pomiędzy K_0 i E z równania Arrheniusa istnieje następująca zależność:

$$\lg K_0 = a \cdot E + b$$

W powyższym równaniu dla uproszczenia przyjmuje się, że $b = 0$, a stąd:

$$a = \frac{\lg K_0}{E}$$

Wartości współczynników a i b zależą od doboru jednostek.

W reakcji odwodorniania cykloheksanolu w obecności metali i ich tlenków 1/a posiada wartość stałą, niezależną od sposobu przygotowania kontaktu. W przypadku badanych kontaktów Cu-Al trawionych ługiem sodowym wartość ta dla kontaktu w postaci ziarna wynosiła $2,18 \cdot 10^3$, dla pastylkowanego — $2,22 \cdot 10^3$, a więc była, praktycznie biorąc, jednakowa. Porównując wartości $\lg K_0$ dla kontaktów miedziowych i stopowych cynkowo-żelaznych zauważono, że im mniejsza jest energia aktywacji dla danego kontaktu, tym mniejsza jest również wartość $\lg K_0$.

W miarę blokowania najaktywniejszych miejsc na powierzchni kontaktu, a więc o najniższej energii aktywacji, reakcja — jak obserwowano — przebiega na miejscach ak-

Tabela I. Załadowano do reaktora 24,5 ml. kontaktu. Wielkość ziarna 2—3 mm

Nr kolejny	Temp. doświadczenia °C	Ilość wprowadzonego cykloheksanolu w ml	Szybkość przestrzenna par cykloheksanolu w ml/min	Czas zetknięcia par cykloheksanolu z kontaktem w sek	% wag cykloheksanolu w kondensacie	Stała szybkości reakcji K	$\lg K_0$	$\frac{1}{a} \cdot 10^3$	Liczba jodowa produktu LJ	% wag fenolu w kondensacie
1.	198	10,2	744	1,05	62,1	0,925	3,55	2,17	0	0
2.	218	11,0	840	0,93	70,4	1,310	3,55	2,17	0	0
3.	220	10,8	828	0,96	71,7	1,328	3,55	2,17	0	0
4.	240	10,0	798	0,98	79,2	1,603	3,48	2,21	0	0
5.	250	5,2	705	1,11	88,0	1,910	3,50	2,20	0	0
6.	260	9,4	779	1,01	90,0	2,270	3,52	2,19	0	0

Energia aktywacji procesu odwodorniania w obecności kontaktu Cu-Raneya w postaci ziarna wynosiła $E' = 7.700$ kal/mol.

Tabela III. Załadowano do reaktora 24,5 ml kontaktu. Średnica ziarna kontaktu 2—3 mm

Nr kolejny	Temp. doświadczenia °C	Ilość wprowadzonego cykloheksanolu w ml	Szybkość przestrzenna par cykloheksanolu w ml/min	Czas zetknięcia par cykloheksanolu z kontaktem w sek	% wag cykloheksanolu w kondensacie	Stała szybkości reakcji K	$\lg K_0$	$\frac{1}{a} \cdot 10^3$	Liczba jodowa kondensatu LJ	% wag fenolu w kondensacie
1.	200	11,2	831	0,94	46,9	0,674	6,58	2,22	0	0
2.	205	11,8	884	0,84	47,5	0,724	6,54	2,23	0	0
3.	220	11,0	850	0,92	69,3	1,284	6,59	2,22	0	0
4.	220	11,0	850	0,92	75,7	1,538	6,67	2,19	0	0
5.	245	10,9	885	0,88	90,0	2,617	6,59	2,22	0	0
6.	250	11,2	919	0,85	97,0	4,126	6,52	2,24	0	0
średnio							6,58	2,22		

Energia aktywacji procesu odwodorniania cykloheksanolu wobec kontaktu Cu-Raneya pastylkowanego wynosiła $E' = 14608$ kal/mol.

tywnych o wyższej energii, ale zato występujących w większej ilości. Wzrost energii aktywacji oraz współczynnika przedwykładniczego $\lg K_0$ zaobserwowano istotnie w przypadku stosowania kontaktów cynkowo-żelaznych po dłuższej pracy bez regeneracji.

Powyższe spostrzeżenie ilustruje tabela IIII.

Tabela IIII

Dla cykloheksanolu odwodornionego w obecności kontaktów:	E kal/mol	$\lg K_0$	$1/a \cdot 10^3$
I. stop Zn : Fe = 87,5 : 12,5			
a) przed regeneracją	41250	14	2,9
b) po regeneracji	36100	12	2,9
2. stop Zn : Fe = 81,4 : 18,6			
a) przed regeneracją	41100	13	3,1
b) po regeneracji	41100	13	3,1
3. cynk techniczny	44100	14	3,1
4. cynk ch. cz. granulowany	43500	14	3,0
5. ZnO suszony w 105°, ogrzewany w 740° w ciągu 5 godz.	80400	28	2,9
6. Cu-Al trawiony ługiem sodowym (w postaci pastylek)	14600	7	2,2
7. Cu-Al trawiony ługiem sodowym (w postaci ziarna)	7700	4	2,2

Jak wynika z przytoczonych danych wartość $1/a$ była w tej reakcji w granicach błędu doświadczenia wielkością w przybliżeniu stałą. Wartość ta wahała się od $2,18 \cdot 10^3$ do $3,06 \cdot 10^3$.

Analiza stosunku $\frac{\lg K_0}{E}$ wykazała, że dla wszystkich zbadanych kontaktów zmiana jakości miejsc aktywnych powodowała również zmianę ich ilości.

Np. w kontakcie nr 7 (tabela IIII) ilość miejsc aktywnych, biorących udział w reakcji była mniejsza niż w kontakcie nr 6, zato miejsca te były bardziej aktywne: kontakt nr 6 posiadał dwukrotnie większą energię aktywacji w stosunku do energii aktywacji kontaktu nr 7, a K_0 było większe 10^3 razy.

Kontakty miedziane 6 i 7 znacznie odbiegały od uprzednio zbadanych cynkowo-żelaznych zarówno pod względem aktywności jak i stosunkowej ilości miejsc czynnych.

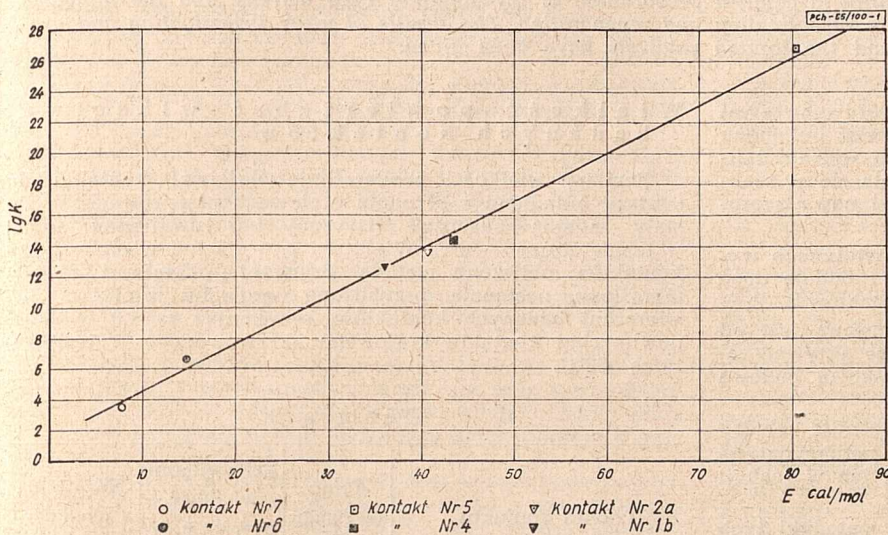
Jeśli stosunkowe zmiany ilości miejsc aktywnych, a więc zmiany K_0 odniesiemy do kontaktu o najniższej energii aktywacji (kontakt nr 7), to przedstawiają się one następująco:

dla kontaktu nr 1a przy $E = 41250$	K_0 wzrasta 10^{10} razy
„ „ nr 2a „ $E = 41090$	K_0 „ 10^9 „
„ „ nr 3 „ $E = 44100$	K_0 „ 10^{10} „
„ „ nr 4 „ $E = 43500$	K_0 „ 10^{10} „
„ „ nr 5 „ $E = 80400$	K_0 „ 10^{24} „

Zestawienie to daje potwierdzenie omówionego już wyżej faktu, że zmiana jakości miejsc aktywnych pociąga za sobą zmianę ich ilości i to w określony sposób, a mianowicie: miejsca aktywne na kontakcie o wyższej energii aktywacji występują zawsze w większej ilości.

Wykres 1 przedstawia zależność między $\lg K_0$ i energią aktywacji. Okazuje się, że dla tak różnych kontaktów zbadanych przez nas w reakcji odwodorniania cykloheksanolu, jak stopy cynkowo-żelazne, cynk techniczny i ch. cz., tlenek cynku i stopy Cu-Al trawione ługiem sodowym, pomiędzy $\lg K_0$ i energią aktywacji występuje zależność liniowa.

Wykres zależności współczynnika przedwykładniczego $\lg K_0$ od energii aktywacji E .



4. Omówienie wyników

Kontakty miedziowe, przygotowane ze stopu Cu-Al trawionego ługiem sodowym, odbiegały znacznie od stosowanych dotychczas kontaktów stopowych cynkowo-żelaznych zarówno pod względem selektywności, jak i aktywności w procesie odwodorniania cykloheksanolu.

W temperaturze o około 140°C niższej osiągaliliśmy wyższe stopnie przereagowania na cykloheksanon, niż w obecności kontaktów stopowych cynkowo-żelaznych, a produkt reakcji był wysokiej czystości (liczba jodowa otrzymanych produktów wynosiła 0).

Energia aktywacji dla kontaktów miedziowych była rzędu kilkunastu tysięcy kal/mol, gdy dla uprzednio stosowanych stopów cynkowo-żelaznych wynosiła kilkadziesiąt tysięcy kal/mol.

Aktywność, a szczególnie selektywność działania kontaktów Cu-Al trawionych ługiem sodowym w dużym stopniu zależała od umiejętnego przygotowania samego stopu, od sposobu jego ługowania, odmycia od wodorotlenku glinu i jonów OH⁻ oraz od dalszej (po wytrawieniu) genezy kontaktu (przechowywania, formowania, redukcji wodorem).

Jak wiadomo tlenek glinu wykazuje działanie dehydratacyjne, a tlenek miedzi kondensujący w stosunku do cykloheksanolu. W wyniku tego działania powstają związki nienasycone, których zawartość charakteryzuje liczba jodowa.

W przypadku stosowania umiejętnie przygotowanych kontaktów miedziowych Raneya pozbawionych tlenku glinu

w produktach ciekłych reakcji nie występowały związki nienasycone (tablica I i II). Specjalnie wykonane próby odwodorniania cykloheksanolu w obecności kontaktu zawierającego wodorotlenek glinu (pozostały po ługowaniu) wykazały tworzenie się związków nienasyconych (3–4% wag. w produktach ciekłych).

Jest faktem godnym uwagi, że najbardziej aktywny kontakt miedziowy w ziarnach posiadał przełom jasny, niewytrawiony. Stąd można twierdzić, że reakcja odwodorniania, zachodząca z dużą szybkością na tym kontakcie, przebiegała na najbardziej zewnętrznej powierzchni ziarna, a nie w jego wnętrzu.

5. Wnioski

Zbadano przydatność kontaktów miedziowych otrzymanych metodą Raneya[®] do produkcji cykloheksanu.

Podano wyniki badań działania katalitycznego kontaktu miedziowego w postaci pastylek i ziarn przygotowanych ze stopu Cu-Al trawionego ługiem sodowym.

Omówiono wpływ sposobu przygotowania i ługowania stopu Cu-Al na aktywność kontaktu i selektywność działania. Wykazano szkodliwy dehydratacyjny wpływ na cykloheksanol tlenku glinu zawartego w kontaktach niedostatecznie odmytych od jonów OH⁻. Stwierdzono, że aktywność badanych kontaktów miedziowych zależała również od dalszej (już po wytrawieniu) ich genezy.

Przeprowadzono analizę stosunku $\frac{\lg K_0}{E}$ dla badanych kontaktów miedziowych i cynkowo-żelaznych. Wykazano, że dla wszystkich zbadanych kontaktów zmiana jakości miejsc aktywnych powoduje również zmianę ilości miejsc biorących udział w reakcji.

Energie aktywacji reakcji odwodorniania w obecności miedzi otrzymanej metodą Raneya w postaci ziarna i pastylek były różne i wynosiły odpowiednio 7700 kal/mol i 14600 kal/mol.

Optymalna temperatura pracy tych kontaktów w porównaniu z kontaktami stopowymi cynkowo-żelaznymi jest o 140°C niższa, a ponadto kontakty te działały bardziej selektywnie.

Otrzymano 11.IX.54.

Literatura

1. E. Treszczanowicz, Prace GIChP nr 4, 1 Warszawa PWT (1951)
2. E. Treszczanowicz, Ł. Dropiewska „Wpływ sposobu chłodzenia oraz temperatury topnienia stopu cynkowo-żelaznego na jego aktywność katalityczną”. (praca nieopublikowana) IChO.
3. St. Chwaliński i M. Januszkiewicz (praca nieopublikowana).
4. A. A. Bałandin, Z. phys. Chem. (B) **19**, 451 (1932)
5. Constable, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 355 (1926).

Ocena kontaktów MgO—SiO₂ do syntezy butadienu z alkoholu etylowego na podstawie zachowania się w reakcji peroksydatywnego utleniania indygokarminu

H. Leszczyńska, Zb. Leszczyński i E. Treszczanowicz

Zakład Syntezy Kontaktowej — IChO

66.097.3 : 661.715.3.52 : 547.262.09

Stwierdzono zależność między aktywnością kontaktu MgO—SiO₂ w syntezie butadienu a jego działaniem katalitycznym w procesie utleniania indygokarminu. Na tej podstawie możliwe wydaje się zastosowanie reakcji utleniania indygokarminu jako skróconej i szybkiej metody do kontroli przygotowania kontaktu, badania jego aktywności oraz wpływu przegrzań i temperatury aktywacji i regeneracji na pracę kontaktu. Podano wyniki badań rentgenograficznych i wielkości powierzchni właściwych badanych kontaktów.

Установлена зависимость между активностью катализатора $MgO-SiO_2$ синтеза бутадиена и его каталитическим действием в процессе окисления индигокармина. На этом основании кажется возможным применение реакции окисления индигокармина в количестве сокращенного и быстрого метода к контролю приготовления катализатора, исследования его активности и к определению влияния перегрева, температуры активации и регенерации на работу катализатора. Изложены результаты рентгенографических исследований и величины удельной поверхности исследуемых катализаторов, применяемых в местной и заграничной промышленности.

The relation between the activity of $MgO-SiO_2$ catalyst in the synthesis of butadiene and its catalytic efficiency in the process of indigo carmine oxidation has been established. It appears possible applying the reaction of indigo carmine oxidation as a short and speedy method: of control in catalyst preparation, of investigating their activity and the influence on their work of overheating and temperature of activation and regeneration. The results of x-ray investigating and examining the specific surface of the Polish and the foreign catalysts have been given.

W związku z prowadzonymi badaniami porównawczymi krajowych i zagranicznych kontaktów do syntezy butadienu z alkoholu wynika konieczność określenia ich własności fizykochemicznych, a w szczególności zachowania się w reakcji peroksydatywnego utleniania, które stanowi nowy proponowany przez nas tekst doświadczalny.

Testy takie, chociaż nie mają niekiedy dostatecznego wytłumaczenia naukowego, stosowane są często i oddają duże usługi podczas kontroli przygotowywania kontaktów¹⁾.

Reakcja peroksydatywnego utleniania stosowana jest od kilku lat w pracach A. Krausego²⁾, który wiąże aktywne zachowanie się kontaktu w tej reakcji z rodnikową budową ciała stałego (kontaktu).

Jak wynika z naszych badań istnieje zależność między aktywnością tlenków $MgO-SiO_2$ w reakcji peroksydatywnego utleniania indygokarminu a aktywnością ich w reakcji otrzymywania butadienu z alkoholu³⁾.

Dlatego celowe wydaje się wykorzystanie metodyki tych pomiarów jako testu do badania kontaktów do syntezy butadienu.

W celu pełniejszego scharakteryzowania własności obu badanych kontaktów określono ich skład chemiczny, dokonano pomiarów wielkości powierzchni właściwej i pomiarów rentgenograficznych.

Wykazano, że oba kontakty posiadają ten sam skład jakościowy: $MgO-SiO_2$ oraz zbliżony skład ilościowy.

Wielkość krystalitów tlenku magnezu jest prawie taka sama w obu kontaktach. Pewne różnice jakościowe występujące w rentgenogramach mogą być spowodowane obecnością zanieczyszczeń, względnie stosowaniem różnych typów krzemionki do produkcji tych kontaktów.

Wielkość powierzchni właściwej jest w obu kontaktach bardzo zbliżona, przy czym zależy w silnym stopniu od przegrzania kontaktu w czasie pracy w reaktorze i podczas regeneracji utleniającej.

Kontakt polski jest bardziej wrażliwy na przegrzania od kontaktu zagranicznego.

Stosując proponowany test wyznaczono m. in. temperaturę aktywacji i regeneracji kontaktu, która wyniosła około 400°C, oraz zaobserwowano niekorzystny wpływ przegrzania kontaktu do 700°C na jego aktywność, co dobrze się zgadza z wynikami pomiarów w reakcji syntezy butadienu (patrz praca następna w tymże zeszycie „Przemysłu Chemicznego”).

Skład chemiczny badanych kontaktów

Tablica 1

Nazwa kontaktu	Zawartość składników w % wag.					
	MgO	SiO ₂	Fe*)	Ca*)	Ti*)	Al*)
Kontakt polski przygotowany w jednym z krajowych zakładów 20.IV.1953 r.	70,1	29,9	ślady	ślady	—	—
Kontakt zagraniczny przygotowany w Ed-dington 1945 wg recepty Chem. Inst. Bad.	60,0	40,0	ślady	ślady	ślady	ślady

*) oznaczenie na podstawie analizy spektralnej wykonanej w Zakładzie Fizyki Technicznej IChO.

Wielkość powierzchni właściwej badanych kontaktów

Pomiary wielkości powierzchni właściwej kontaktu do syntezy butadienu z alkoholu etylowego przeprowadzone zostały metodą adsorpcji fizycznej par dwutlenku węgla w temperaturze $-78^{\circ}C$. Wielkości powierzchni właściwej obu kontaktów obliczono metodą Brunauera, Emmeta i Tellera. Określono następnie przybliżone względne wielkości powierzchni badanych kontaktów, przyjmując za 1,0 wielkość powierzchni kontaktu krajowego aktywowanego w temperaturze 400°C.

Tablica 2

Nazwa kontaktu	Temp. aktywacji °C	Bezwzględna wielkość powierzchni m ² /g	Względna wielkość powierzchni
Kontakt z krajowego zakładu przemysłowego nie- używany	nieakty- wowany	65	0,8
Kontakt z krajowego zakładu przemysłowego nie- używany	400	81	1,0
Kontakt polski używany, przegrzany powyżej 600°	400	25	0,3
Kontakt zagraniczny nie- używany	400	90	1,1
Kontakt zagraniczny nie- żywany	480	60	0,7

Z zestawienia w tablicy 2 wynika, że wielkości powierzchni właściwej kontaktów polskiego i zagranicznego aktywowanych w temperaturze 400°C są bardzo zbliżone.

Stwierdzono wyraźnie na przykładzie kontaktu zagranicznego, że wielkość powierzchni właściwej zmniejsza się po aktywacji kontaktu w temperaturze 480°C. Wyraźnie również zaznacza się wpływ przegrzania kontaktu krajowego powyżej 600°C, gdy powierzchnia właściwa zmniejsza się trzykrotnie.

Badania rentgenograficzne

Badania te wykonane zostały w Zakładzie Fizyki Technicznej IChO. Ponieważ zbadane w procesie syntezy butadienu kontakty były przygotowane z surowców różnego pochodzenia, uznano za celowe wykonanie ich rentgenogramów.

Badano kontakt przygotowany w krajowych zakładach nieużywany i używany oraz kontakt z zakładów w Ed-dington — również nieużywany i używany.

Tło rentgenogramów dla kontaktów nieużywanych było dużo wyraźniejsze niż dla kontaktów używanych, co można wytłumaczyć obecnością węgla na kontaktach używanych. Na rentgenogramach kontaktów nieużywanych zaobserwowano słabo zaznaczony i rozmyty pierścień krzemionki bezpostaciowej oraz pierścień Debeya pochodzący od tlenku magnezu. Różnica jasności tła rentgenogramów kontaktu polskiego i zagranicznego mogła być spowodowana zanieczyszczeniami, względnie innym typem składników, przede wszystkim krzemionki. Jak wiadomo kontakt polski zawierał krzemionkę bezpostaciową SiO_2 ze złóż krajowych, a kontakt za-

graniczny przygotowany był prawdopodobnie przy użyciu ziemi okrzemkowej pochodzenia zwierzęcego, jak np. ziemia okrzemkowa Lüneburger Heide z pokładów koło Hanoweru⁵⁾. Intensywność pierścieni rentgenogramów była zdecydowanie większa dla kontaktów nieużywanych.

Oznaczono wielkość krystalitów tlenku magnezu zawartego w kontaktach:

Kontakt krajowy — wielkość ziarna 95 Å.

Kontakt zagraniczny — wielkość ziarna 100 Å.

Wielkości krystalitów były więc bardzo zbliżone do wyznaczonych przez Rubinsteina⁴⁾.

Nie określono wielkości ziarna dla kontaktów zawierających osadzony węgiel, gdyż intensywność pierścieni była zbyt mała dla badań mikrofotometrycznych.

Na podstawie przeprowadzonych badań rentgenowskich należy stwierdzić, że kontakt polski i kontakt zagraniczny nie wykazują zasadniczych różnic. Wielkości ich zasadniczych kryształów elementarnych są bardzo zbliżone.

A k t y w n o ś ć k o n t a k t ó w b a d a n y c h w r e a k c j i p e r o k s y d a t y w n e g o u t l e n i a n i a i n d y g o k a r m i n u³⁾

Metodykę pomiarów zaczerpnięto z prac A. Krausego²⁾. Na podstawie przeprowadzonych przez nas prób stwierdzono, że istnieje zależność między aktywnością kontaktu MgO—SiO₂ w syntezie butadienu a jego działaniem katalitycznym w procesie utleniania indygokarminu.

Jak wynika z danych tablicy 3 czas odbarwienia indygokarminu w obecności kontaktów krajowego i zagranicznego aktywowanych w temperaturze 400°C jest bardzo zbliżony, co dowodzi, że aktywność obu kontaktów w tej reakcji jest prawie taka sama.

Tablica 3

Nazwa kontaktu	Czas całkowitego odbarwienia indygokarminu w min			Przegrzany do 700°		
	nie-aktywowany	aktywowany w 400°C	aktywowany w temp. 480°C			
				2 godz	4 godz	6 godz

Kontakt z krajowego zakładu przemysłowego

140 13 28 34 63 77

Kontakt pochodzenia zagranicznego z Zakładów w Eddington

83 15 28 27 45 57

Po zaktywowaniu kontaktów w temperaturze 480°C aktywność ich w reakcji utleniania indygokarminu zmniejsza się bardzo wyraźnie, tak że czas całkowitego odbarwienia jest dwukrotnie większy. Jest to całkowicie zgodne z bada-

niami tych kontaktów w syntezie butadienu, z których wynika, że optymalna temperatura regeneracji kontaktów leży w granicach 400—440°C⁵⁾.

W reakcji peroksydatywnego utleniania indygokarminu jeszcze wyraźniej zaznacza się wpływ przegrzań kontaktu. Np. wobec kontaktu krajowego przegrzanego do 700°C reakcja przebiega w sześciokrotnie dłuższym czasie (w ciągu pierwszych 6 godzin) niż przy tymże kontakcie przed przegrzaniem.

Wyrażną dezaktywację wskutek przegrzania kontaktu stwierdzono w badaniach w reakcji otrzymywania butadienu z etanolu.

Analogiczne i zbliżone wyniki uzyskano na kontakcie z zakładów w Eddington.

Porównując wpływ przegrzań kontaktu krajowego i zagranicznego na szybkość reakcji peroksydatywnego utleniania indygokarminu należy zauważyć, że przegrzanie powoduje większy stopień obniżenia aktywności kontaktu krajowego niż zagranicznego.

Jak wynika z przedstawionej pracy, jak również z badań obu kontaktów w procesie otrzymywania butadienu w skali laboratoryjnej, celowe wydaje się stosowanie reakcji peroksydatywnego utleniania indygokarminu jako skróconego i szybkiego testu podczas kontroli aktywności kontaktu do otrzymywania butadienu.

Metodykę pomiarów, stosowaną podczas przeprowadzania peroksydatywnego utleniania indygokarminu, przejęto bez zmian z prac A. Krausego.

Podsumowując wyniki uzyskane w opisanych badaniach własności fizykochemicznych oraz aktywności kontaktów krajowego i zagranicznego należy stwierdzić, że kontakty te są bardzo zbliżone pod względem wielkości powierzchni właściwej, wielkości krystalitów, składu chemicznego oraz aktywności w procesie peroksydatywnego utleniania indygokarminu.

Z badań tych wynika dalej, że optymalna temperatura aktywacji i regeneracji kontaktu wynosi w przybliżeniu 400°C, co zgadza się z danymi W. Szukiewicza⁶⁾.

Przegrzewania kontaktu powodują wyraźne zmniejszenie wielkości powierzchni właściwej oraz zmniejszenie aktywności kontaktu, co potwierdzają również badania tych kontaktów w reakcji otrzymywania butadienu w skali laboratoryjnej w następnym artykule.

Otrzymano 31.VII.54.

Literatura

1. Frankenburg W. G., Komarewsky V. I., Rideal E. K., Advances in Catalysis, New York 1952
2. Krause A., Przem. Chem., **6(29)**, 377 (1950)
3. Treszczanowicz E., Leszczyńska H., Sprawozdanie GICHP (nieopublikowane)
4. Rubinstein A., Ż. fiz. Chimii, **14**, 1209 (1940)
5. Treszczanowicz E., Leszczyńska H., Leszczyński Zb., Sprawozdanie IChO (nieopublikowane)
6. Szukiewicz W., Klonowski T., Cybulski K., Werbachowski T., Terlecki A., Sprawozdanie Chem. Inst. Badawczego, Warszawa 1936 (nieopublikowane).

Porównawcze badania kontaktów do syntezy butadienu z alkoholu etylowego

H. Leszczyńska, Zb. Leszczyński i E. Treszczanowicz *)

Zakład Syntezy Kontaktowej — IChO

66.097.3 : 661.715.3.52 : 547.262.09

Przeprowadzono porównawcze badania kontaktów MgO—SiO₂ krajowego i zagranicznego w reakcji otrzymywania butadienu z etanolu w skali laboratoryjnej. Ustalono wpływ temperatur regeneracji i pracy kontaktu na wydajność procesu. Wyznaczono optymalne warunki pracy obu badanych kontaktów. Określono zużycie alkoholu w przeliczeniu na 1 kg otrzymanego butadienu, wydajność teoretyczną, wydajność w przeliczeniu na alkohol wprowadzony i na alkohol, który prze-reagował, oraz stopień przereagowania alkoholu. Na podstawie osiągniętych wyników podano wykresy Sankeya. Omówiono wpływ przegrzań podczas pracy i regeneracji kontaktu na jego aktywność. Podano przypuszczalne przyczyny obserwowanych w ruchu niższych wydajności i dezaktywacji kontaktu w jednym z krajowych zakładów.

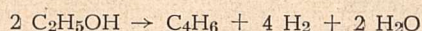
*) w części eksperymentalnej uczestniczyli: I. Jaworska, A. Janowski i Z. Piltz.

Проведены сравнительные исследования в лабораторном масштабе заграничного и местного катализаторов $MgO-SiO_2$ в реакции получения бутадиена из этанола. Установлено влияние температур регенерации и работы катализатора на производительность этого процесса. Определены оптимальные условия работы обоих исследуемых катализаторов. Определены израсходование спирта в пересчете на 1 кг полученного бутадиена, выход теоретический, выход в пересчете на введенный и прореагированный спирт и также степень его прореагирования. На основании полученных результатов составлены для сравнения графики Санкейя. Определены также влияние перегревов во время работы и регенерации катализатора на его активность. Изложены предполагаемые причины наблюдаемого во время процесса снижения выходов и дезактивации катализатора на одном из местных заводов.

Comparative investigation of two $MgO-SiO_2$ catalysts (the one of Polish production, the second of foreign origin) in a laboratory synthesis of butadiene from ethanol has established the influence of temperature of regeneration and of the work of catalyst on the yield of process. The optimum conditions of the work of both catalysts have been found. The consumption of alcohol per 1 kg of butadiene obtained, the theoretical yield, the yield in proportion to the alcohol introduced and to the alcohol converted, and the degree of alcohol conversion have been determined. The Sankey diagrams based on these results have been given. The influence on the activity of catalyst of overheating during the process and during regeneration has been discussed. The analysis is given of the probable causes of lower yield and of desactivation of the catalyst in one of the Polish plants.

Wprowadzenie

Proces jednostopniowy otrzymywania butadienu z alkoholu etylowego na kontakcie dwuskładnikowym obejmuje bezpośrednią przemianę etanolu w butadien wg następującego schematu:



Stosowane w procesie jednostopniowym kontakty posiadają własności odwadniające (dehydratacyjne) i odwodorniające. W toku procesu jednostopniowego obok produktów ujętych równaniem reakcji powstaje szereg produktów ubocznych, głównie etylen, butylen, eter etylowy, tlenek i dwutlenek węgla, metan i węglowodory wyższe. Dlatego pożądane jest, aby stosowane w tym procesie kontakty wykazywały selektywność działania, tak aby proces przebiegał w kierunku butadienu z możliwie najwyższą wydajnością.

Uczony radziecki Lebediew opracował¹⁾ metodę bezpośredniego otrzymywania butadienu z alkoholu etylowego w obecności kontaktu dwuskładnikowego opartego na krzemionce lub tlenku glinu jako składnikach dehydratacyjnych i tlenkach metali w charakterze kontaktów odwodorniających. W latach późniejszych (1934—38) w Chemicznym Instytucie Badawczym w Warszawie opracowano metodę otrzymywania butadienu z etanolu również w procesie jednostopniowym na kontakcie SiO_2-MgO ²⁾.

Metoda ta została w roku 1940 przyjęta w USA. Kontakt poddano uzupełniającym badaniom w celu zwiększenia jego aktywności i trwałości. Stosowano różnego typu aktywatory, przy czym stwierdzono, że np. dodatek tlenków chromu i tantalum obniża optymalną temperaturę reakcji³⁾. Brak jednak bliższych danych o tych badaniach.

Wydajność uzyskiwana w obecności tego zagranicznego kontaktu w instalacji produkcyjnej w reaktorze z kąpielą solną zabezpieczającą dobre warunki cieplne procesu wynosiła 31—34% licząc na przereagowany alkohol.

Jak wynika z ostatnich publikacji^{3, 5)} na kontakcie Liebediewa wydajność dochodzi do 40%, licząc na alkohol, który przereagował.

Różnice w działaniu kontaktów o tym samym składzie mogą być powodowane innymi własnościami fizykochemicznymi składników, zmianami w warunkach przygotowania kontaktu, aktywacji oraz w warunkach cieplnych procesu.

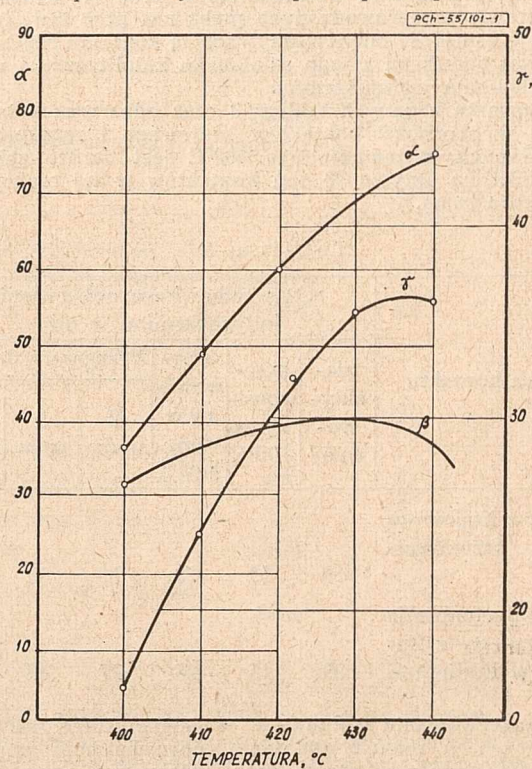
Przyczynę niezadowalającej wydajności butadienu w instalacji produkcyjnej w jednym z naszych zakładów przypisywano małej aktywności kontaktu polskiego. Nie zwracano uwagi na wpływ systemu grzejnego przegrzewacza i pieca kontaktowego. Projektant instalacji fabrycznej nie zabezpieczył odpowiednich warunków termicznych w przegrzewaczu par oraz w reaktorze dla właściwego przebiegu syntezy.

W przegrzewaczu par oraz reaktorze niewątpliwie zachodzą silne przegrzania par substratu. W związku z tym, że zdania odnośnie przyczyn niskich wydajności butadienu w wymienionym zakładzie przemysłowym były podzielone, zdecydowano się na wyjaśnienie tej sprawy na drodze porównawczego zbadania w skali laboratoryjnej aktywności kontaktu krajowego (z ruchu) i zagranicznego (z Eddington) jako wzorca. Dla łatwiejszego porównania aktywności kontaktów obliczano wydajności w procesie *) w sposób analogiczny do stosowanego w krajowym zakładzie oraz podanego w publikacji Corsona³⁾.

*) równania stosowanych obliczeń wydajności procesu podano w końcu artykułu.

Aparatura zastosowana do prób porównawczych

Doświadczenia wykonano w piecu elektrycznym jednorurkowym z rurą ze stali kwasoodpornej KNR o średnicy 34×30 mm. Rura była wtopiona w blok z glinu metalicznego, na który nawinięto drut oporowy w sposób, który za-



Rysunek 1

Wykres zmian wydajności butadienu i stopnia przereagowania alkoholu w zależności od temperatury reakcji na kontakcie z Eddington.

α — stopień przereagowania alkoholu w % wag.
β — wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol, który przereagował w % wag.
γ — wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony w % mol.

pewni jednakowy rozkład temperatury w warstwie kontaktu.

Oddzielne ogrzewanie przegrzewacza umożliwiło niezależną regulację temperatury par spirytusu przed wejściem na kontakt co, jak się okazało, ma dla syntezy niepoślednie znaczenie⁴⁾. Specjalne przyrządy pomiarowe zapewniły dokładny pomiar oraz regulację temperatury.

Badania aktywności kontaktu z Eddington w reakcji otrzymywania butadienu

W tej części pracy stosowano stałe obciążenie kontaktu (zgodnie z obciążeniem stosowanym w instalacji produkcyjnej w kraju) wynoszące 267 g alkoholu etylowego, licząc na 100% alkohol na 1 kg kontaktu na 1 godz.

Tablica I

Czas doświadczenia w godz.	Temperatura		Wkroplo- no alko- holu 100 % w g	Otrzymano alkoholu 100 % powrotnego w g	α Stopień przereago- wania w % wag.	Ilość butadie- nu w g	β wydajność butadienu na alkohol przereago- wany w % wag.	γ wydajność butadienu alkohol wprowadzo- ny w % mol.	Ilość gazu w l	Analiza gazowa w % objętośc.
	w reaktorze °C	w prze- grzewa- czu °C								
3	400	370	182	99	45,6	20,2	24,4	18,9	18	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 - 0,2\% \\ \text{O}_2 - 0,2\% \\ \text{C} = \text{C} - 14,8\% \\ \text{CO} - 0,4\% \\ \text{H}_2 - 84,4\% \end{array} \right\}$
3	400	370	182	119	34,6	17,2	27,2	16,0	16	
3	400	370	182	114	37,5	15,6	22,8	14,6	11	
3	400	370	182	137	24,8	13,9	30,9	13,0	10	
regeneracja 12 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
3	430	370	182	99,5	72,0	39,1	30,2	36,6	34	
3	430	370	182		69	40,7	30	38,2	35	
3	430	370	182	118,0		36,3		34,0	33	
3	430	370	170	66,0	33,5	29,8	33,5	29		
regeneracja 12 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
3	440	370	182	93,0	74,5	40,6	29,7	38,1	36	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 - 0,4\% \\ \text{O}_2 - 0,2\% \\ \text{C} = \text{C} - 16,4\% \\ \text{CO} - 0,6\% \\ \text{H}_2 - 82,4\% \end{array} \right\}$
3	440	370	182		73,9	39,7	28,7	37,1	34	
3	440	370	182	98,0		36,7		34,3	35	
3	440	370	182	73,2	36,5	27,6	34,2	33		

Do doświadczeń użyto alkohol etylowy rektyfikowany o stężeniu 96% obj.

Reaktor wypełniono kontaktem w ilości 215 g (410 ml). Kontakt aktywowano 12 godz w temperaturze 400°C przy przepływie powietrza 100 l na 1 l kontaktu na godzinę.

Z szeregu przeprowadzonych doświadczeń opisano jako najbardziej charakterystyczną serię badań w zakresie temperatur od 400 — 440° (tabl. I, rys. 1).

Seria ta obejmuje trzy 12-godzinne cykle doświadczeń. Po każdym 3 godzinach trwania reakcji przeprowadzano bilans. Do obliczeń wydajności przedstawionych na wykresie 1 brano pod uwagę średnią wydajność z pełnych 12 godzin trwania cyklu.

Z wyników przedstawionych w tabl. I oraz krzywych umieszczonych na rys. 1 wynika, że optymalna temperatura pracy kontaktu leży w granicach 430—440°C. Wprawdzie w zakresie tych temperatur wydajność (γ) butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony nadal wzrasta, jednakże maksimum krzywej wydajności (β) licząc na alkohol, który przereagował ustala się już w temp. 430°C.

Stopień przereagowania alkoholu (α) w zakresie badanych temperatur wzrasta od 35,6 do 73,9% wag., przy czym za-

obserwować można wyraźną zależność pomiędzy stopniem przereagowania (α) a wydajnością liczoną na alkohol wprowadzony (γ).

Poniżej i powyżej podanej granicy temperatur optymalnych wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony gwałtownie spada i przy temp. 400°C wynosi zaledwie 15,6%, a przy 480°C — 29,5% mol.

Wykonano serię doświadczeń w warunkach zwiększonego obciążenia kontaktu. W pierwszej serii zwiększono obciążenie 1,5 raza w stosunku do stosowanego przez nas dotychczas tzn. do 391 g alkoholu w przeliczeniu na alkohol 100-procentowy na 1 kg kontaktu na godz.

W drugim cyklu zwiększono obciążenie dwukrotnie, tj. do 534 g alkoholu w przeliczeniu na 100-procentowy na 1 kg kontaktu na godz. Wyniki zamieszczono w tablicy II.

Przy obciążeniu kontaktu zwiększonym do 391 g alkoholu na kg kont. na godz w pierwszych dwóch godzinach syntezy stwierdzono stosunkowo małe (3—5%) obniżenie wydajności butadienu (β), po dłuższym jednak czasie następuje szybkie blokowanie kontaktu wskutek zwiększonych ilości osadzonego na nim węgla. Dlatego wydajność butadienu (β) po czterech godzinach prowadzenia procesu spada z 29 do 21% wag.

Tablica II

Czas doświadczenia w godz.	Temperatura		Obciążenie kontaktu w g alk. 100% na 1 kg kontaktu na godz.	Wkroplo- no alkoholu 100% w g	Otrzymano alkoholu 100% powrotnego w g	α stopień przereago- wania alko- holu w % wag	Ilość butadie- nu w g	β wydajność butadienu na alkohol przereago- wany w % wag	γ wydajność butadienu na alkohol wprowadzo- ny w % mol.	Ilość gazu w l
	w reaktorze °C	w prze- grzewa- czu °C								
2	450	370	391	182	39,1	78,5	41,5	29	39	30
2	450	370		182	53,5	70,6	35,3	27,5	33	36
regeneracja 12 godz., w temp. 400°C, przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
2	460	370	391	182	26,5	85,2	42,4	27,4	39,5	44
2	460	370		182	39,9	78,1	30,0	21,0	28,2	42
regeneracja 12 godz. w temp. 400°C, przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
2	460	370	534	182	43,5	76,1	33,5	24,2	31,4	21
2	460	370		182	37,5	79,5	37,2	25,7	35,0	22

Tablica III

Czas doświadczenia w godz.	Temperatura		Wkropło- no alko- holu 100% powrotnego w g	Otrzymano alkoholu 100% powrotnego w g	α stopień przereago- wania w % wag.	Ilość bu- tadienu w g	β Wydajność butadienu na alkohol przereago- wany w % wag.	γ Wydajność butadienu na alkoholi wprowadzo- ny w % mol.	Ilość gazu w l	Analiza gazowa % obj.
	w reaktorze °C	w prze- grzewa- czu °C								
4	400	370	242	152	37,1	28,8	32	20,2	21	CO ₂ — 0,4% O ₂ — 0,2% C = C — 24,0% CO — 0,6% H ₂ — 74,8%
3	400	370	182	120	34,0		27,1	15,8	15	
3	400	370	182	117	35,7		32,5	19,8	15	
regeneracja 10 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
3	410	370	182	101	44,5	19,3	23,9	18,1	20	CO ₂ — 0,4% O ₂ — 0,2% C = C — 23,6% CO — 0,4% H ₂ — 75,4%
3	410	370	182	122	33,0	23,1	38,5	21,6	18	
2	410	370	182	72	41,0	16,6	33,2	23,1	13	
regeneracja 10 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
3	420	370	182	86,2	52,6	29,5	31,0	27,5	25	CO ₂ — 0% O ₂ — 0% C = C — 23,0% CO — 0,4% H ₂ — 76,6%
3	420	370	182	95,6	77,5	24,8	28,8	23,2	21	
3	420	370	182	107	41,4	26,6	35,5	25	21	
regeneracja 10 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
3	430	370	182	62	66,0	27,9	23,2	26,1	24	CO ₂ — 0,4% O ₂ — 0,2 C = C — 29,0% CO — 0,6% H ₂ — 69,8%
3	430	370	182	61	65,5	40,3	33,2	37,8	25	
3	430	370	182	72,5	60,0	33,5	30,6	31,1	22	
regeneracja 10 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
3	440	370	182	53,3	71	39,5	30,7	37	35	CO ₂ — 0,4% O ₂ — 0,2% C = C — 29% CO — 0,4% H ₂ — 70%
3	440	370	182	48,2	73,1	40,2	30,2	37,6	39	
3	440	370	182	59,5	67,5	40,4	32,9	37,8	31	
regeneracja 10 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
3	450	370	182	39,4	78,3	38,2	26,8	35,8	38	—
3	450	370	182	35,4	80,5	41,5	28,4	39	42	
regeneracja 10 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/1 kont./godz.										
3	460	370	182	36,1	80	41,2	28,4	38,6	46	—
3	460	370	182	18,5	90	42,1	25,8	39,5	44	
3	460	370	182	25,8	86	41	26,1	38,4	43	

Istnieje możliwość, że dezaktywacja kontaktu wystąpiłaby jeszcze bardziej wyraźnie podczas dłuższej pracy kontaktu.

W warunkach obciążenia kontaktu około 534 g alkoholu na kg kont. na godz proces przebiega również z wydajnością butadienu mniejszą niż w przypadku obciążenia optymalnego.

Badania kontaktu krajowego

Badania tego kontaktu przeprowadzono w analogicznych jak dla kontaktu z zakładów w Eddington warunkach obciążenia i aktywacji. Podobnie również prowadzono bilansowanie doświadczeń. Przeprowadzono cykl doświadczeń (tabl. III, rys. 2) w zakresie temperatur 400—460°C.

W powyższych doświadczeniach stwierdzono, że w zakresie badanych temperatur wydajność butadienu (β), w przeliczeniu na alkohol który przereagował (rys. 2), wzrastała nieznacznie w temperaturach od 410° do 440°C, po czym opadała do ok. 28% wag w temperaturze 460°C.

Maksymalna wydajność (β) w temperaturze 420°C wynosiła 32,8% wag. Inaczej przedstawiała się krzywa wydajności butadienu obliczanej na alkohol wprowadzony (γ). W zakresie badanych temperatur 400—460°C wzrastała ona bardzo gwałtownie od 17,9% mol. do 38,8% mol. Wydajność ta już w temperaturze 440°C wzrastała prawie dwukrotnie (do 37,4%).

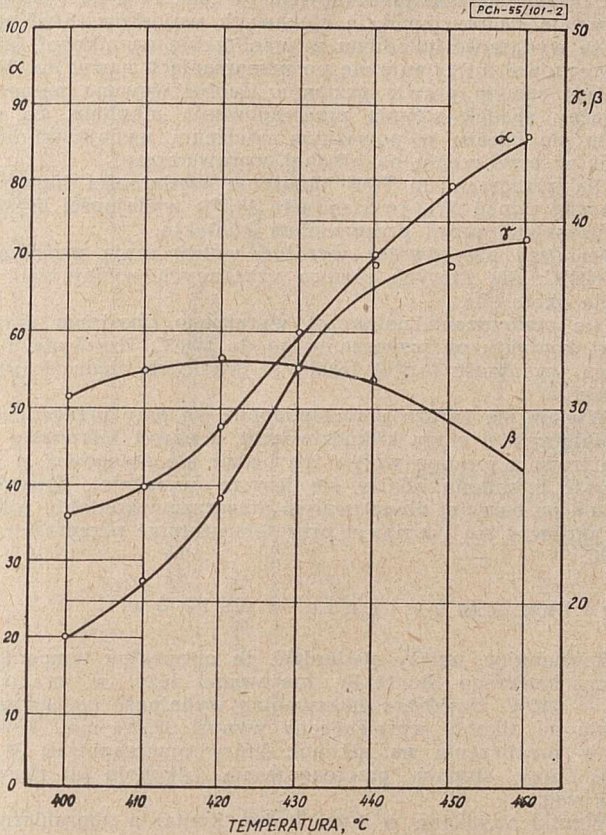
Ponieważ temperatura ta leżała również w granicach temperatur optymalnych dla wydajności obliczanej na alkohol, który przereagował, należało uważać ją za najkorzystniejszą temperaturę procesu.

Stopień przereagowania alkoholu wzrastał od 35% wag. w temperaturze 400°C do 85% wag w temperaturze 460°C.

Badania nad regeneracją kontaktu

Na podstawie podanych w poprzednim artykule badań zmian własności fizykochemicznych kontaktu za pomocą te-

stów uproszczonych stwierdzono, że optymalna temperatura regeneracji kontaktu powinna znajdować się w pobliżu 400°C.



Wykres zmian wydajności butadienu i stopnia przereagowania alkoholu w zależności od temperatury reakcji na kontakcie krajowym.
α — stopień przereagowania alkoholu w % wag.
β — wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol, który przereagował w % wag.
γ — wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony w % mol.

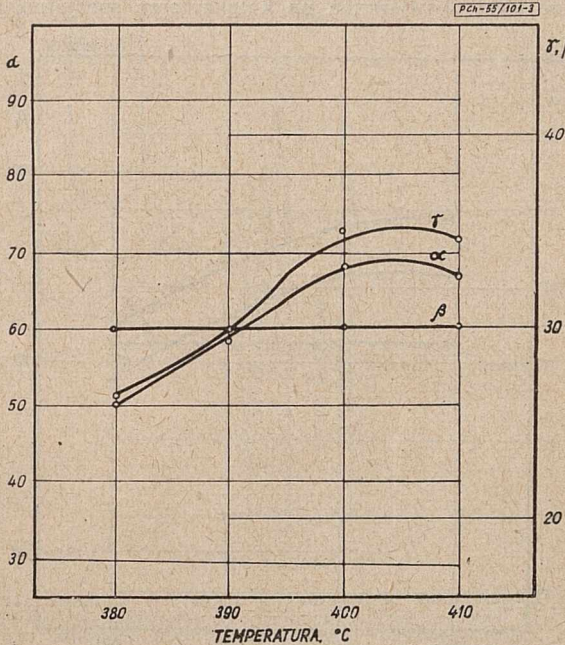
Ponieważ w instalacji produkcyjnej regenerację kontaktu przeprowadza się w temperaturach dużo wyższych**), wyko-

**) Typ reaktora uniemożliwia odprowadzenie dużych ilości wydzielanego w czasie regeneracji ciepła.

nano serię dodatkowych doświadczeń nad regeneracją kontaktu, badając przede wszystkim zależność aktywności od temperatury regeneracji. Kontrolne doświadczenia prowadzono w warunkach stałego obciążenia kontaktu (267 g 100% alk. na 1 kg kontaktu na godz) w temperaturze 440°C w ciągu 6 godzin.

Zbadano wydajność butadienu po regeneracji kontaktu w temperaturach 380°, 390°, 400°, 440°C i przy przepływie powietrza 100 l na 1 kontakt na 1 godz, w ciągu 6 godz.

Stwierdzono, że po regeneracji w temp. niższych — 380° i 390°C wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol, który przereagował, pozostaje bez zmian, natomiast wyraźnie niższy był stopień przereagowania alkoholu i związane z tym wydajności w stosunku do alkoholu wprowadzonego. Dowodzi to, że regeneracja w temperaturach 380° i 390°C nie była



Wykres zmian wydajności butadienu i stopnia przereagowania alkoholu w zależności od temperatury regeneracji kontaktu krajowego.
α — stopień przereagowania alkoholu w % wag.
β — wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol, który przereagował w % wag.
γ — wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony w % mol.

Tablica IV

Czas doświadczenia w godz.	Temperatura		Wkropiono alkoholu 100% w g	Otrzymano alkoholu 100% powrotnego w g	α Stopień przereagow. w % wag.	Ilość butadienu w g	β Wydajność butadienu na alkohol przereagow. w % wag.	γ Wydajność butadienu na alkohol wprowadzony w % mol.	Ilość gazu w l
	w reaktorze °C	w przegrzewaczu °C							
Kontakt po regeneracji 6 godz. w temp. 380°C przy przepływie powietrza 100 l/l kont./godz.									
3	440	370	182	90,5	45	25,9	30,6	24,5	18
3	440	370	182	77,2	57,6	31,0	29,6	29,4	28
regeneracja 6 godz. w temp. 390°C przy przepływie powietrza 100 l/l kont./godz.									
3	440	370	182	79,0	56,6	31,9	30,9	30,5	28,5
3	440	370	182	72,4	60,4	28,6	26,0	27,0	32,0
regeneracja 6 godz. w temp. 400°C przy przepływie powietrza 100 l/l kont./godz.									
3	440	370	182	58,0	68,0	37,6	30,2	35,2	34
3	440	370	182	55,0	69,9	37,3	29,5	35,0	34
regeneracja 6 godz. w temp. 440°C przy przepływie powietrza 100 l/l kont./godz.									
3	440	370	182	56,2	69,4	36,0	28,6	34,4	39,5
3	440	370	182	68,2	62,5	36,0	31,5	34,4	32,0

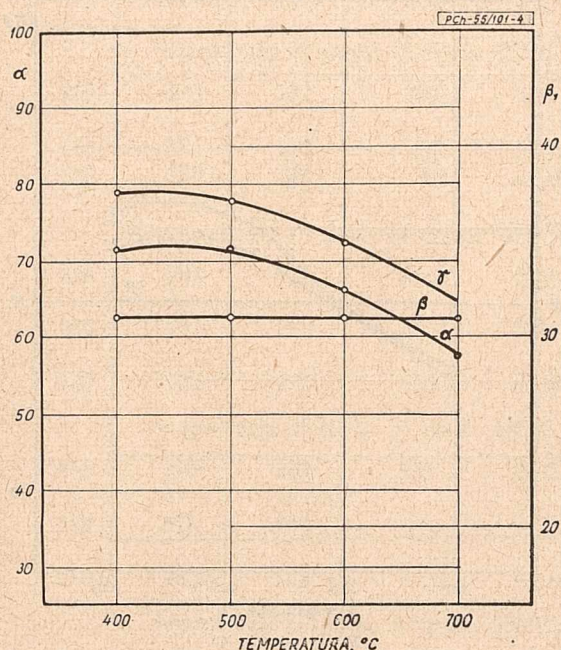
zupełna, a osadzony węgiel został tylko częściowo usunięty.

Wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony po regeneracji w 380°C była mniejsza o około 7%, natomiast jeśli regeneracja zachodzi w temperaturze 390°C — o około 5%. Wydajności butadienu po regeneracji kontaktu w temperaturze 400°C były tego samego rzędu co uzyskane w początkowym okresie pracy kontaktu.

Regeneracja przeprowadzona przy 440°C spowodowała nieznaczne już obniżenie wydajności procesu wskazujące na to, że optymalne warunki regeneracji zostały przekroczone.

Wpływ przegrzań kontaktu

W celu zbadania wpływu przegrzań miejscowych w technicznym piecu kontaktowym na aktywność kontaktu przeprowadzono cykl doświadczeń na katalizatorze specjalnie prze-



Rysunek 4

Wykres zmian wydajności butadienu i stopnia przereagowania alkoholu w zależności od temperatury przegrzań kontaktu krajowego

α — stopień przereagowania alkoholu w % wag.
β — wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol, który przereagował w % wag.
γ — wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony w % mol.

grzewanym w ciągu 2 godz w temperaturach 500°, 600°, 700°C w warunkach przepływu powietrza w ilości 100 l na 1 l kontaktu na godz. Tego rodzaju przegrzania występują w zakła-

dzie przemysłowym podczas pracy w pobliżu „bagnetów” grzejnych szczególnie podczas regeneracji kontaktu.

Uzyskane wyniki przedstawione w tabl. IV i na rysunku 4 pozwalają na wyciągnięcie ciekawych wniosków. Stwierdzono, że wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol, który przereagował, utrzymuje się po przegrzaniach nawet do 700°C na tym samym prawie poziomie. Zaobserwowano natomiast wyraźny spadek stopnia przereagowania alkoholu, co wyraziło się od razu w poważnym obniżeniu wydajności butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony.

Dla przegrzań do 700° obniżenie wydajności butadienu wynosiło ponad 5%, co stanowiło 14,2% wydajności butadienu uzyskanej przed przegrzaniem kontaktu.

Mniejszy ale również wyraźny wpływ mają przegrzania do 600°C, dla których różnica uzyskanych wydajności wynosiła około 3%.

Nie stwierdzono natomiast wyraźnego obniżenia aktywności kontaktu po przegrzaniu go do 500°C. Uzyskana nieco niższa wydajność (0,5%) leżała w granicach błędów doświadczalnych.

Wydaje się bardzo prawdopodobne, że przy przegrzaniach działających w ciągu kilkudziesięciu, a nawet kilkunastu godzin trwania procesu wpływ ich będzie się potęgował, a wydajność butadienu obniży się jeszcze wyraźniej. Przypuszczalnie po bardziej długotrwałym przegrzaniu kontaktu wpływ ten zaznaczy się już nawet przy temperaturze przegrzania do 500°C.

Ogólne omówienie wyników

Reasumując, należy stwierdzić, że optymalna temperatura pracy badanego kontaktu krajowego leży w granicach 430 — 440°C. Uzyskana maksymalna wydajność (γ) w przeliczeniu na alkohol wprowadzony wynosi 37,4% mol. a wyd. (β) w przeliczeniu na alkohol, który przereagował, 31,4% wag., przy stopniu przereagowania alkoholu (α) równym 70% wag.

Wyniki uzyskane w toku badań kontaktu zagranicznego wykazują, że maksymalne wydajności butadienu osiągnąć można w temp. 440 — 450°C. Wynoszą one ok. 35,5% mol w przeliczeniu na alkohol wprowadzony i 30% wag. licząc na alkohol, który przereagował, przy stopniu przereagowania wynoszącym ok. 70%.

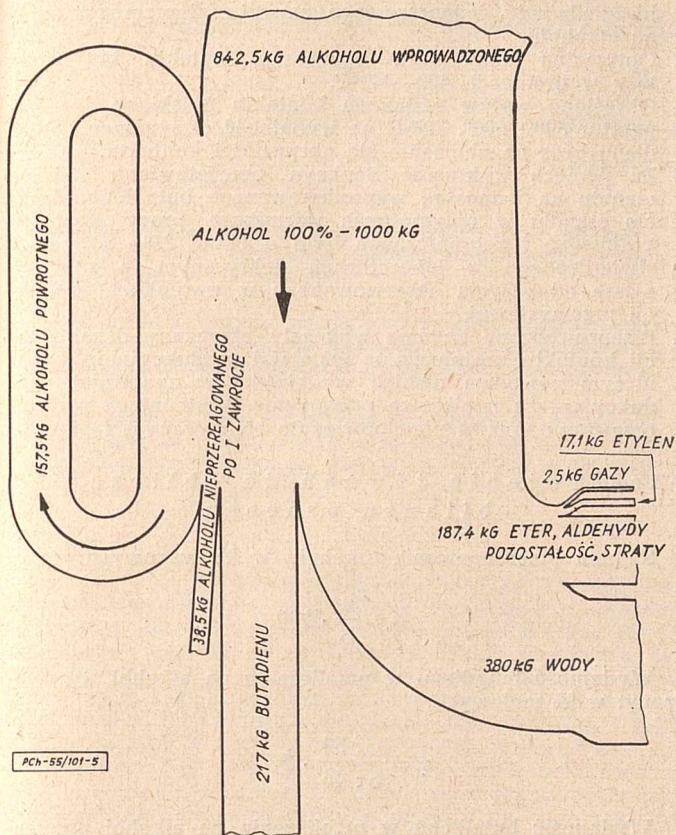
Ponieważ jednak zużycie alkoholu na kg butadienu jest wyższe w tej temperaturze niż w temperaturach niższych, proces należy ze względów ekonomicznych prowadzić w temperaturze 430—440°C.

W granicach tych temperatur stopień przereagowania alkoholu wynosi ok. 69%, a wydajność ok. 35% mol. w przeliczeniu na alkohol wprowadzony.

Wydajność butadienu przy jednorazowym zawróceniu do procesu alkoholu nieprzereagowanego w pierwszym cyklu wynosi dla kontaktu polskiego około 48% wyd. teor. (rysunek 6), a dla kontaktu zagranicznego około 44% wyd. teor. (rysunek 6), licząc na alkohol wprowadzony, wobec 56% wyd. teor. podawanych w literaturze³⁾.

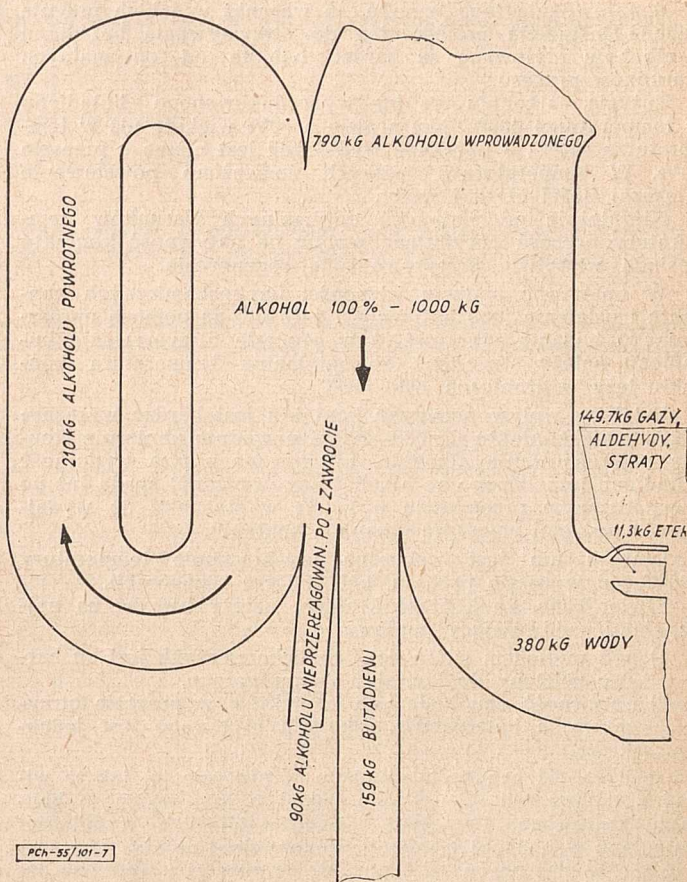
Tablica V

Czas dośw. w godz.	Temperatura		Wkropiono alkoholu 100% w g	Otrzymano z alkoholu 100 % powrotnego w g	α stopień przereagowania alkoholu w % wag.	Ilość butadienu w g	β Wydajność butadienu na alkohol przereagowany w % wag	γ Wydajność butadienu na alkohol wprowadzony w % mol	Ilość gazu l.
	w reaktorze °C	w przegrzewaczu °C							
3	440	370	182	43,2	76,2	44	31,6	41,0	40
3	440	370	182	58,3	67,9	37	30,3	34,6	34
3	440	370	182	42,5	76,5	44	31,7	41,0	45
3	440	370	182	56,2	68,0	36,8	30,0	33,5	40
3	440	370	182	57,2	68,5	35,8	29,0	33,6	37
3	440	370	182	65,0	64,4	38,8	33,0	36,6	36
3	440	370	182	65,4	64,0	35,6	30,4	33,1	32
3	440	370	182	75,6	53,0	34,0	31,8	31,8	28



Rysunek 5

Wykres Sankeya z reakcji otrzymywania butadienu z alkoholu etylowego w optymalnej temperaturze 440°C na kontakcie z Eddington z uwzględnieniem pierwszego zawrotu alkoholu nieprzereagowanego



Rysunek 7

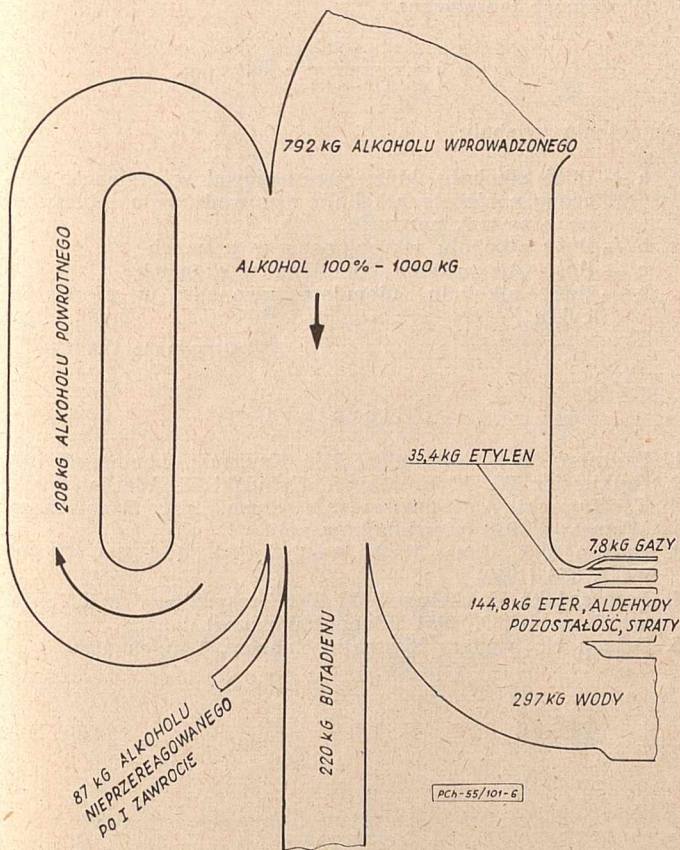
Wykres Sankeya z reakcji otrzymywania butadienu z alkoholu etylowego w temperaturze 400°C z uwzględnieniem pierwszego zawrotu alkoholu nieprzereagowanego, opracowywanego na podstawie zestawień z prac laboratoryjnych w jednym z krajowych zakładów produkcyjnych.

W celu ostatecznego scharakteryzowania i porównania obu kontaktów w procesie otrzymywania butadienu z alkoholu etylowego oraz porównania wydajności butadienu uzyskanych na kontakcie krajowym badanym w IChO w opty-

Tablica VI

U w a g a: wydajności uzyskiwane w instalacji produkcyjnej w krajowym zakładzie są dużo niższe od podanych wydajności osiąganych w skali laboratoryjnej.

Nazwa kontaktu	Temperatura procesu	Zużycie alkoholu 100% w kg na kg butadienu	% Wydajności teoretycznej
Kontakt krajowy badany w skali laboratoryjnej w IChO	440	3,5	48,0
Kontakt krajowy badany w laboratorium fabrycznym	400	4,6	37,8
Kontakt Eddington badany w IChO w skali labor.	440	3,9	44,5



Rysunek 6

Wykres Sankeya z reakcji otrzymywania butadienu z alkoholu etylowego w optymalnej temperaturze 440° na kontakcie krajowym z uwzględnieniem pierwszego zawrotu alkoholu nieprzereagowanego.

malnych warunkach z wydajnością butadienu uzyskaną w temperaturze 400°C w laboratorium fabrycznym załączono tablicę VI zawierającą dane zużycia 100% alkoholu na 1 kg butadienu (obliczone z uwzględnieniem pierwszego zawrotu alkoholu nieprzereagowanego) oraz procent wydajności teoretycznej.

Z porównania tego wynika, że warunki w jakich pracuje badana instalacja produkcyjna do otrzymywania butadienu z alkoholu etylowego są bardzo odległe od optymalnych warunków procesu.

Zużycie alkoholu na kg wyprodukowanego butadienu w temperaturze 400°C jest prawie o 30% większe niż w temperaturze 440°C, a uzyskana wydajność jest niższa o przeszło 20%. W temperaturach niższych zauważono powstawanie większej ilości eteru i wody.

Niezależnie od podanych optymalnych warunków temperatury procesu decydujący wpływ na aktywność kontaktu posiada właściwie przeprowadzona regeneracja.

W oparciu o badania własności fizykochemicznych kontaktu i ustalenie jego aktywności zarówno za pomocą uproszczonego badania jak również w procesie otrzymywania butadienu należy stwierdzić, że optymalna temperatura kontaktu leży w granicach 400—440°C.

Ustalony wpływ przegrzań kontaktu jest bardzo wyraźny; przegrzanie kontaktu do 600—700°C powoduje obniżenie stopnia przereagowania alkoholu, a związana z tym wydajność butadienu (przeliczona na alkohol wprowadzony) spada już po dwugodzinnym przegrzaniu o 14,2% w stosunku do wydajności uzyskanej przed przegrzaniem kontaktu.

Dlatego nie jest wskazane przekraczanie temperatury 500°C ani w czasie procesu, ani podczas regeneracji.

Stwierdzono, że kontakt krajowy należy uważać za najzupełniej zadowalający ponieważ:

- 1) pod względem własności fizykochemicznych jest on bardzo zbliżony do kontaktu zagranicznego,
- 2) aktywność obu badanych kontaktów w procesie otrzymywania butadienu z alkoholu etylowego jest jednokowa.

Jeśli chodzi o zużycie alkoholu w procesie to, jak to wiadać z tablicy VI, stwierdzono nawet pewną wyższość kontaktu krajowego. Przyczyny niezadowalających wydajności butadienu w badanej instalacji produkcyjnej należy więc szukać nie w złej pracy kontaktu, ale w zużytej i wadliwie zaprojektowanej aparaturze, która nie stwarza właściwych warunków pracy kontaktu.

Przyczyny dezaktywacji kontaktu, wynikające z miejscowych przegrzań w instalacji produkcyjnej, nie dadzą się prawdopodobnie usunąć bez całkowitej rekonstrukcji zaprojektowanego elektrycznego pieca kontaktowego.

Zagadnieniu temu należy również poświęcić należytą uwagę przy opracowywaniu nowych instalacji produkcyjnych, gdyż w przeciwnym przypadku nie uda się utrzymać stałej i wysokiej aktywności kontaktu.

W n i o s k i

1. Przeprowadzone w skali laboratoryjnej porównawcze badania kontaktów MgO-SiO_2 krajowego i zagranicznego w reakcji otrzymywania butadienu z etanolu wykazały, że kontakty te należy uważać za równorzędne.
2. W obecności kontaktu polskiego w optymalnej temperaturze 430—440°C, otrzymywano butadien z wydajnością około 37% mol. w przeliczeniu na alkohol wprowadzony i około 31% wag., licząc na alkohol, który przereagował. Wydajność butadienu przy jednorazowym zawróceniu do procesu nieprzereagowanego alkoholu wynosi około 48% wyd. teor., licząc na alkohol wprowadzony, wobec 56% wyd. teor., podawanych w literaturze.
3. Dla kontaktu zagranicznego w optymalnej temperaturze 440—450°C otrzymywano butadien z wydajnością około 35% mol. w przeliczeniu na alkohol wprowadzony i około 30% wag., licząc na alkohol który przereagował. Podobnie wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzany wzrasta na tym kontakcie do około 44% teor. przy

uwzględnieniu jednorazowego zawrotu nieprzereagowanego alkoholu.

4. Optymalna temperatura regeneracji kontaktu krajowego leży w granicach 400—440°C.
5. Określono wpływ przegrzań kontaktu polskiego do temperatur 500°, 600°, 700°C na wydajność otrzymanego butadienu oraz na obniżenie się aktywności kontaktu.
6. Za pomocą wykresów Sankeya przedstawiono zużycie etanolu na jednostkę wyprodukowanego butadienu. Zużycie etanolu w optymalnych warunkach pracy kontaktu krajowego i zagranicznego było o około 25% niższe od stwierdzonego w laboratorium fabrycznym, a znacznie niższe od zużycia obserwowanego w warunkach produkcji przemysłowej.
7. Przeprowadzone badania wykazały przyczyny dezaktywacji kontaktu krajowego w instalacji produkcyjnej. Zasadniczym powodem niskich wydajności w aparaturze produkcyjnej są miejscowe przegrzania występujące w przegrzewaczu oraz w nieodpowiednio zbudowanym reaktorze.

Z e s t a w i e n i e r ó w n a ń d o o b l i c z a n i a b i l a n s u p r o c e s u

Stopień przereagowania alkoholu w % wagowych:

$$\alpha = \frac{a}{b} \cdot 100$$

Wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol wprowadzony: w % molowych:

$$\gamma = \frac{c : 54}{b : 46} \cdot 200$$

Wydajność butadienu w przeliczeniu na alkohol przereagowany w % wag.:

$$\beta = \frac{c}{a} \cdot 100$$

Wydajność teoretyczna

$$\varepsilon = \frac{c : 54}{(b - k)} \cdot 200$$

Oznaczenia symboli:

- a — ilość alkoholu, który przereagował w gramach, obliczona z różnicy alkoholu wprowadzonego i otrzymanego w tzw. powrocie.
- b — ilość alkoholu wkroplonego w gramach
- c — ilość otrzymanego butadienu w gramach
- k — ilość alkoholu nieprzereagowanego w pierwszym cyklu

Otrzymał 31.VII.54.

L i t e r a t u r a

1. Smirnow N. T., Synteticeskije Kauczuki, Leningrad 1949
2. Szukiewicz W., Klonowski T., Cybulski K., Werbachowski T., Terlecki A., Sprawozdanie Chem. Inst. Badawczego, Warszawa 1938 (nieopublikowane)
3. Corson B. B., Jones H. E., Welling C. E., Ind. Eng. Chem., 42, 1, 359 (1950)
4. Leszczyńska H., Leszczyński Zb., Treszczanowicz E., Sprawozdanie IChO, 1954 (nieopublikowane)
5. Barron H., Modern Synthetic Rubbers, London 1949.

Badania kontaktów Ni-Raneya metodą kinetyczną oraz potencjometryczną

B. Lipka

Zakład Syntezy Kontaktowej IChO

Kier. Zakładu mgr E. Treszczanowicz

542.973 : 545.37 : 541.127.1

Zbadano wpływ, jaki wywiera na aktywności kontaktu Ni-Raneya sposób przygotowania stopu niklowo-glinowego oraz temperatura jego ługowania. Badania prowadzono równolegle metodą kinetyczną opracowaną w IChO i potencjometryczną podaną przez W. Tomassiego.

Исследовано влияние способа приготовления никелево-алюминиевого сплава и температуры его выпечивания на активность никелевых скелетных катализаторов. Исследования производились параллельно по кинетическому методу, разработанному в Институте Общей Химии, и по потенциометрическому методу, предложенному проф. В. Томаси.

The influence on the activity of the Raney-Ni catalyst of the conditions of preparing nickel-aluminium alloy and of the temperature of washing with caustic soda has been investigated. The investigation has been carried out by using two parallel methods: the kinetic method worked out at the Institute of General Chemistry and the potentiometric method of W. Tomassi.

Wstęp

Ze względu na obserwowaną w ruchu fabrycznym różną szybkość uwodorniania tych samych związków na kontakcie Ni-Raneya, jeden z zakładów zwrócił się do IChO o zbadanie wpływu na aktywność kontaktu takich czynników jak przygotowanie stopu i temperatura ługowania oraz o wyjaśnienie w jakim stopniu czynniki te decydują o aktywności kontaktu Raneya. W związku z tym dostarczono 6 próbek stopów o składzie 50% Ni- 50% Al używanych do przygotowywania szkielestowego kontaktu niklowego. Nie przekazano żadnych dodatkowych danych poza wzmianką, że stopy te pochodziły z różnych okresów produkcji. Ze względu na małe wymiary kawałków stopu nie można było przygotować szlifów i wykonać zdjęć metalograficznych.

Badanie stopów przeprowadzono równolegle metodą kinetyczną i potencjometryczną. Metoda potencjometryczna jest stosunkowo metodą nową w dziedzinie badań kontaktów. Niezależnie od siebie, przy zastosowaniu zupełnie innej metodyki, badania kontaktów na tej drodze prowadzą W. Tomassi^{1, 2, 3)} i B. D. Sokolski^{4, 5, 6)}.

Badania stopów metodą potencjometryczną zostały wykonane w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej według metody W. Tomassiego, polegającej na badaniu siły elektromotorycznej ogniwa, którego jedną z elektrod jest elektroda proszkowa (kontakt). W badaniach kontaktów metodą kinetyczną zastosowano metodę opracowaną w IChO⁷⁾, polegającą na badaniu postępu reakcji uwodornienia kwasu maleinowego do kwasu bursztynowego jako reakcji wzorcowej.

Część doświadczalna

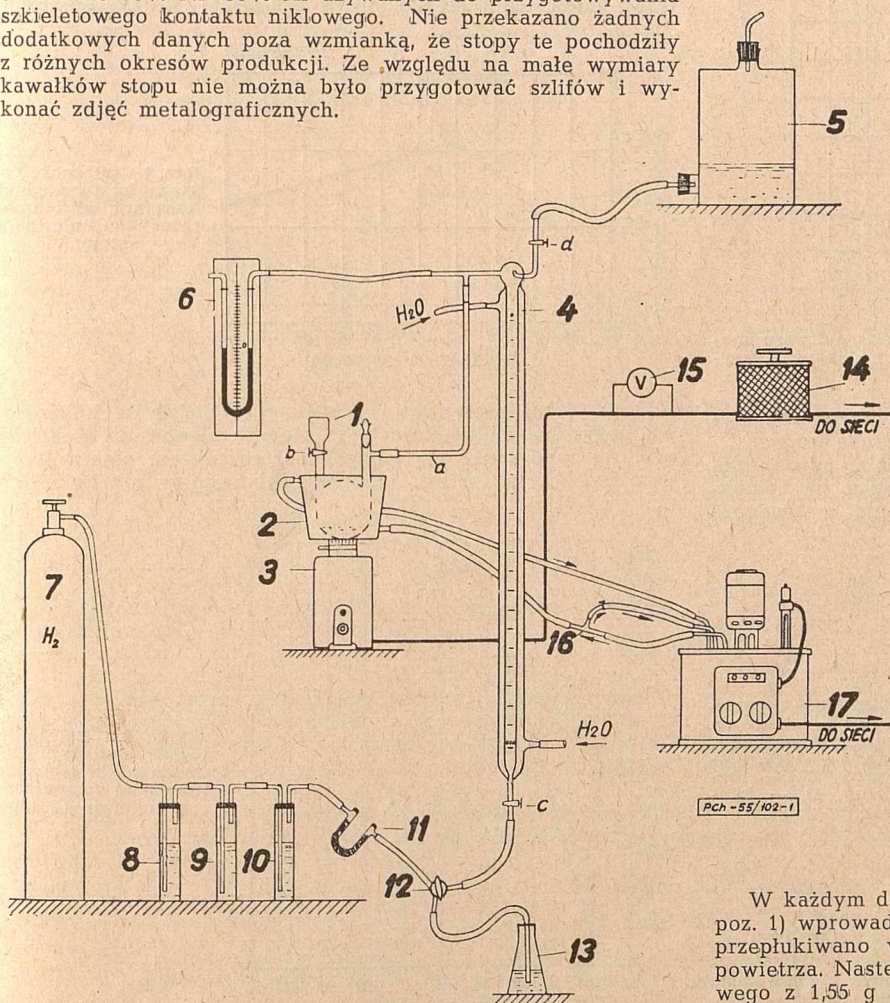
Z każdej z 6 nadesłanych próbek stopu Ni-Al sporządzano kontakt, zachowując dokładnie te same warunki i sposób przygotowania. Temperatura ługowania wynosiła 50°C.

Z jednego dowolnie wybranego stopu przygotowano cztery kontakty o następujących temperaturach ługowania: 20, 50, 70, i 110°C, zachowując pozostałe warunki dokładnie te same. Jak wspomniano wyżej, dla każdego stopu prowadzono równolegle dwa rodzaje badań, jedno oparte na metodzie kinetycznej, drugie — na potencjometrycznej. We wszystkich tych pomiarach starano się, aby kontakt był zbadany w ciągu 2 lub najwyżej 3 dni od chwili przygotowania.

Badanie aktywności kontaktów Ni-Raneya metodą kinetyczną

Metoda badań polegała na określaniu czasu trwania oraz postępu reakcji uwodornienia kwasu maleinowego do kwasu bursztynowego we wzorcowej aparaturze przedstawionej na rys. 17, 8).

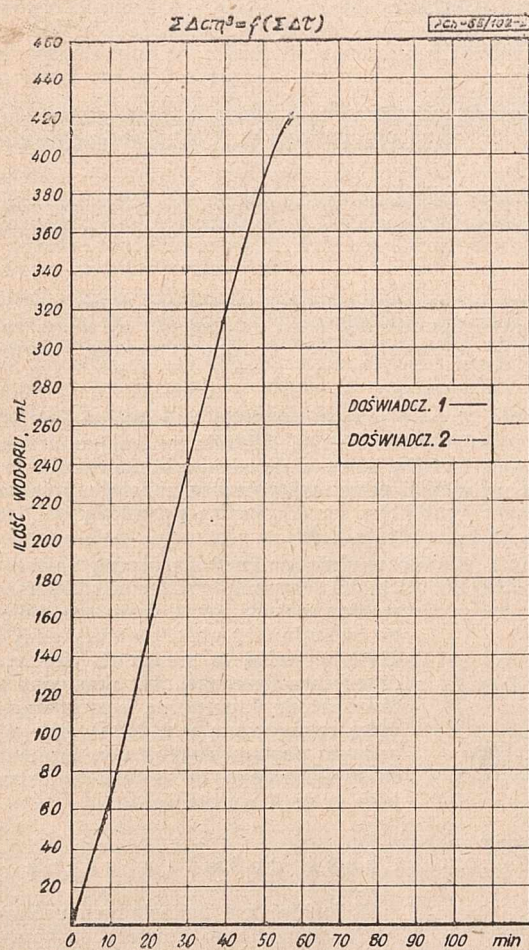
W każdym doświadczeniu do naczynia reakcyjnego (rys. 1, poz. 1) wprowadzano 0,5 g kontaktu z 30 ml wody. Aparaturę przepłukiwano w ciągu 20 min wodorem w celu usunięcia powietrza. Następnie wprowadzano 1,9 g bezwodnika maleinowego z 1,55 g wodorotlenku sodowego w 15 ml wody oraz 25 ml wody dla przepłukania tubusa. Po wprowadzeniu substratów do gazometru wpuszczano solankę (zabarwioną oranżem metylowym) z butli (rys. 1 poz. 5). Spływająca solanka sprężała gaz do ciśnienia odpowiadającego ciśnieniu atmosferycznemu powiększonemu o ciśnienie hydrostatyczne słupa wody. Po ustaleniu się ciśnienia włączano mieszadło magnetyczne, jednocześnie uruchamiając stoper. Moment ten był



Rys. 1. Schemat zestawu do badania aktywności kontaktu metodą kinetyczną

1 — naczynie reakcyjne, 2 — łaźnia wodna, 3 — mieszadło magnetyczne, 4 — gazometr z płaszczem, 5 — butla z solanką, 6 — manometr, 7 — butla z wodorem, 8—11 — układ płuczek oczyszczających wodór, 12 — kran trójdrożny, 13 — naczynie kontrolne, 14 — transformator, 15 — woltomierz, 16 — rurka T, 17 — termostat.

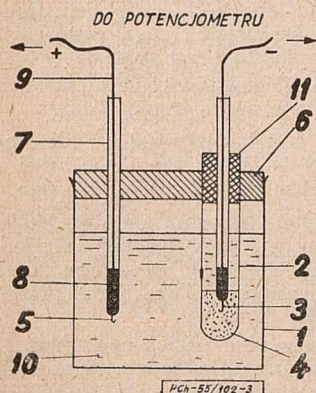
uważany za początek reakcji. Przez cały czas doświadczenia, w miarę zużywania się wodoru, do gazometru sływa solanka wyrównując ciśnienie. Poziom jej odczytywano co 10 min, a następnie co 5, 2 i w końcu co 1 min.



Rys. 2. Krzywa przedstawiająca przebieg uwodornienia kwasu maleinowego do kwasu bursztynowego na kontakcie Ni-Raneya otrzymanym z próbki Nr 1 stopu.

W powyższych doświadczeniach temperatura reakcji wynosiła 53°C, ciśnienie hydrostatyczne 280 mm słupa wody.

Dla przykładu na rys. 2 podany jest przebieg uwodornienia kwasu maleinowego do kwasu bursztynowego na kontakcie Ni-Raneya otrzymanym przez wylugowanie w temperaturze 50°C próbki stopu nr 1.



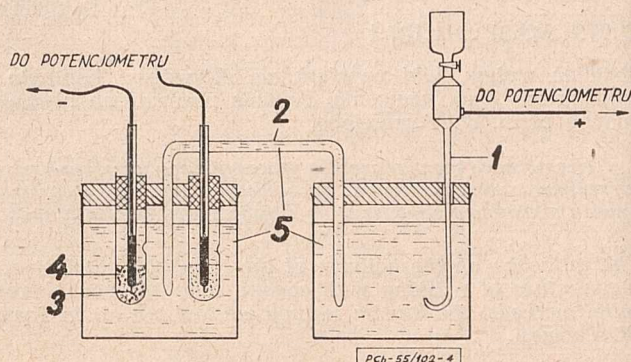
1 — zlewka na 50 ml, 2 — naczynko z otworkiem, 3,5 — elektroda niklowa, 4 — kontakt, 6 — korek, 7 — rurka szklana, 8 — rtęć, 9 — przewód elektryczny, 10 — roztwór elektrolityczny, 11 — kauczuk.

Rys. 3. Schemat zestawu do oznaczania SEM ogniwa zbudowanego z elektrody proszkowej i niklowej

Na osi odciętych odkładano czas w minutach, na osi rzędnych sumaryczną objętość zużywanego wodoru. Na rys. 2 przedstawiono przebieg dwóch kolejnych doświadczeń dla tego samego kontaktu. Czas trwania reakcji dla każdego doświadczenia wynosi 58 min. Krzywe uwodornienia pokrywają się wzajemnie co świadczy o dobrej powtarzalności wyników.

Badania kontaktów Ni-Raneya metodą potencjometryczną

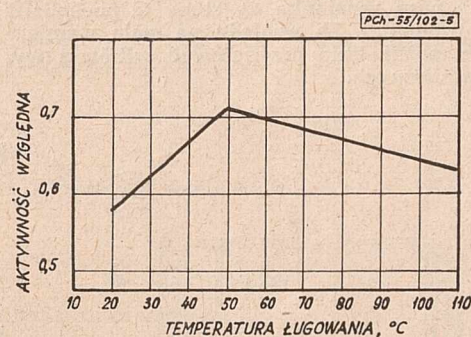
Zastosowana metoda polegała na określeniu siły elektromotorycznej ogniwa utworzonego z elektrody proszkowej (kontakt) i drugiej elektrody odniesienia¹⁾. Elektrode prosz-



Rys. 4. Schemat zestawu do oznaczania SEM ogniwa zbudowanego z elektrody proszkowej i kalomelowej.

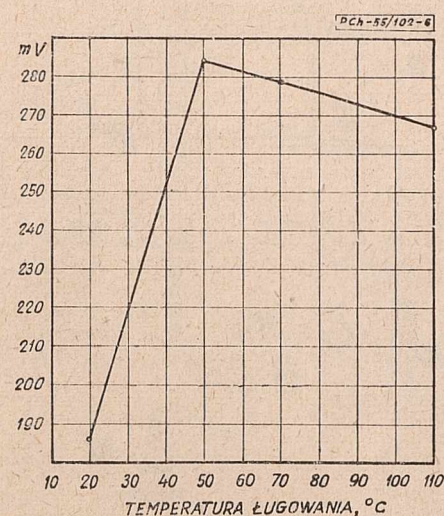
1 — elektroda kalomelowa, 2 — klucz elektrolityczny, 3 — elektroda niklowa (druć platynowy poniklowany), 4 — kontakt, 5 — elektrolit.

kową stanowił wtopiony w szkło drucik platynowy poniklowany, zanurzony do badanego kontaktu umieszczonego w naczynku. Nad kontaktem znajdował się elektrolit. Jako elektrody odniesienia stosowano w niniejszej pracy elektrodę



Rys. 5. Zależność aktywności względnej kontaktu od temperatury ługowania stopu.

niklową (druć platynowy niklowany) i elektrodę kalomelową nasyconą. W pomiarach, w których stosowano elektrodę niklową jako elektrodę odniesienia, roztworem elektrolitycznym był 0,1 m roztwór chlorku niklowego w alkoholu bez-



Rys. 6. Zależność SEM ogniwa elektrody niklowa-proszkowa od temperatury ługowania stopu

wodnym. Schemat ogniwa został przedstawiony na rys. 3.

Dla uzyskania średniej wartości siły elektromotorycznej ogniwa prowadzono jednocześnie pomiary z 6 ogniwami. Za siłę elektromotoryczną przyjmowano jej wartość po 24 godzinach od chwili zmontowania ogniwa.

W pomiarach przewodzonych z elektrodą kalomelową nasyconą jako elektrodą odniesienia, roztwór elektrolityczny stanowił 0,5 n roztwór wodny chlorku niklawego. Pomiary prowadzono jednocześnie z czterema elektrodami proszkowymi zanurzonymi w jednym naczyniu wypełnionym elektrolitem. Elektroda kalomelowa umieszczona była w drugim naczyniu. Połączenia obu półogniów dokonywano przy pomocy klucza wypełnionego również 0,5 n roztworem chlorku niklawego. Schemat ogniwa został przedstawiony na rys. 4. Za wartość siły elektromotorycznej przyjmowano jej wartość po upływie trzech godzin od chwili zmontowania ogniwa.

W obydwu przypadkach elektroda proszkowa miała potencjał ujemny w stosunku do elektrody odniesienia.

Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej bez termostatu. Elektrody niklowe przechowywano w takim samym roztworze, w jakim pracowały.

W y n i k i d o ś w i a d c z e ń

Wyniki doświadczeń przeprowadzonych dla zbadania aktywności kontaktów, otrzymanych z różnych stopów przy zachowaniu jednakowych warunków przygotowania (temperatura ługowania 500°C) przedstawione zostały dla metody kinetycznej w tabeli 1.

Kontakty zostały oznaczone numerami stopów, z których zostały przygotowane. Aktywność kontaktów scharakteryzowano za pomocą trzech wielkości:

- 1 — Czasu trwania reakcji (proporcjonalność odwrotna).
- 2 — Wielkości kąta nachylenia krzywej zużycia wodoru w czasie (proporcjonalność prosta).
- 3 — Aktywności względnej (proporcjonalność prosta). Przyjmując za aktywność = 1 odwrotność najkrótszego czasu trwania reakcji, otrzymamy skalę liczbową aktywności względnej dla badanych kontaktów.

Tabela 1. Aktywność kontaktów otrzymanych z nadeślanych stopów. Temperatura ługowania 500°

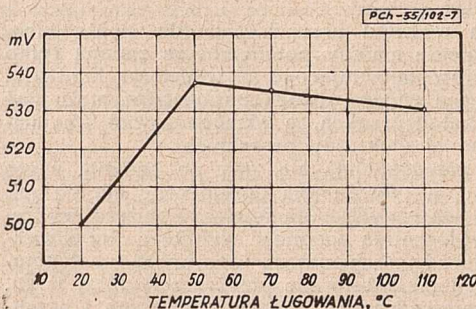
Nr kontaktu	Czas reakcji w min			Kąt nachylenia krzywej $\Sigma \Delta \text{ cm}^3 = f(\Sigma \Delta \tau)$			Aktywność względna (x)
	dośw. 1	dośw. 2	średn.	dośw. 1	dośw. 2	średn.	
1.	58	58	58	76	76	76	0,83
2.	65	63	64	74	74	74	0,75
3.	65	67	66	75	73	74	0,73
4.	49	47	48	79	79	79	1
5.	51	53	52	77,5	77,5	77,5	0,92
6.	68	67	67,5	73	73	73	0,71

(x) Za jednostkę aktywności względnej przyjęto odwrotność czasu trwania reakcji na kontakcie Nr 4.

Jak z powyższego zestawienia wynika, aktywność kontaktów przygotowanych w jednakowych warunkach, ale pochodzących z rozmaitych próbek stopu o tym samym składzie (50% Ni — 50% Al) nie była jednakowa. Wartość aktyw-

ności względnej wahała się w granicach od 0,71 do 1. Wynika stąd, że sposób przygotowania stopu ma wpływ na aktywność otrzymanego z niego kontaktu.

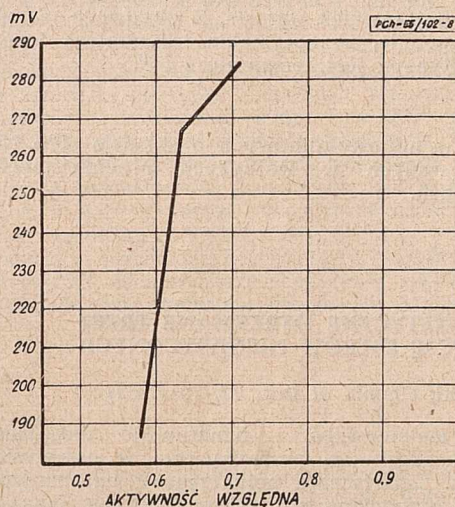
Wyniki doświadczeń prowadzonych dla zbadania zależno-



Rys. 7. Zależność SEM ogniwa elektrody kalomelowa-proszkowa od temperatury ługowania stopu

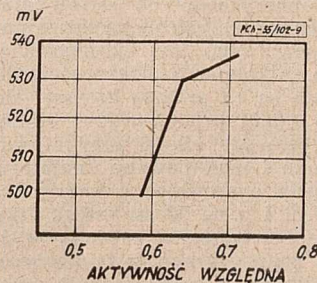
ści aktywności otrzymanego kontaktu od temperatury jego ługowania są uwidocznione w tabeli 2.

Jak wspomniano powyżej, do badań tych był używany jeden wybrany przez nas stop (oznaczony numerem 6), z którego sporządzono cztery kontakty przez ługowanie w rozmaitych temperaturach. W tablicy tej podano wyniki otrzymane w badaniach metodą kinetyczną oraz wyniki otrzymane w badaniach metodą potencjometryczną.



Rys. 8. Zależność SEM ogniwa elektrody niklowa-proszkowa od aktywności względnej kontaktu (stop Nr 6)

O ile przy badaniach kontaktów, otrzymanych z różnych stopów metodą kinetyczną i potencjometryczną, nie



Rys. 9. Zależność SEM ogniwa elektrody kalomelowa-proszkowa od aktywności względnej kontaktu (stop Nr 6)

uchwycono żadnej widocznej zależności pomiędzy wynikami obydwóch metod badania, o tyle, gdy do badań użyto tylko

Tabela 2. Zależność aktywności kontaktów i siły elektromotorycznej ogniwa elektrody kalomelowa-proszkowa i elektrody niklowa-proszkowa od temperatury ługowania kontaktów otrzymanych ze stopu Nr 6

Temp. ługowania w °C	Czas reakcji w min.			Kąt nachylenia krzywej $\Sigma \Delta \text{ cm}^3 = f(\Sigma \Delta \tau)$			Aktywność względna	SEM ogniwa elektr. kalomel. proszkowa mV	SEM ogniwa elektr. niklowa proszkowa mV
	dośw. I	dośw. II	średnio	dośw. I	dośw. II	średnio			
20	82	83	82,5	70	70	70	0,58	500	186
50	68	67	67,5	73	73	73	0,71	537	284
70	70	70	70	72	72	72	0,69	535	279
110	77	75	76	71	71	71	0,63	530	267

jednego stopu, (badanie wpływu temperatury ługowania na aktywność kontaktu) zależności te były wyraźne. Można to wytłumaczyć tym, że rozmaite czynniki mogą inaczej wpływać na efekt siły elektromotorycznej, a inaczej na aktywność kontaktu.

Jak stwierdzono w kilku pracach, metoda potencjometryczna daje równoległe zmiany potencjału ze zmianą tylko jednego z parametrów decydującego o własności kontaktu. Natomiast jednoczesna zmiana dwóch parametrów może dać zmianę własności katalitycznych, a skompensować wzajemny wpływ na potencjał elektrody proszkowej.

Inaczej sprawa przedstawiała się, gdy do badania użyto jednego tylko stopu, a tym samym ograniczono się do jak najmniejszej liczby zmiennych parametrów. Poniższe wykresy (rys. 5 — 9) uwiadcniają zgodność wyników otrzymywanych dla badań prowadzonych metodą kinetyczną i potencjometryczną (wahania temperatury nie przekraczały tutaj 10°C). Dla pomiarów przeprowadzanych metodą kinetyczną i potencjometryczną na wszystkich wykresach, gdzie osią odciętych jest temperatura ługowania kontaktu (rys. 5, 6, 7), występuje ekstremum przy temperaturze ługowania 50°C . Stop ługowany w tej temperaturze wykazuje największą aktywność względną rys. 5 oraz maksymalną wartość siły elektromotorycznej rys. 6 i 7.

Na wykresach (rys. 8 i 9) ilustrujących zależność wartości siły elektromotorycznej od aktywności względnej kontaktów widzimy, że ze wzrostem aktywności kontaktu wartość siły elektromotorycznej również wzrasta. Z obydwóch metod pomiarów wynika zgodnie, że optymalna temperatura ługowania kontaktu Ni-Raney'a jest temperatura 50°C .

Wniośki

Zbadano 6 stopów niklowo-glinowych o składzie 50% Ni 50% Al przygotowywanych w warunkach produkcyjnych w rozmaitych okresach.

Ze świata

SMARY SYNTETYCZNE OTRZYMANE PRZEZ POLIMERYZACJĘ ESTRÓW NIENASYCONYCH

F. Reynaud, *Chimie et Ind.*, **72**, 15 (1954)

Estry kwasów maleinowego i fumarowego ulegające łatwo polimeryzacji odgrywają poważną rolę w przemyśle tworzyw sztucznych. Zatrzymanie polimeryzacji na niższym etapie prowadzi do otrzymania produktów oleistych nadających się do stosowania w charakterze smarów. Celem pracy było otrzymanie smarów o wyższych lepkościach w podwyższonych temperaturach z polimeryzowanych estrów nienasyconych. Surowce dla otrzymania tych estrów są łatwo dostępne. Otrzymywanie kwasu fumarowego jest ekonomiczne, zwłaszcza wychodząc z furfuralu. Alkohole o niskim stężeniu są tanie (z fuszu), bardziej stężone są co prawda droższe, ale w skali przemysłowej można je taniej produkować z olefin. W opisanych badaniach polimeryzowano szereg przygotowanych estrów kwasu fumarowego i maleinowego najpierw wprost przez ogrzewanie, następnie ogrzewając z katalizatorem (nadtlenkiem benzoilu w ilości 1 g na 50 ml estru). Przy polimeryzacji bez katalizatora zaobserwowano, że estry wyższych alkoholi ulegają łatwiej polimeryzacji niż niższych. Na ogół wydajność estrów jest dobra, a polimeryzacja przebiega łatwo. Wyodrębnienie otrzymanego oleju nie przedstawia również trudności, otrzymany destylat może być od razu stosowany jako smar bez dodatkowej obróbki. Niektóre z otrzymanych olejów miały dość wysokie liczby kwasowe, co nie powinno mieć wpływu na korozyjność smarów, gdyż chodzi tu o kwasy organiczne. Ponieważ przy katalizowanej polimeryzacji brano do prób odpowiednią odważkę katalizatora na pewną objętość estru, stosunki ester/katalizator nie są porównywalne, jeśli wziąć pod uwagę różnicę w ciężarze cząsteczkowym. Na ogół wydaje się jednak, że w obecności katalizatora również łatwiej polimeryzują estry wyższych alkoholi. Jeśli chodzi o rozgałęzienie łańcucha, to izopropylowy ester kwasu fumarowego daje lepszą wydajność polimeru niż estery propylowy, odwrotnie natomiast zjawisko obserwujemy u estrów butylowego i izobutylowego. Wg autorów może to zależeć od miejsca rozgałęzienia w łańcuchu. Wydaje się, że otrzymane związki zawierają wysoki procent trimerów z jednym wiązaniem podwójnym. Estry propylowy i izopropylowy kwasu fumarowego stanowią dość szczególny przypadek.

1. Stwierdzono, że kontakty otrzymane z tych stopów przy zachowaniu tych samych warunków przygotowania posiadały różne aktywności względne, wahające się w granicach 0,71—1. Można stąd wnioskować, że na aktywność kontaktu ma duży wpływ sposób przygotowania stopu.
2. Badając wpływ temperatury ługowania na aktywność kontaktu, stwierdzono, że największą aktywność w reakcji wzorcowej uwodornienia kwasu maleinowego do kwasu bursztynowego ma kontakt ługowany w temperaturze 50°C .
3. Porównując wyniki badań prowadzonych metodą kinetyczną i potencjometryczną stwierdzono, że, w przypadku gdy do badań był użyty jeden i ten sam stop (badanie zależności aktywności kontaktu od temperatury ługowania), istnieje dobra zgodność pomiędzy wynikami w obydwóch metodach. Kontakt o największej aktywności wykazuje również największą wartość siły elektromotorycznej.

Prof. W. Tomassiemu składam podziękowanie za cenne wskazówki udzielane przy wykonywaniu doświadczeń metodą potencjometryczną.

Otrzymano 3.VII.54.

Literatura

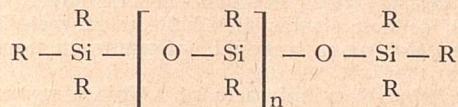
1. W. Tomassi, *Przem. Chem.*, **9** (32), 603 (1953)
2. W. Tomassi, *Rocz. Chemii*, **27**, 304 (1953)
3. W. Tomassi, W. Palczewska, *Rocz. Chemii*, **28**, 263 (1954)
4. D. B. Sokolski, W. A. Druż., *Ż. fiz. Chim.*, **26**, 364 (1952)
5. W. A. Druż., D. B. Sokolski, *Ż. fiz. Chim.*, **26**, 484 (1952)
6. D. B. Sokolski, *Dokł. Akadm. Nauk SSSR*, **83**, 873 (1952)
7. B. Lipka — Sprawozdanie IChO — praca nie opublikowana
8. S. Aleksandrowicz — Sprawozdanie IChO — praca nie opublikowana.

Lepkość ich jest bardzo wysoka w stosunku do estrów wyższych alkoholi, co autorzy tłumaczą zjawiskiem cyklizacji, które zdaje się potwierdzać znaleziona liczba jodowa niższa od obliczonej. W dalszym ciągu zaobserwowano, że rozgałęzienie łańcucha znacznie podwyższa lepkość, ale obniża wskaźnik lepkościowy. Wskaźnik lepkościowy wzrasta ze wzrostem głównego łańcucha estru. Poza estrem izopropylowym, który jest stały w temperaturze pokojowej, badane estry wykazały na ogół zadowalającą lepkość, wskaźniki lepkościowe i temperatury zapłonu. Próby na starzenie olejów pod wpływem ciepła były prowadzone w ciągu 50 godzin w temperaturze 100° (w obecności płytki miedzianej) oraz w ciągu 12 godzin w temperaturze 200° (bez płytki). W obu wypadkach nie zaobserwowano widocznych zmian. Oleje pozostały przezroczyste, jednorodne, bez najmniejszych oznak osadu. Liczby kwasowe cokolwiek zmalały. W pierwszym przypadku lepkości nie uległy zmianie. W drugim — zaobserwowano nieznaczne podwyższenie lepkości, wyższych estrów. Natomiast polimery estrów propylowego i izobutylowego wykazały znaczne obniżenie lepkości — zwłaszcza pierwszy. Ponieważ liczby kwasowe zmieniły się bardzo nieznacznie, należy przypisać to obniżenie lepkości raczej przerwaniu wiązań C—C niż wiązań estrowych. Zresztą sam fakt krakowania znajduje potwierdzenie w stwierdzeniu obniżenia ciężarów cząsteczkowych. Jeśli chodzi o zachowanie w niskich temperaturach, to u wszystkich spolimeryzowanych estrów poza propylowym i izobutylowym stwierdzono bardzo dobre własności. Wszystkie badane estry wykazały niższą temperaturę płynięcia niż olej rycynowy i mineralny. Zwłaszcza dobre było zachowanie w niższych temperaturach estrów fumarowych alkoholu n-butyłowego i wyższych alkoholi nierozgałęzionych. Jakkolwiek niektóre z przygotowanych polimerów trzeba było odrzucić jako nieodpowiednie, polimeryzowane estry fumarowe przygotowane z alkoholu n-butyłowego oraz wyższych alkoholi normalnych mają bardzo interesującą charakterystykę. Stanowią one stabilne smary o dobrej odporności chemicznej. Lepkość tych smarów i wskaźniki lepkościowe są bardzo zadowalające, smarność prawdopodobnie dobra, a przede wszystkim wykazują one bardzo dobre własności w niskich temperaturach. Stosowano mieszanki estrów polimeryzowanych z olejami mineralnymi, przez co osiągnęto poprawę charakterystyki tych ostatnich, a obniżenie kosztu w stosunku do stosowania czystych olejów estrowych.

KAUCZUKI SILIKONOWE

P. B. Noad, *Frans Proc. I. R. I.*, 1, 116 (1954)

Wśród silikonów szczególne zainteresowanie wzbudzają kauczuki silikonowe. Kauczuk silikonowy jest to polimetylosiloksan o budowie



Podstawowy szkielet budowy tego polimeru stanowi łańcuch siloksanowy składający się z atomów tlenu i krzemu; do krzemu przyłączone są grupy metylowe. W porównaniu z budową kauczuku naturalnego i innych kauczuków syntetycznych widać tu dwie różnice: 1. nieorganiczny charakter głównego łańcucha (brak wiązań —C—C—), 2. brak wiązań podwójnych. Czysty kauczuk silikonowy jest to jasna substancja przezroczysta o ciężarze cząsteczkowym od 300.000 do 500.000 i wysokiej lepkości; można ją całkowicie przeprowadzić w stan ciekły. Otrzymywanie prawidłowych mieszanek mimo nader prostej receptury nie jest sprawą łatwą, dlatego kauczuki silikonowe znajdują się na rynku w dwójakiej postaci: czystego polimeru i gotowej mieszanki. W skład mieszanki wchodzi: kauczuk silikonowy, czynnik wulkanizujący (nadtlenek organiczny, zwykle nadtlenek benzoilu) i napelniając mineralny. Jako napelniając stosuje się substancje obojętne zdolne wytrzymać wysokie temperatury, np. ziemię okrzemkową, różne postaci krzemionki, tlenek cynku, glinu itd. Mieszanki silikonowe dają się przerabiać na zwykłych urządzeniach produkcyjnych dla gumy (formować, wytłaczać, kalandrować, frykcyjować etc.). Łatwa płynność pod działaniem ciśnienia sprawia, że guma silikonowa jest idealnym tworzywem do wytłaczania na zimno. Podczas przeróbki należy stosować pomocnicze urządzenia nie dopuszczające do najmniejszego zanieczyszczenia tworzywa. Tkaniny łączone z gumą silikonową muszą być wytrzymałe na wysoką temperaturę (azbest, szkło). Wulkanizacja następuje przez utworzenie między sąsiednimi łańcuchami wiązań poprzecznych

w postaci mostków tlenowych powstających wskutek destrukcji niektórych grup metylowych i zastąpienia ich przez tlen. Proces wulkanizacji wymaga wysokiej temperatury i długiego czasu. Temperaturę należy podnosić stopniowo w ciągu kilku godzin od pokojowej do 250° i utrzymywać na tej wysokości około 24 godzin; powolne podnoszenie temperatury ma na celu ułatwienie usunięcia gazowych produktów rozkładu grup metylowych i niedopuszczenie do utworzenia struktury porowatej. Najważniejszą własnością kauczuku silikonowego jest jego znakomita odporność na temperaturę w zakresie od -60° (-90°) do $+250^{\circ}$ (rozkład w 400°). Kauczuki silikonowe wytrzymują wielogodzinne (np. 72 godz) ciągłe działanie temperatury 200° bez widocznych zmian własności mechanicznych. W niskich temperaturach kauczuki silikonowe pozostają giętkie i elastyczne: znormalizowane gatunki sztywnieją w -60° , specjalne dopiero w pobliżu -90° . Wobec czynników chemicznych kauczuki silikonowe nie wykazują wybitnej odporności. Mocne kwasy i zasady działają na nie już w pokojowej temperaturze i w stosunku do słabych kwasów i zasad oraz aldehydów, ketonów i alkoholi odporność ich jest umiarkowana. Wobec żywej pary wykazują odporność ograniczoną. Rozpuszczalniki aromatyczne i chlorowane powodują znaczny przyrost objętości, lecz nie wywołują trwałych zmian, gdyż po odparowaniu rozpuszczalnika kauczuk wraca do normalnego stanu. Oleje roślinne i mineralne mają mały wpływ. Odporność na warunki atmosferyczne doskonała. Mechaniczne właściwości kauczuków silikonowych są gorsze niż mieszanek innych kauczuków, elektryczne — dorównywały im. Natomiast zarówno właściwości mechaniczne jak elektryczne nie ulegają zmianie w szerokim zakresie temperatur (np. wytrzymałość na rozciąganie w normalnej temp. i w 250° wynosi 70 kg/cm²). Niezbyt dobre właściwości mechaniczne, brak odporności na niektóre chemikalia, a przede wszystkim wysoka cena ograniczają zastosowanie kauczuków silikonowych do przypadków, w których może być wyzyskana ich znakomita odporność na niską i wysoką temperaturę, a więc w przemyśle lotniczym i elektrotechnicznym, w produkcji filmów termoplastycznych, w aparaturze medycznej (gdzie cena wobec specjalnych zalet materiału schodzi na drugie miejsce).

W. W.

Kronika

SPRAWOZDANIE Z KOŁOKWIUM W OŚWIECIMIU POŚWIECONEGO PROBLEMATYCE BADAŃ PRZEMYSŁOWYCH PROCESÓW KATALITYCZNYCH

Z inicjatywy Wydziału III PAN w dniach 23 i 24 września 1954 r. odbyło się przy poważnym wkładzie organizacyjnym Instytutu Syntezy Chemicznej w Zakładach Chemicznych „Oświęcim” kolokwium poświęcone problematyce badań przemysłowych procesów katalitycznych.

Otwarcia obrad dokonał sekretarz Wydziału III PAN Prof. M. Śmiałowski, który zapcznał zebranych z ich celem i programem. Myślą przewodnią kolokwium było zestawienie osiągnięć i potrzeb w dziedzinie badań katalitycznych od pierwszej warszawskiej konferencji z roku 1950. Fakt zwołania kolokwium na terenie jednego z najpoważniejszych krajowych ośrodków przemysłowych świadczy o tym, że organizatorom zależało na bezpośrednim zetknięciu przedstawicieli teorii, pracowników naukowych katedr i placówek naukowo-badawczych z pracownikami przemysłu wielkiej syntezy chemicznej.

Udział w konferencji zarówno wyższych uczelni i instytutów naukowo-badawczych jak też przedstawicieli PKPG, MPChem i bezpośrednio zakładów produkcyjnych zainteresowanych w zagadnieniach katalitycznych był bardzo liczny.

W imieniu resortu przemysłu chemicznego przywitał zebranych wiceminister A. Kowalski. W przemówieniu swym podkreślił on wagę kolektywnych metod pracy naukowo-badawczej oraz wiązania nauki z praktyką.

Zdając sobie sprawę z trudności technicznych, na jakie napotykać będą zakłady naukowe wyższych uczelni przy rozwiązywaniu ważnych dla przemysłu problemów technologicznych i teoretycznych, zapowiedział wiceminister Kowalski pomoc resortu chemii.

Ponieważ kolokwium miało w pierwszym rzędzie charakter informacyjny, obrady rozpoczęte zostały referatem programowym pt. „Osiągnięcia, perspektywy i potrzeby wielkiej syn-

tezy chemicznej opartej na procesach katalitycznych”, który wygłoszony został przez dyrektora Instytutu Syntezy Chemicznej dr T. Stobieckiego.

Referent scharakteryzował w skrócie dotychczasowe osiągnięcia krajowego przemysłu w dziedzinie realizacji procesów katalitycznych w przemyśle syntezy chemicznej. Należą do nich procesy stosowane w przemyśle azotowym, syntezy metanolu i Fischera-Tropscha na katalizatorze Co-Th pod ciśnieniem normalnym, aldehydu octowego, kwasu octowego, acetonu, bezwodnika ftalowego, polichloroku winylu i poza tym szereg instalacji półtechnicznych w ruchu lub uruchamianych opracowań ćwiertechnicznych i laboratoryjnych. Poważny postęp w tej dziedzinie uważa jednak referent za niewystarczający w stosunku do potrzeb dyktowanych koniecznością harmonijnego rozwoju przemysłu chemicznego.

W referacie naszkicowane zostały główne kierunki rozwoju w zakresie przemysłowych procesów katalitycznych w przemyśle wielkiej syntezy planowane na okres 5-letni, które powinny wypełnić najdotkliwsze luki i stanowić przełom w tym zakresie.

Po scharakteryzowaniu podstaw surowcowych ze szczególnym uwzględnieniem węgla, gazu ziemnego, produktów węglowodórnych, gazów z krakowania naftowego, karbidu i chloru referent podał schematy planowego rozwoju procesów technologicznych opartych na gazie wodnym, acetylenie, olefinach i następnie w końcu zestawiał planowany asortyment nowych półproduktów oraz produktów konsumpcyjnych. Scharakteryzowane zostały w skrócie najważniejsze aspekty ekonomiczne planowanej rozbudowy przemysłu syntezy z podkreśleniem, że idea przewodnią nowego planu są zarówno nowe syntezy jak i uszlachetnianie surowców istniejących. W sumie prowadzi to do znacznego wzrostu wartości produkcji, możliwości uruchomienia szeregu innych działów przemysłu chemicznego, dla których stworzone zostaną podstawy surowcowe, oraz zapewnienia gospodarcze krajowej szeregu artykułów masowej konsumpcji.

W części drugiej referatu prelegent zestawiał najważniejsze procesy katalityczne wielkiej syntezy oraz badania, jakie przemysł ma zamiar prowadzić we własnym zakresie i jakie mogłyby być prowadzone poza przemysłem. Referent stwierdził, że wobec ogromu zadań i ich znaczenia dla całokształtu rozwoju przemysłowego konieczna jest pełna mobilizacja sił i środków oraz wykorzystanie potencjału, jaki reprezentują pracownie PAN i wyższych uczelni oraz pokrewnych instytucji. W zakończeniu podane zostały sugestie w sprawie organizacji i koordynacji współpracy.

Uzupełnieniem referatu i drobną ilustracją omawianych zagadnień było zwiedzenie dwóch oddziałów Kombinatu Chemicznego w Oświęcimiu a mianowicie syntezy metanolu i syntyny oraz Instytutu Syntezy Chemicznej, Oddział Oświęcim.

Prof. W. Świętosławski, nieobecny na kolokwium, zgłosił na piśmie uwagi do referatu dr Stobieckiego. W uwagach tych podkreślona została konieczność ścisłej współpracy między I. S. Ch. a wyższymi uczelniami, które podejmują się rozwiązywania poszczególnych tematów przemysłowych. Produkcja bezwodnika ftalowego zdaniem prof. Świętosławskiego ma dla nas pierwszorzędne znaczenie, zwłaszcza jeżeli się uwzględni możliwość utleniania surowego naftalenu, produktu w naszych warunkach bardzo masowego. W związku z syntezą wyższych alkoholi tłuszczowych wyraża prof. Świętosławski pogląd, że synteza licznych związków organicznych mających przemysłowe znaczenie powinna opierać się u nas na przerobie węglowodorów nienasyconych zawartych w syntynie i niższych frakcjach smoły wylęwniej. W związku z problemem cyjanowodorowym należałoby zbadać możliwości otrzymywania jego z gazu koksowniczego jako źródła uzupełniającego. W uwagach końcowych podkreślone zostało niedocенienie dotąd przez polskich chemików naszej potężnej bazy surowcowej, w której zajmujemy piąte miejsce na świecie, smoły wysoko-temperaturowej i wylęwniej jako podstawy do syntezy chemicznej.

W dyskusji nad referatem programowym zabierali głos: mgr Treszczanowicz, prof. Kowalski, prof. Rabek, dr Kotkowski, wiceminister Kowalski i prof. Śmiałowski.

Mgr Treszczanowicz wyraził pogląd, że celowe jest spośród problemów referowanych powierzenie instytutom PAN oraz wyższym uczelniom tematów perspektywicznych z zakresu badań katalizy. Zdaniem mgr Treszczanowicza w zbyt małym stopniu zajmujemy się jeszcze badaniami mechanizmu i kinetyki procesów katalitycznych oraz badaniami struktury kontaktów. Do użytku instytutów branżowych i laboratoriów zakładowych bardzo potrzebne są metodyki pracy badania kontaktów i nośników oraz reakcje „testowe”.

Mówca wyraża wątpliwość co do celowości prowadzenia przez wyższe uczelnie niektórych tematów wysokociśnieniowych jako wymagających specjalnej obsługi techniczno-warsztatowej oraz pracy na kilka zmian. Jest to niełatwe w warunkach zajęć studenckich, tym bardziej że nawet instytuty branżowe mają na tym odcinku trudności. W ten sposób rozprasza jest energia instytutów naukowych łącznie z wyższymi uczelniami i zmniejszone efekty pracy badawczej. Mgr Treszczanowicz wysunął kilka problemów nadających się jego zdaniem specjalnie do opracowania w wyższych uczelniach, jak np. katalityczne krakowanie smoły wylęwniej, usuwanie grup alkilowych w wysokowrzących fenolach, odwodornianie węglowodorów nasyconych, zagadnienie rozdzielania produktów syntyny i synolu oraz szersze stosowanie wymiennicy jonowych jako katalizatorów do estyfikacji ciągłej. Temat ten rozwinął jeszcze bardziej prof. Rabek, omawiając osiągnięcia Katedry Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej na tak ważnym odcinku dla gospodarki narodowej badania i przygotowywania wymiennicy jonowych i podkreślił przy tym konieczność rozszerzenia zainteresowania powyższym problemem na inne uczelnie.

Prof. J. Kowalski analizuje propozycje zawarte w referacie podstawowym dotyczące produkcji alkoholi wyższych C_9 do C_{20} oraz izobutanolu. Metoda otrzymywania alkoholi drogą redukcji wysokociśnieniowej kwasu jest zdaniem referenta okólna i kosztowna i może wchodzić w grę jedynie przy braniu pod uwagę alkoholi od C_{15} do C_{20} . Wydaje się, że z syntez opartych na tlenku węgla i wodorze synteza synolowa jest mniej realna od prowadzonej już w czasie wojny syntezy „okso”, gdyż nie posiada jeszcze dostatecznego technicznego opracowania wielkoprzemysłowego.

Dr Obłój (z Kędzierzyna) podkreślił znaczenie syntezy izobutanolowej ze względu na alkohole C_4 do C_9 ważne dla produkcji rozpuszczalników i zmiękczaczy a samego alkoholu

izobutyłowego jako półproduktu do oppanolu. Otrzymywanie alkoholi C_{10} do C_{20} z kwasów tłuszczowych jest zdaniem referenta kosztowne lecz celowe ze względu na stosowanie ich jako półproduktów do syntezy nadzwyczaj cennych detergentów. Metodę synolową jakkolwiek bardzo trudną i dotychczas nie opanowaną w skali wielkoprzemysłowej (wobec stosowania kontaktu podobnego do używanego w syntezie amoniaku oraz otrzymywania alkoholi poszukiwanych C_2 do C_{20} oraz olefin), jednak stawia dr Obłój przed metodą „okso”, która oparta jest na stosowaniu deficytowego kontaktu ko-baltowego.

Prof. Z. Sokalski w referacie pt. „Najnowsze osiągnięcia i kierunki rozwoju badań katalizatorów” omówił ciekawsze zagadnienia teoretyczne związane z problemami procesów technologicznych opartych na katalizie. Zostały poruszone zagadnienia termodynamiczne związane z własnościami fizykochemicznymi kontaktów oraz właściwym prowadzeniem procesu technologicznego. Szerzej omówione zostały prace dotyczące elektronowych teorii działania kontaktów przy uwzględnieniu takich problemów jak: elektronowe teorie promotorowania i zatrzymywania kontaktów, metody obliczania poziomów elektronowych atomów zaadsorbowanych na powierzchni kryształów, chemosorpcja a praca wyjścia elektronu. W związku z metodami otrzymywania katalizatorów stopowych w niskich temperaturach poruszony został stan badań dotyczących faz i ich zmian w kontaktach. Zagadnienie omówione zostało przez referenta na przykładzie katalizatorów jednoskładnikowych oraz proszkowych stopowych żelazo-nikiel.

Po referacie prof. Sokalskiego dyskutanci wypowiadali się w dalszym ciągu na temat zagadnień poruszanych w obydwu referatach programowych.

Dr Kotowski zreferował ważniejsze prace o charakterze podstawowym prowadzone w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego pod kierownictwem prof. A. Krausego. Z ciekawszych osiągnięć tego Zakładu należałoby wymienić mutację katalityczną, ujawnienie utajonych błędów strukturalnych sieci przestrzennej ciał stałych, wykrywanie stabilizatorów sieci przestrzennej itp. Omawiając badania z dziedziny kinetyki procesów katalitycznych referent podkreślił znaczenie stosowania do badań podstawowych czystych substratów jak np. nadtlenu wodoru. W ostatnim czasie Zakład prof. Krausego zajmuje się w większym stopniu układami redoksy z tlenem powietrza jako akceptorem końcowym.

Prof. J. Kowalski zwrócił uwagę, że wadą naszego kontaktu do syntezy Fischera-Tropscha jest duża zawartość krzemionki w nośniku o zbyt rozwiniętej powierzchni. Należałoby opracować metodę formowania kontaktu, która by poprawiała jego własności mechaniczne i katalityczne.

Prof. A. Bielański, nawiązując do referatu prof. Sokalskiego, omówił wyniki własnych prac nad badaniem zmian przewodnictwa elektrycznego katalizatorów będących półprzewodnikami w czasie reakcji katalitycznej. Jako katalizatora w procesie odwodorniania alkoholu używano tlenku cynku i żelaza.

Prof. F. Polak poruszył sprawę absorbentów. Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego posiada dorobek w postaci opracowań dotyczących aktywnych węglanów wapnia, aktywacji tlenków glinu oraz produkcji żelu kwasu krzemowego. We wnioskach referent wysunął konieczność większego zajęcia się tymi zbliżonymi do właściwych katalizatorów substancjami aktywnymi oraz rozpoczęcia produkcji na skalę półtechniczną żelu kwasu krzemowego.

Prof. Romer omawiał trudności, na jakie napotyka się przy przeprowadzaniu badań w warunkach fabrycznych.

W drugim dniu obrad wygłoszone zostały referaty przez prof. St. Bretsznajdera i mgr inż. A. Pilca.

Prof. Bretsznajder mówił „O niektórych zagadnieniach teoretycznych powiększania skali technicznych procesów kontaktowych”. Specjalna uwaga zwrócona została przez referenta na najtrudniejsze w procesach kontaktowych problemy a mianowicie wymiany ciepła i masy. Przechodząc do zasadniczego tematu powiększania skali poddał prof. Bretsznajder krytycznej ocenie dotychczasowy stan nauki na tym odcinku. Stwierdził przy tym, że stosowanie teorii modelowania i równań kryterialnych do rozwiązywania problemu powiększania skali reaktora kontaktowego obarczone jest tak wieloma błędami wynikającymi z przyjęcia zbyt daleko idących uproszczeń i przybliżeń, że obecnie najczęściej trzeba jeszcze budować kilka równoległych aparatów w celu wybrania najlepszego.

Mgr inż. Pilc wygłosił referat pt. „Realizacja badań półtechnicznych procesów kontaktowych”, w którym omówione

zostały cele badań półtechnicznych, strona organizacyjna oraz nasuwające się trudności. Zostały podane w skrócie wytyczne dobierania odpowiednich reaktorów do poszczególnych procesów oraz szerzej omówione zagadnienia wybuchowości par i gazów palnych w procesach kontaktowych.

Prof. Hobler zabierając głos w dyskusji nad obydwojma referatami rozwinął specjalnie jeden ze szczególnych referatów prof. Bretsznajdera i wykazał przyczyny istniejących trudności powiększenia skali. Żmudność obliczeń pociąga za sobą konieczność stosowania uproszczeń a to z kolei doprowadza do zakładania warunków, które w praktyce właściwie nie istnieją. Kwestia powiększania skali aparatów na drodze rachunkowej ma jednak zupełnie realne widoki. Duży postęp w budowie elektronowych maszyn do liczenia otwiera poważne możliwości stosowania skomplikowanych równań różniczkowych i układania prostszych funkcji roboczych do obliczeń praktycznych.

Mgr inż. Mitoraj omówił badania Instytutu Syntezy Chemicznej (Oddział Oświęcim) w zakresie niektórych procesów katalitycznych. W badaniach tych zaznaczają się dwa główne kierunki: a) synteza węglowodorów z tlenku węgla i wodoru oraz b) synteza związków organicznych pochodnych acetyleny. Obok badań nad krajowym kontaktem kobaltowo-torowym na krajowej ziemi okrzemkowej do syntezy Fischera-Tropscha prowadzone są badania nad kontaktem żelazowym przy zastosowaniu zarówno ciśnienia normalnego jak i zwiększonego.

W procesie otrzymywania katalizatora żelazowego zwrócił referent uwagę na dwa ważne zagadnienia a mianowicie: sposób wytrącania i następnie formowania powierzchni katalitycznej kontaktu na drodze aktywacji różnymi gazami w odpowiedniej temperaturze.

Mgr Treszczanowicz w referacie „O niektórych badaniach Instytutu Chemii Ogólnej w zakresie katalizy” omówił kierunki badań i osiągnięcia Zakładu Syntezy Kontaktowej. Z praktycznych zastosowań przemysłowych wymienione zostały przez referenta: nowy kontakt do produkcji acetonu z alkoholu etylowego, synteza acetonu z acetyleny oraz nowa koncepcja wspólnego prowadzenia obydwu wyżej wymienionych procesów w celu uproszczenia wymiany ciepłej na kontakcie. Poza tym referent dał przegląd prac nad syntezą metylo i etyloamin oraz kontaktami do odwodniania cykloheksanolu. Zakład Syntezy Kontaktowej badał kinetykę niektórych procesów katalitycznych przemysłowych oraz własności fizykochemiczne nośników i kontaktów, prowadził paszportyzację kontaktów i aparatury kontaktowej pracującej w przemyśle. Na zakończenie przedstawione zostały w krótkim zarysie kierunki prac bieżących w zakresie katalizy.

W dyskusji nad referatami mgr Mitoraja i mgr Treszczanowicza zabierali głos prof. J. Kowalski, mgr Mitoraj, dr Hempel, mgr inż. Abramowicz, mgr inż. Orłowski, prof. Justat i mgr inż. Blauth uzupełniając tezy wygłoszonych referatów.

Następnie wygłoszone zostały referaty przez prof. Tomassiego i prof. Błasiaka. Prof. Tomassi zreferował prace nad możliwościami zastosowania elektrody proszkowej do badania własności substancji kontaktowych, prowadzone w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej. Przeprowadzono badania nad niklem Raneya, miedzią Raneya, kontaktem wanadowym, kontaktem kobaltowym do syntezy Fischera-Tropscha oraz tlenkiem cynku. Kontakty wymienione stosowano jako fazę rozdrobnioną w elektrodzie proszkowej i mierzono siłę elektromotoryczną ogniwa zbudowanego z elektrod proszkowej i kalomelowej.

Prof. Błasiak zreferował pracę prowadzoną w Instytucie Syntezy Chemicznej (Oddział w Chorzowie) na temat określania aktywności katalizatorów przy pomocy badań kinetyki reakcji.

Referent proponuje, ażeby aktywność katalizatorów, w szczególności zaś katalizatorów używanych w przemyśle, określać przy pomocy empirycznych równań kinetyki reakcji na nich zachodzących. Sposób ten pozwoli na ściślejsze niż dotychczas charakteryzowanie katalizatorów i ułatwi porównywanie katalizatorów różnego pochodzenia. W zastosowaniach praktycznych sposób ten ułatwi unormowanie własności produkowanych katalizatorów i przede wszystkim umożliwi posługiwanie się pojęciem aktywności w projektowaniu instalacji technicznych i konstruowaniu konwerterów. Na przykładach syntezy amoniaku, konwersji tlenku węgla i utlenianiu dwutlenku siarki referent ilustruje, jak na podstawie pewnych założeń przypuszczalnego mechanizmu reakcji zachodzącej na katalizatorze układa się równanie kinetyki reakcji. Możliwe jest stosowanie różnych hipotez mechanizmu

reakcji i wyprowadzenie różnych równań kinetycznych dla tej samej reakcji, gdyż istotny przebieg zjawisk zachodzących na katalizatorze nie jest dotychczas znany.

Ostatecznym sprawdzeniem praktycznej wartości hipotezy mechanizmu reakcji i opartego na niej równania kinetycznego jest zgodność z wynikami doświadczenia. Nieznajomość istotnych zjawisk katalitycznych i trudności w uzyskaniu dokładnych wyników doświadczalnych skłaniają do stosowania jak najdalej idących uproszczeń w układaniu równań kinetycznych. W literaturze znaleźć można dostatecznie duży materiał doświadczalny tylko dla syntezy amoniaku. Na podstawie tych danych referent wykazuje, że bardzo starannie opracowana hipoteza mechanizmu i wyprowadzone z niej skomplikowane precyzyjne równania kinetyczne dają w rezultacie gorszą zgodność z danymi doświadczalnymi niż opracowane przez referenta równania oparte na bardzo uproszczonych założeniach.

W dyskusji nad tymi referatami zabrał m. in. głos mgr Sznajder, który zakomunikował, że metoda badań potencjometrycznych kontaktu niklu Raneya (proponowana przez prof. Tomassiego) zastosowana do kontaktów badanych w IChO na drodze ustalania ich aktywności w procesach uwodornienia dała pozytywne wyniki. Stwierdzono pewną równoległość własności katalitycznych kontaktu i siły elektromotorycznej ogniwa zbudowanego przy zastosowaniu elektrody proszkowej z tym że kontaktem.

Dyskusję dwudniowych obrad podsumował sekretarz Wydziału III PAN prof. Śmiałowski, który stwierdził, że przemysł chemiczny syntez organicznych oparty na surowcach węglowych przy zastosowaniu metod katalitycznych ma w Polsce ogromne możliwości rozwojowe. Względę gospodarcze nakazują również wyzyskanie dla celów przeróbki chemicznej surowców naftowych. Najbliższy plan 5-letni przewiduje przy odpowiednim zagospodarowaniu tych surowców wyprodukowanie całego szeregu półproduktów, które z kolei dadzą możliwość rozwinięcia innych ważnych gałęzi gospodarki narodowej i uzyskania dużej liczby produktów o ogromnym znaczeniu dla podniesienia stopy życiowej mas pracujących. Wartość produkcji przemysłu syntezy chemicznej ma w ciągu planu 5-letniego wzrosnąć trzykrotnie w stosunku do stanu obecnego.

Warunkiem realizacji tego wielkiego zadania jest teoretyczne i technologiczne opanowanie procesów katalitycznych. Od poprzedniej konferencji katalitycznej nastąpił wzrost zainteresowania katalizą w placówkach krajowych, który doprowadził do pozytywnych wyników. Stan badań naukowych w tej dziedzinie należy jednak uznać za niewystarczający na to, aby mógł on pozwolić na zrealizowanie zadań nakreślonych przez plan 5-letni. Konieczna jest mobilizacja wszystkich sił i skoncentrowanie ich wokół badań związanych z problematyką przemysłowych procesów katalitycznych.

Uczestnicy kolokwium podkreślili ogromną wagę badań podstawowych w zakresie katalizy jak również badań inżynierskich i związanych z konstrukcją i tworzywami do budowy aparatów kontaktowych. Prowadzenie badań w skali ćwierć i półtechnicznej jest ogromnie ważne gdyż podyktowane jest między innymi trudnościami związanymi z powiększeniem skali procesów katalitycznych.

W celu skoncentrowania wysiłków nad pogłębieniem i intensyfikacją prac badawczych, związanych z problematyką przemysłowych procesów katalitycznych, uchwalone zostały następujące dezyderaty:

- 1) Stworzenie silnego ośrodka badań katalitycznych i podniesienie kwalifikacji pracowników naukowych, zatrudnionych w placówkach prowadzących badania nad katalizą, szczególnie na drodze studiów w Związku Radzieckim i krajach demokracji ludowej.

- 2) Włączenie w najszerszym zakresie zakładów wyższych uczelni do współpracy nad rozwiązaniami aktualnych, perspektywicznych i podstawowych zagadnień z zakresu katalizy przy zapewnieniu odpowiedniej pomocy finansowej, materiałowej i aparaturowej. Do współpracy należy włączyć obok Zakładów Chemii i Technologii Chemicznej również Zakłady Fizyki.

- 3) Zapewnienie warunków jaknajściślejszej współpracy pomiędzy wszystkimi ośrodkami pracy badawczej i zakładami produkcyjnymi w celu umożliwienia obustronnego przenikania nauki do przemysłu i problematyki przemysłowej do nauki. Rolę czynnika wiążącego powinny spełniać instytuty branżowe przy pomocy rzeczników Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego i komitetów naukowych PAN.

- 4) Zacieśnienie współpracy pomiędzy przemysłem syntezy chemicznej a przemysłem koksochemicznym w celu racjonal-

nego rozwiązywania wspólnych zagadnień gospodarczych i technologicznych.

5) Tworzenie doświadczalnych instalacji ćwierć i półtechnicznych zarówno w instytutach jak i przy oddziałach produkcyjnych dla zapewnienia rozwoju postępu technicznego i ułatwienia wdrażania wyników badań do praktyki przemysłowej.

6) Tworzenie przy instytutach komórek projektowania aparatury ćwierć i półtechnicznej, które winny pracownikom laboratoryjnym udzielić pomocy w zakresie zagadnień inżynierskich i konstrukcyjnych.

W celu realizacji wniosku drugiego kierownicy katedr zgłosili w czasie obrad gotowość podjęcia badań w zakresie konkretnych zagadnień związanych z katalizą.

J. A.

II KRAJOWY ZJAZD RACJONALIZATORÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO WE WROCŁAWIU

W dniach 18—19 października ub. r. odbył się we Wrocławiu III Krajowy Zjazd Racjonalizatorów Przemysłu Chemicznego przy współudziale Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Przewodnictwo Zjazdu objął ob. Dropalla, przewodniczący Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego.

Zebrani wysłuchali referatu Wiceministra Przemysłu Chemicznego mgr inż. Ulaka pt. „O zadaniach postępu technicznego i wynalazczości pracowniczej w przemyśle chemicznym”.

Wiceminister Ulak stwierdził na wstępie, że odbywająca się Narada ma na celu spotęgowanie ruchu racjonalizatorskiego i dalszy rozwój wynalazczości pracowniczej dla pogłębienia postępu technicznego.

Polska stała się obecnie z kraju rolniczo-przemysłowego krajem przemysłowo-rolniczym i zajmuje w Europie piąte miejsce pod względem rozwoju swego przemysłu. Przemysł chemiczny wzrasta przy tym znacznie szybciej niż inne przemysły, wskaźniki produkcji przemysłu chemicznego w stosunku do roku 1949 przedstawiają się w sposób następujący:

1950 r. —	133%
1951 r. —	176%
1952 r. —	220%
1953 r. —	260%
1954 r. —	296% (przewidywane)

Powstał szereg nowych przemysłów (np. tworzyw sztucznych, kwasu siarkowego i nawozów sztucznych), a zgodnie z założeniami III Zjazdu Partii produkcja chemiczna ma w planie 5-letnim wzrosnąć dwukrotnie.

Zadania to trudne, tym bardziej że na wielu odcinkach przemysłu są braki nie tylko pod względem ilościowym, ale również jakościowym (azotniak, pigmenty, wyroby gumowe). Mają miejsce awarie z powodu niewłaściwej konserwacji i obsługi maszyn. Normy produkcyjne są często przekraczane, a rezerwy produkcyjne nie są w pełni wykorzystywane. Niedocenianie roli postępu technicznego przy wykonywaniu planów produkcyjnych wraz z powyższymi niedociągnięciami jest przyczyną dużych osiągnięć obok dużych błędów w przemyśle chemicznym.

Jakie wyniki można osiągnąć drogą ujawnienia i wykorzystania istniejących rezerw produkcyjnych, świadczą rezultaty pracy brygady Synowiedzkiego w Tarchomińskich Zakładach Farmaceutycznych, która w ciągu paru miesięcy zwiększyła trzykrotnie produkcję penicyliny, osiągając produkcję na poziomie wszechświatowym i brygada Słonia, która prawie trzykrotnie zwiększyła produkcję Azotolu w Zakładach „Azot”.

Ruch wynalazczości miał w pierwszym okresie charakter żywiołowy, mimo to z każdym rokiem stawał się potężniejszy. Oszczędności na przyjętych do realizacji projektach racjonalizatorskich w roku 1950 wyniosły 36 660 076 zł, w roku 1953 — 136 834 927 zł, a za pierwsze półrocze 1954 r. — 78 732 535 zł.

Na ogół dobre rezultaty osiągnięte zostały tam, gdzie Kluby Techniki i Racjonalizacji znajdują zrozumienie i opiekę ze strony kierownictwa zakładu, np. w Tomaszowskich Zakładach Włókien Sztucznych im. Dzierżyńskiego. Nie wyizolowały się należycie ze swoich zadań Kluby Racjonalizacji przy Zakładach „Boruta”, Wrocławskich Zakładach Włókien

Sztucznych, CZP Gumowego. W wielu wypadkach przyczynia się do niezakończania projektów brak kontroli ze strony resortu (w roku 1951 ilość ta wynosiła 780, dziś osiąga 2600 projektów).

Rola Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego jest w ruchu racjonalizatorskim raczej statystyczna, rola Stowarzyszenia wzrosła.

Większość usprawnień jest natury mechanicznej, a winę w tym wypadku ponosi resort, który nie włączył do ruchu racjonalizatorskiego biur projektowych i instytutów branżowych.

Do przodujących racjonalizatorów w przemyśle chemicznym należą: Walkowiak Florian — „Stomil”, wartość projektów wynosi 2,5 mln zł, Sosnowski Alfred — Tarnowski Góry — metoda granulacji sody (1 mln zł oszczędności), Kortylewski z „Rokity” inicjator brygad robotniczo-inżynierskich w przemyśle barwników i półproduktów (1 mln zł oszczędności), Rybicki Zbigniew z Łódzkich Zakładów Włókien Sztucznych (2 mln zł oszczędności), Taberski Feliks — Pomorskie Zakłady Włókien Sztucznych w Wąbrzeźnie (300 tys. zł oszczędności).

Brygada robotniczo-inżynierska pod kierunkiem prof. Świętosławskiego, w skład której weszli młodzi naukowcy i robotnicy z Zakładów Koksochemicznych „Hajduki”, przyczyniła się do zwiększenia uzysku naftalenu, dając państwu wielomilionowe oszczędności.

Zadania racjonalizatorów powinny skoncentrować się na następujących zagadnieniach:

- 1) zbyt niska wydajność amoniaku na konwerterze w przemyśle nawozowym
- 2) zbyt mała wydajność generatorów gazowych
- 3) usprawnienie procesu azotowania azotniaku (doprowadzenie do 20—21% zawartości N₂)
- 4) zmniejszenie zużycia sody surowej na 1 t sody kaustycznej
- 5) przekroczenie norm surowcowych w przemyśle kwasu siarkowego
- 6) zła jakość włókna sztucznego i wyrobów gumowych
- 7) mechanizacja robót ciężkich i pracochłonnych
- 8) poprawa warunków higieny i bezpieczeństwa pracy.

Następnie ob. Zalejski, przedstawiciel Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego, wygłosił referat pt. „O zadaniach pracy masowo-politycznej w ruchu wynalazczości pracowniczej”.

Referent stwierdził, że ilość Klubów Techniki i Racjonalizacji w przemyśle chemicznym sięga 65 z liczbą członków 5535. Znaczenie ruchu wynalazczości ilustrują b. duże osiągnięcia Silberinga i Malika i towarzyszy z Bonarki przy odpylaniu gazów kominowych i brygady inż. Leszczyńskiego w Wizowie dzięki wprowadzeniu mieszanki trójskładnikowej.

Duże znaczenie dla ruchu wynalazczości mają zobowiązania długofalowe, konferencje partyjne i partyjno-ekonomiczne. Do niedociągnięć ruchu racjonalizatorskiego należy brak aktywności pionu inżyniersko-technicznego i często samouspokojenie na skutek wykonania planów produkcyjnych. Referent zwraca uwagę na zaległości w rozpatrywaniu i realizacji zgłoszonych projektów i obojętny stosunek rad zakładowych i czynników związkowych (Zakłady Azotowe w Kędzierzynie). Obserwowane jest również częstokroć niewłaściwe stanowisko doradców technicznych, którzy pomoc swoją warunkują udziałem we wniosku. Należy również podkreślić brak lokali, niewykorzystanie budżetów (np. w Chodakowie z 52 tys. zł nie wykorzystano ani jednej złotówki).

Po zakończeniu referatowej części Narady zostało udekorowanych przez wiceministra Ulaka wysokimi odznaczeniami państwowymi 10 wybitnych racjonalizatorów.

W ożywionej dyskusji wzięli udział liczni przedstawiciele terenu. Między innymi pracownik Zakładów Barwniarskich „Wola Krzysztoporska” Głowacki powiadomił zebranych o 120 procentach wykonania planu produkcyjnego i o milionie złotych oszczędności na skutek realizacji wniosków racjonalizatorskich. Klub Techniki i Racjonalizacji wydaje biuletyn tematyczny, urządził wystawę, zorganizował Koło Inżynierów i Techników w roku 1952. Koło to nie bierze jednak udziału w ruchu wynalazczości. Brak jest lokalu, co odbija się na pracy Klubu. Klub poza tym nie ma opieki ze strony związku zawodowego.

Inż. Lewandowski z Centralnego Zarządu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych podnosi sprawę trudności przy realizacji wniosków racjonalizatorskich z powodu nieznamośności przepisów prawnych. Mówca proponuje zorganizowanie komisji warsztatowej do realizacji wniosków, ustalenie

sposobu do możliwości kwalifikowania projektów. Dyskutant zaleca, by badaniem oryginalności zgłaszanych wniosków zajął się Urząd Patentowy.

Ob. Strzelczyk z ZPA Kędzierzyn zwraca uwagę na małą ilość wniosków racjonalizatorskich o charakterze technicznym i wzrost postępu technicznego po odbyciu w jego zakładzie pracy konferencji partyjno-ekonomicznej.

Dyr. Kołodziej z Chorzowa mówi o współpracy z zagranicą na polu racjonalizacji (NRD, Zakłady w Piesteritz).

Inż. Rokosowski (Kędzierzyn) podnosi sprawę znikomej działalności Klubu Racjonalizacji i Rady Zakładowej na terenie swego zakładu. Mimo to sprawa nie jest tragiczna — ilość niezrealizowanych wniosków waha się od 5 do 8 procent.

Inż. Sledziński (Tarnów) wysuwa propozycję, by plan racjonalizatorski był opracowywany przez Biprochem w porozumieniu z instytutami i laboratoriami fabrycznymi. Należy umożliwić pracownikom realizację poważniejszych wniosków przez odpowiednie inwestycje.

Przez licznych dyskutantów została podniesiona sprawa paragrafu 19 Uchwały Rady Ministrów w Sprawie Wynagrodzeń Racjonalizatorów, który w sposób niedostateczny wyjaśnia zakres obowiązków służbowych technika i inżyniera przy realizacji projektu racjonalizatorskiego.

ANALIZA PRZEBIEGU RUCHU WYNAŁAZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W CIĄGU TRZECH KWARTAŁÓW 1954 R.

Analizując wyniki przebiegu ruchu wynalazczości w ciągu trzech kwartałów 1954 r., stwierdzić należy dalszy dynamiczny jego rozwój. Zadania nakreślone przez plan zostały wykonane z nadwyżką z punktu widzenia wszystkich wskaźników, co jest uwidocznione w poniższej tabeli.

W ciągu trzech kwartałów osiągnięto ponad 996 projektów

C. Z.	Zgł. projektów			Proj. przyjęte do real.		Przewidywane oszcz.		Przec. wart. proj.
	plan	wykon.	% wyk.	ilość	%	Plan	Wyk.	
CZPNieorg	534	675	125	352	63	3.600.000	8.485.656	36.884
CZPKw. Siark.	829	924	112	645	70	15.000.000	24.803.102	
CZP Farm.	660	702	106	375	53	21.257.500	14.845.950	39.589
CZP B. i P.	798	873	109,4	666	76,3	10.960.806	11.919.860	17.880
CZP Syn. Chem.	1530	1749	114,4	1011	68	11.892.632	11.480.598	11.345
CZP Gumow.	1331	1374	103	583	52	6.358.000	6.842.000	11.734
CZP Wł. Szt.	1419	1643	115	983	64	14.985.500	17.209.905	17.508
CZBud. Z. Ch.	169	174	105	133	76	3.240.000	1.761.463	13.244
ZP. F. i L.	218	203	93	143	71	1.863.642	3.328.546	15.603
ZP Gaz. Techn.	127	87	68	38	43,6	1.307.436	269.938	7.104
ZP Tw. Szt.	720	573	79	323	46	6.173.800	5.500.573	9.600
Inne Przem.	590	994	168	445	77	4.350.000	4.792.931	10.344
Ogółem	8.925	9.971	111	5.697	57	100.989.316	111.240.522	19.526
Zakł. podległe MPCChem.								

tj. ok. 10 mil zł oszczędności więcej, co stanowi 100%. Wyniki te świadczą o tematycznym kierowaniu ruchem wynalazczości, o planowo zorganizowanej pracy, o wyzyskaniu wszystkich czynników i metod pracy gwarantujących wykonanie zadań postawionych przez plan.

Wzrasta ilość projektów zgłaszanych przez pracowników inżynieryjno-technicznych i brygady wynalazcze.

Z półki księgarskiej

S. Z. Rogiński: „Adsorbacja i kataliz na nieodnorodnych powierzchniach”. (Adsorbacja i kataliza na powierzchniach niejednorodnych). Wyd. Akademii Nauk ZSRR Moskwa — Leningrad 1948, (stron 641).

Teoria procesów adsorpcji i kinetyki reakcji kontaktowych na niejednorodnych powierzchniach poczyniła olbrzymie postępy w okresie ostatnich lat kilkunastu. Dzięki zastosowaniu najnowszych metod badania, w szczególności badania procesów z udziałem izotopów promieniotwórczych i deuteru oraz dzięki zastosowaniu mikroskopu elektronowego do badania budowy powierzchni statych katalizatorów, znalazły potwierdzenie liczne wcześniejsze prace teoretycz-

Podsumowania dyskusji dokonał Ob. Dropalla, zaznaczając w swym przemówieniu, że należy dążyć u nas do tego, by każdy czwarty robotnik był racjonalizatorem, tak jak to ma miejsce w Związku Radzieckim.

W sprawie paragrafu 19 Zarząd Główny Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego wspólnie z Ministerstwem Przemysłu Chemicznego wystąpi do PKPG.

Powzięta na Naradzie rezolucja stwierdziła duże osiągnięcia ruchu racjonalizatorskiego w realizacji zadań postępu technicznego i jednocześnie naświetliła błędy i niedociągnięcia tego ruchu. Z ważniejszych postulatów, realizację których zebrani uznali za konieczną, należy wymienić:

Skonkretyzowanie zadań dla wszystkich ogniw odpowiedzialnych za rozwój wynalazczości i koordynację pracy organów administracji, aktywu związkowego i SITPChem.

Włączenie tematyki racjonalizatorskiej jako integralnej części rozwoju techniki.

Włączenie wszystkich projektów przyjętych do realizacji, której koszty przekraczają kwotę 30 000 zł.

Włączenie instytutów i biur projektowych do szybkiej realizacji tematyki wdrażania projektów do produkcji.

Korzystnie przedstawia się przeciętna wartość projektu wynosząca 19.526 zł, co jest dowodem dużego znaczenia projektów dla przemysłu. Analizując poszczególne branże przemysłu, widzimy coraz bardziej równomierny rozwój ruchu wynalazczości.

Najlepsze wyniki pod względem ilości zgłoszonych i zrealizowanych projektów osiągnęły zakłady podległe CZP Barwników i Półproduktów, Syntezy Chemicznej, Nieorganicznego, Włókien Sztucznych, Budowy Zakładów Chemicznych.

W dużej mierze należy to zawdzięczać dobrej organizacji pracy inżynierów do spraw wynalazczości, dobrze działającym Klubom Techniki i Racjonalizacji.

Złe przedstawia sprawą załatwiania projektów przez poszczególne centralne zarządy, szczególnie ZCP Gumowego, gdzie 666 projektów niezrealizowanych świadczy o braku zainteresowania kierownictwa likwidacją zaległych projektów.

nie traktujące o zagadnieniu udziału niejednorodności powierzchni katalizatorów w reakcjach kontaktowych.

S. Z. Rogiński jest wybitnym badaczem i teoretykiem procesów adsorpcji i katalizy; znaczna część prac, które w ostatnim dziesięcioleciu w bardzo dużym stopniu przyczyniły się do poznania tych procesów, wyszła z laboratorium Rogińskiego, jemu też oraz jego współpracownikom zawdzięczamy systematyczne ujęcie statystyczne zjawisk adsorpcji, desorpcji oraz reakcji chemicznych na niejednorodnej powierzchni substancji kontaktowych. Prace te są tylko częściowo znane polskiemu czytelnikowi z oryginalnych publikacji autorów, z kilku artykułów w pracy zbiorowej „Proble-

my kinetyki i katalizy", tom VIII (1949) oraz z referatu Lewina (Uspiechi Chimmii 1948 r.).

W recenzowanej książce, mającej charakter monografii, Roginskij w sposób systematyczny i wyczerpujący omawia zagadnienia statyki i kinetyki adsorpcji oraz szybkości procesów katalitycznych na powierzchniach niejednorodnych.

Część pierwsza książki jest poświęcona omówieniu ogólnych podstaw ilościowego ujęcia teorii procesów adsorpcyjnych i kontaktowych; autor omawia tu krótko dowody eksperymentalne niejednorodności powierzchni i, nie wnikając bliżej w istotę miejsc czynnych powierzchni, przedstawia podstawy statystycznego ujęcia i interpretacji zjawisk adsorpcji i katalizy na niejednorodnych powierzchniach katalizatorów. Doskonałe mikrofotografie, wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego przeważnie przez współpracowników autora, stanowią wartościową i przekonującą ilustrację słuszości tez, na których Roginskij opiera swą teorię statystycznego traktowania omawianych zjawisk. W pierwszej części pracy autor w sposób ogólny zapoznaje czytelnika z takimi podstawowymi pojęciami statystycznej teorii procesów adsorpcji i katalizy jak topografia powierzchni, funkcja rozdziału miejsc czynnych, pasma kontrolujące i in.

Najobszerniejsza, bo obejmująca ponad połowę całej objętości książki, jest jej część druga, poświęcona zagadnieniom adsorpcji i desorpcji na niejednorodnej powierzchni adsorbentów.

Punktem wyjścia rozważań autora nad mechanizmem tych procesów jest teoria Langmuira adsorpcji w warstwie monomolekularnej na powierzchni jednorodnej oraz przyjęcie ruchliwości cząsteczek zaadsorbowanych, zgodnie z wynikami badań Volmera. Na tej podstawie Roginskij omawia teorię równowagi adsorpcyjnej substancji czystych zaadsorbowanych na niejednorodnej powierzchni adsorbentów i podaje zestawienia równań izoterm, odpowiadających różnym typom funkcji rozdziału miejsc czynnych powierzchni. Specjalny rozdział autor poświęcił omówieniu zjawiska adsorpcji aktywowanej na niejednorodnych powierzchniach, które, jak wiadomo, ma szczególnie wielkie znaczenie dla wyjaśnienia przebiegu reakcji kontaktowych. Zagadnieniom podstaw teoretycznych kinetyki procesów adsorpcji i desorpcji substancji czystych oraz mieszanin są poświęcone trzy rozdziały części drugiej recenzowanej monografii.

Autor w sposób krytyczny analizuje wyniki dotychczasowych rozważań nad matematycznym ujęciem zjawisk adsorpcji i desorpcji na niejednorodnych powierzchniach adsorbentów. Dla czytelnika są szczególnie ciekawe dwa ostatnie rozdziały części drugiej monografii, w których Roginskij zestawia wnioski z rozważań teoretycznych z wynikami licznych prac doświadczalnych i stwierdza, że na ogół wnioski z teorii są zgodne z doświadczeniem. Należy tu zauważyć, że już po ukazaniu się recenzowanej książki rozwijana

przez Roginskiego teoria kinetyki adsorpcji na niejednorodnych powierzchniach znalazła niezwykle przekonujące potwierdzenie w szeregu świeżych prac doświadczalnych Roginskiego i grupy jego współpracowników.

W części trzeciej książki Roginskij rozwija teorię procesów katalitycznych na niejednorodnych powierzchniach. Autor opiera się tu na wnioskach z poprzedniej części monografii, wynikających z metody statystycznego ujęcia zjawisk sorpcyjnych na powierzchni kontaktu.

Rozważając kolejno różne przypadki, gdy procesem najwolniejszym ograniczającym sumaryczną szybkość procesu kontaktowego jest albo adsorpcja substratów, albo desorpcja produktów, lub wreszcie właściwa reakcja chemiczna w warstwie zaadsorbowanej, autor wyprowadza równania kinetyczne procesu. Szczególną uwagę poświęca on zagadnieniom zatrucia powierzchni katalizatora oraz zjawisku zablokowania powierzchni aktywnej przez cząsteczki reagentów.

Podobnie jak w drugiej części pracy autor zestawia wnioski, wynikające ze statystycznej teorii reakcji kontaktowych, z wynikami prac doświadczalnych i wskazuje na liczne przypadki, gdy statystyczne ujęcie zjawisk katalizy na niejednorodnej powierzchni dobrze wyjaśnia kinetykę procesu. Zasluguje tu na wzmiankę omówienie teorii kinetyki ważnej dla techniki reakcji rozkładu i syntezy amoniaku i interpretacja wyników prac doświadczalnych na podstawie badań Tiemkina i innych autorów.

Końcowy rozdział monografii zawiera dyskusję wniosków, wynikających z teorii miejsc czynnych powierzchni stałych katalizatorów i porównanie interpretacji zjawisk z pomocą tej teorii z interpretacją opartą na innych założeniach (oddziaływanie między cząsteczkami w warstwie zaadsorbowanej). Autor wykazuje przewagę wyjaśnienia opartego na przyjęciu niejednorodności powierzchni kontaktów.

Rozwijana przez Roginskiego w recenzowanej książce statystyczna teoria zjawisk, zachodzących na niejednorodnej powierzchni adsorbentów i kontaktów, nie jest tak prosta i łatwo zrozumiała jak dawne ujęcie Langmuira i Schwaba podane dla procesów zachodzących na jednorodnych powierzchniach ciał stałych. Brak metod eksperymentalnych wyznaczania postaci funkcji rozdziału miejsc czynnych powierzchni uniemożliwia szerokie stosowanie ujęcia statystycznego zjawisk w sposób przedstawiony przez autora i powoduje, że ujęcie takie ma obecnie przede wszystkim teoretyczne, a nie praktyczne znaczenie.

Recenzowana książka jest dziś jedyną monografią, przedstawiającą w sposób wyczerpujący nowoczesną teorię procesów adsorpcyjnych i kontaktowych na powierzchniach niejednorodnych, i z tego względu temu niezwykle wartościowemu dziełu przypada wyjątkowe miejsce w literaturze chemii teoretycznej.

S. Bretsznajder

Głosy Czytelników

W artykule T. Rogozińskiego „Aktualne problemy w przemyśle chloru” w roczniku 1954 na str. 558 podaje autor proces technologiczny łączący produkcję chloru amonu z produkcją sody amoniakalnej jako proces II. G. Farbenindustrie Oppau, znany pod nazwą „Kühlverfahren”. Ten proces technologiczny prowadzony jest od wielu lat na skalę przemysłową w Zakładach Przemysłowych im. Findera w Chorzowie.

Uważam, że byłoby celowe, ażeby autor sam zapoznał się z tym zagadnieniem w Chorzowie i podał uzupełnienie w najbliższym numerze „Przemysłu Chemicznego”.

Karol Akerman

Dyrektor Instytutu Kwasu Siarkowego
i Nawozów Fosforowych

W odpowiedzi na pismo Ob. Dyrektora mgr K. Akermana donoszę, że artykuł mój był poświęcony rozwojowi przemysłu chloru. Jeśli wzmiankowałem sodę amoniakalną, to tylko w tym celu, ażeby wskazać, że istnieją tendencje i możliwości połączenia tych przemysłów. Z danych literatury, którą przytoczyłem, wynikało, że tego rodzaju możliwość istnieje poprzez produkt pośredni-chlorek amonu. Metod otrzymania tego produktu pośredniego jest oczywiście mnóstwo: w swoim czasie bowiem chlorek amonu podobnie jak obecnie chlor, stanowił produkt, który próbowano skojarzyć z sodą amoniakalną. Przytoczyłem jedną z metod nie troszcząc się o pozostałe z przyczyny wymienionej na wstępie.

W danym wypadku zresztą sprawa wyboru tej lub innej metody otrzymywania chloru amonu nie stanowiła istoty zagadnienia. Idea połączenia procesów produkcji sody i chloru amonu, zanim została podjęta przez Zakłady w Chorzowie, była przedmiotem niektórych patentów zagranicznych. Zakłady w Chorzowie, jak mnie informowano, pracowały nad zagadnieniem połączonych produkcji w latach 1927—1930 i niewątpliwie przed przystąpieniem do badań przestudiowały istniejące w tej sprawie patenty (1) (2) (3) (4).

Osobiście jestem pełen uznania dla osiągnięć Zakładów w Chorzowie, w danym wypadku jednak przypuszczam, że ojcostwo idei przyznać należy zakładom zagranicznym.

- 1) Badische Anilin & Soda Fabrik, Ludwigshafen Gewinnung von reinem Ammoniumchlorid. DRP 392036, C1924 I 2392.
- 2) Rhenania, Verein Chem. Fabriken A. G. Verfahren zur Gewinnung von Chlorammonium aus den Mutterlaugen der Ammoniaksofahabrikation. DRP 387942, C1924 I 823.
- 3) Geselleschaft für Kohlentechnik, Gewinnung von kohlen-sauren oder doppeltkohlen-sauren Natrium unter gleich-zeitiger Gewinnung von festem NH_4Cl .

DRP 399901 C 1924 III 1502
DRP 406674 C 1935 II 563

- 4) II. G. Farbenindustrie A. G. Gewinnung von Chlorammonium aus Ammoniaksofahabrikation durch Tiefkühlung. DRP 440918 C 1927 I 1998

Tadeusz Rogoziński

Dyrektor Instytutu Chemii Nieorganicznej

Przegląd Dokumentacyjny Chemii ujęto w następujące grupy:

- I. Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza
- II. Chemia Nieorganiczna
- III. Chemia Organiczna
- IV. Chemia Analityczna
- V. Chemia Biologiczna
- VI. Technologia Nieorganiczna
 - A) Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia
 - B) Nawozy Sztuczne
 - C) Woda
 - D) Szkło, Emalie, Mat. Ogniotrw., Cement itp.
- VII. Technologia Organiczna
 - A) Paliwa Naturalne i Syntetyczne, Smary
 - B) Przerób Produktów Suche Destylacji
 - C) Masy Plastyczne, Guma
 - D) Półprodukty i Barwniki
 - E) Materiały Wybuchowe
 - G) Tłuszcze, Oleje, Woski i Detergenty
 - H) Środki Lecznicze
 - I) Agrochemia
 - J) Fermentacja, Środki Spożywcze
- VIII. Inżynieria Chemiczna
- IX. Aparatura
 - A) Laboratoryjna
 - B) Pomiarowa
 - C) Fabryczna
 - D) Materiały Konstrukcyjne

Nagłówek każdej analizy dokumentacyjnej składa się z trzech części: pierwsza cyfra oznacza bieżący numer analizy w danym roczniku PRZEGŁĄDU DOKUMENTACYJNEGO; środkowe cyfry są symbolem klasyfikacji dziesiętnej; liczba 25 jest symbolem Ośrodka Dokumentacyjnego Placówek Naukowo-Badawczych MPChem, a cyfry ostatnie oznaczają bieżący numer i rok PRZEGŁĄDU DOKUMENTACYJNEGO.

I. CHEMIA FIZYCZNA. ELEKTROTECHNIKA. KATALIZA

1W 542.924.4:547.215.09:546.621.131 25 — 1,55

Potołowski E. A., Spiekter G. S. (Centr. Nauczno-Issled. Inst. Awiac. Topliw i Masieł.): **Kraking normalnych węglowodorów parafinowych w obecności chlorku glinu. I. Kraking n-heptanu i n-nonanu.** „Krieking normalnych parafinowych węglowodorów w prisutstwi chloristowo aluminja. I. Krieking n-gieptana i n-nonana.” Z. obszcz. Chim., t. 24, Nr 2, luty 54, s. 225; B5, 7 str., 1 rys., 8 tabl., 19 poz. bibl. — Zasadniczymi produktami krakowania n-heptanu w 50 i 98,5°C oraz n-nonanu w 100 i 150°C w obecności $AlCl_3$ i HCl są: izobutan (32 — 39%), izopentan (14 — 20%), izoheksany (6 — 10%) i izoheptany (3 — 5%). Głównie powstają izomery z metylową grupą przy drugim atomie węgla, potem izomery z grupą metylową przy trzecim atomie węgla i z dwiema metylowymi grupami w położeniach 2,3 lub 2,4 oraz węglowodory z czwartorzędowym atomem węgla. Metan i etan oraz węglowodory wrzące powyżej 100°C obecne są w produktach reakcji w ilościach nieznacznych. Zbadano wpływ HCl na szybkość reakcji krakingu i skład chemiczny produktów reakcji.

2W 66.097.3:66.092.5:66.094.173:665.582.1.092.57 25 — 1,55

Keely W. M. (The Girdler Co., A Division of National Cylinder Gas Co., Louisville, Ky): **Uwodornianie i wodoroliza.** „Hydrogenation and hydrogenolysis.” Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 9, wrześ. 54, s. 1846; A4, 15 str., 1 rys., 320 poz. bibl. — Omówiono zagadnienie katalizatorów żelazowych i procesu fluidalnego w syntezie Fischer-Tropscha, jako nadal skupiającego uwagę literatury ostatniego okresu. Badano wpływ dodatków talu i ceru do katalizatora trójskładnikowego $Zn-Cu-Cr$ w procesie syntezy metanolu. Badano także wpływ wodorokarbonylnu kobaltu, jako katalizatora w etapie otrzymywania alkoholu w procesie „okso”. Literatura dotycząca selektywnego uwodorniania olejów i tłuszczów, wzmiankuje o katalizatorach niklowych, ew. niklowych promotorowanych. Właściwy wybór selektywnego katalizatora uwodorniającego w określonych warunkach pracy pozwala na usunięcie acetyleny z gazów zawierających etylen. W dziedzinie syntezy amoniaku zestawiono dane procesów 1/2 technicznego i laboratoryjnego. Prowadzone są dalsze badania nad odsiarczaniem przy pomocy wodoru i reformowaniem produktów naftowych. Opisano wysokociśnieniowy proces uwodorniania węgla, pozwalający na otrzymywanie dobrej benzyny typu aromatycznego. Badano uwodornianie różnych związków organicznych w różnych warunkach z zastosowaniem jako katalizatorów niklu, palladu, platyny i wodoroków litowo-glinowych. Podano mechanizm redukcji katalizatora oraz reakcji wymiany i uwodorniania.

3W 547.218.1:542.924.4 25 — 1,55

Potołowski E. A., Spiekter G. S. (Centr. Instit. Awiac. topl. i masieł.): **Kraking normalnych węglowodorów parafinowych**

w obecności chlorku glinu 2. **Kraking n-heksadekanu.** „Krieking normalnych parafinowych węglowodorów w prisutstwi chloristowo aluminja. 2. Krieking n-gieksadiekana.” Z. obszcz. chim., t. 24, Nr 3, marz. 54, s. 434; B5, 5,5 str., 6 tabl. 7 poz. bibl. — Zasadniczymi produktami krakingu n-heksadekanu są węglowodory izoparafinowe od C_4 do C_7 . Powstające związki posiadają najczęściej grupę metylową w położeniu 2, rzadziej — w położeniu 3. Powstają także związki z dwiema grupami metylowymi oraz zawierające czwartorzędowy atom węgla. W skład gazowych produktów krakingu wchodzi głównie: izobutan (88 — 96%) i propan (9%). Wydajność propanu zwiększa się z podwyższeniem temp. doświadczenia lub przy zwiększeniu ilości użytego $AlCl_3$; metan i etan powstają w nieznacznych ilościach. Węglowodory o temp. wrzenia powyżej 100°C powstają w nieznacznych ilościach: są to węglowodory parafinowe. Z pozostałości po krakingu wydzielono związki nienasycone. Zbliżony skład produktów krakingu n-heptanu, n-nonanu i n-heksadekanu przy użyciu $AlCl_3$, świadczy o jednolitości mechanizmu reakcji krakingu normalnych węglowodorów parafinowych o różnych ciężarach cząsteczkowych.

4W 620.193.46:541.127.1:541.132.3 25 — 1,55

Lepin L. K., Wajwadie A. Ja. (Institut Chimji Riga): **O szybkości korozji żelaza w zależności od pH roztworu soli (KCl).** „O zawisimosti skorosti korrozji żelieza ot pH rastwora soli (KCl)”. Z. fiz. Chim., t. 28, Nr 3, marz. 54, s. 435; B5, 4,5 str., 1 wyk., 1 tabl., 10 poz. bibl. — Badano korozję stali w warunkach statycznych w roztworach KCl o różnym początkowym pH — pH_0 od 3,0 do 9,0. Stwierdzono, że po zanurzeniu się płytki metalu do roztworu ustala się stosunkowo szybko nowe — końcowe pH_K roztworu zależne początkowego od pH_0 . Dla $pH_0 = 3$, $pH_K = 5,7$; dla $pH_0 = 4 — 9$, $pH_K = 6,8 — 6,9$. Po ustaleniu się końcowego pH szybkość korozji pozostaje stała. Wyniki te autorzy tłumaczą różnym mechanizmem utleniania się granicznej warstwy żelaza i tworzenia się wodorotlenków Fe.

5W 541.124:547.212:542.924.5 25 — 1,55

Stiepuhowicz A. O., Dieriewienskich L. W. (Saratowski gos. uniw. im. Czernyszewskowo): **Kinetyka i mechanizm rozpadu węglowodorów II. Kinetyka i mechanizm rozpadu etanu przy niskich ciśnieniach w obecności izobutyleny.** „Kinietika i miechanizm raspada uglewodorodow. II. Kinietika i miechanizm raspada etana pri nizkich dawlenjach s dobawkami izobutylenu.” Z. fiz. Chim., t. 28, Nr 2, luty 54, s. 199; B5, 6 str., 2 wyk., 2 tabl. 9 poz. bibl. — Badano wpływ dodatku izobutyleny na termiczny rozpad etanu w temp. 635°C i $p = 10$ mm Hg etanu. Izobutylen hamuje szybkość reakcji przy małych jego stężeniach proporcjonalnie do jego ilości. Natomiast produkty rozpadu izobutyleny osadzające się na ściankach kwarcowego reaktora zwiększają szybkość rozpadu etanu. Reakcja prawdopodobnie przebiega łańcuchowo. Przeprowadzono dyskusję możliwych dróg reakcji.

6W 542.936:542.941.7:541.128 25 — 1,55

Wierjeszczagin L. F., Friejdlin L. Ch., Numanow I. U. (Inst. Org. Chim. Akad. Nauk SSSR): **Wpływ zgniatania na własności katalizatorów reakcji odwodnienia i dehydratacji.** „Wlijanje priessowanja na swojstwa katalizatorow reakcij diegidrirowanija i diegidratacji.” Izv. Akad. Nauk SSSR. Otd. Chim. Nauk Nr 1, stycz-luty 54, s. 154; B5, 7,5 str., 11 wyk., 4 tabl., 9 poz. bibl. — Badano wpływ tabletkowania przy 20.000 atm. na własności tlenków: cynku, tytanu i toru oraz fosforanu wapnia jako katalizatorów reakcji dehydratacji i odwodnienia. Stwierdzono zmiany w działaniu katalizatorów (aktywności i selektywności w przypadku TiO_2). Podniesienie ciśnienia podczas tabletkowania nie zmienia wartości aktywacji i nie wpływa na krystaliczną strukturę katalizatorów. Aktywność w stosunku do objętości katalizatora wzrastała przy wszystkich wymienionych, z wyjątkiem fosforanu wapnia.

7W 541.128:542.941.7/8:546.96/97.09 25 — 1,55

organ. chim. im. N. O. Zielinskowo A. N. SSSR): **Uwodornienie i odwodornienie węglowodorów w obecności katalizatorów: rutenowego i rodowego o małej zawartości metalu.** „Gidro i diegidrogenizacija uglewodorodow w prisutstwi rutienijewowo i rodijewowo katalizatorow s malym sodierżaniem mietalla.” Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk Nr 2, marz-kw. 54, s. 338; B5, 5,5 str., 3 tabl., 2 wyk., 14 poz. bibl. — Badano aktywność szeregu katalizatorów rodowych i rutenowych na różnych nośnikach, w reakcjach uwodornienia i odwodornienia węglowodorów aromatycznych, alkenów i cykloalkenów. Aktywność badanych katalizatorów okazała się bliska aktywności katalizatora platynowego. Oznaczono wartości energii aktywacji reakcji odwodornienia cykloheksanu na katalizatorach: rodowym i rutenowym.

8W 542.936.4: 547.262:542.973 25 — 1,55

Borieskow G. K., Dzisko W. A., Jasiewicz N. P. (Fiz. Chim. Institut im. Karpowa, Moskwa): **Wpływ składu katalizatorów glinokrzemianowych na ich aktywność w procesie rozkładu alkoholu etylowego.** „Wlijanje sostawa alumokriemniowych katalizatorow na ich aktiwnost w procesie rozłożenia etilowowo spirta.” Ž. fiz. Chim., t. 28, Nr 5, maj 54, s. 837; B5, 6 str., 1 rys., 3 wyk., 2 tabl., 9 poz. bibl. — Badano wpływ katalizatorów glinokrzemianowych na aktywność i selektywność katalityczną dehydratacji etanolu. Stwierdzono że: 1) aktywność katalizatora rośnie proporcjonalnie do zawartości Al_2O_3 ; 2) aktywność właściwa (liczona na 1 atom Al) praktycznie nie zależy od stężenia Al_2O_3 i sposobu przygotowania katalizatora; 3) Czysty Al_2O_3 wolniej katalizuje przemianę pośredniego produktu reakcji — eteru na etylen niż glinokrzemiany. Wyniki te wskazują, że katalityczna aktywność przy dehydratacji etanolu nie jest jednoznaczna funkcją kwasowości katalizatora.

9W 547.546.09:542.941.7:547.55.07 25 — 1,55

Balcom D., Furst A. (University of San Francisco, San Francisco): **Redukcje za pomocą wodzianu hydrazyny katalizowane przez nikiel Raneya. I. Redukcja aromatycznych nitro związków do amin.** „Reductions with hydrazine hydrate catalyzed by Raney nickel. I. Aromatic nitro compounds to amines.” J. amer. chem. Soc., t. 75, Nr 17, wrześ. 53, s. 4334; A4, 0,6 str., 12 poz. bibl. — Podano nową metodę redukcji za pomocą wodzianu hydrazyny wobec niklu Raneya. Reakcje przeprowadza się w alkoholu. Wydajności są b. wysokie. Podano przykład selektywnej redukcji grupy nitrowej.

10W 541.124:661.53:66.097.36 25 — 1,55

Kipierman S. L.: **O kinetyce syntezy amoniaku w obecności tlenu albo pary wodnej.** „O kinietikie sintiezia ammiaka w prisutstwi kisloroda ili wodianowo para.” Ž. fiz. Chim., t. 28, Nr 3, marz. 54, s. 389; B5, 12,5 str., 3 tabl., 26 poz. bibl. — Za pomocą rachunku prawdopodobieństwa, na podstawie założenia, że tlen adsorbuje się łatwiej na katalizatorze żelazowym niż azot, autor wyprowadził równanie, określające stałą szybkości reakcji syntezy amoniaku w obecności trucizn katalizatorów — tlenu i jego związków. Równanie to pozwala przewidzieć optymalne warunki syntezy w obszarze dalekim od punktu równowagi reakcji $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Działanie

związków tlenu, jak H_2O , CO polega na ich dysocjacji w wyższych temp. Otrzymane wyniki są zgodne z danymi doświadczalnymi z literatury.

11W 66.095.253:66.097.3 25 — 1,55

Shreve R. N. (Purdue University, Lafayette, Ind.): **Alkilowanie.** „Alkylation”. Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 9, wrześ. 54, s. 1789; A4, 11 str., 1 fot., 249 poz. bibl. — Omówiono zbada-
ne ostatnio reakcje alkilowania, dzieląc tekst i odnośniki literaturowe na następujące działy i poddziały: wiadomości ogólne, alkilowanie alifatyczne z wytworzeniem wiązania węgiel-węgiel, alkilowanie aromatyczne z wytworzeniem wiązania węgiel-węgiel (wiadomości ogólne, katalizatory typu Friedel-Craftsa, kwas siarkowy jako katalizator, inne kwaśne katalizatory, katalizatory różne), alkilowanie z wytworzeniem wiązania węgiel-węgiel (odczynniki Grignarda, alkilowania kompleksowe, alkilowania różne), alkilowanie wiązania węgiel-tlen, alkilowanie węgiel-siarka, alkilowanie węgiel-krzem, alkilowanie węgiel-metal, dealkilowanie.

12W 66.092.3/4:662.741:66.02 25 — 1,55

Sterba M. J., Haensel V. (Universal oil Products Co., Riverside, Ill): **Pirolityczny i katalityczny rozkład węglowodorów.** „Pyrolytic and catalytic decomposition of hydrocarbons.” Industr. Engng. Chem. t. 46, Nr 9, wrześ. 54, s. 1888; A4, 6,5 str., 95 poz. bibl. — Przegląd publikacji jakie ukazały się w literaturze fachowej w roku 1953 i części roku 1954, dotyczących krakingu termicznego, katalitycznego i katalitycznego reformowania węglowodorów. Kontynuowano badania nad mechanizmem i szybkością termicznego rozkładu węglowodorów. Proces fluidalnego koksowania pomógł rozwiązać ostatnio problem przeróbki ciężkich olejów z pozostałości, na destylat i koks. Dziedzina krakingu katalitycznego rozwinęła się dalej w ciągu ostatnich lat, głównie pod względem wielkości produkcji, aczkolwiek nie wprowadzono nowych katalizatorów ani procesów. W silnie rozwijającej się dziedzinie katalitycznego reformowania duże zainteresowanie wzbudziło zastosowanie jako katalizatorów metali szlachetnych na nośnikach

II CHEMIA NIEORGANICZNA

13W 546.46:620.197.6 25 — 1,55

Lewitina E. I.: **Zachowanie się magnezu w roztworach alkaliów.** „Powiedienje magnja w rastworach szczołoczii.” Ž. obszcz. Chim., t. 24, Nr 2, luty 54, s. 216; B5, 3 str., 5 wyk., 3 poz. bibl. — W stężonych roztworach ługu, w podwyższonej temperaturze, magnez pokrywa się ochronną błoną z wodorotlenku magnezu. Proces wzrostu błonki jest ograniczony; szybkość wzrostu błonki zależy od temperatury i stężenia ługu. Ustalono warunki otrzymywania błonek o najlepszych własnościach ochronnych.

III. CHEMIA ORGANICZNA

14W 542.973:546.74:547.261 25 — 1,55

Paty M., Barrans R.: **Działanie niklu Raneya na alkohol metylowy.** „Action du nickel de Raney sur l'alcool methylique.” C.r., t. 236, Nr 12, marz. 53, s. 1286; A4, 1 str., 2 tabl. — Stwierdzono, że nikiel Raneya, przechowywany w alkoholu metylowym, powodował wywiązywanie się produktów gazowych w ilości 0,750 l (w przeciągu 3 tygodni w temp. 18°C) na 100 g niklu Raneya. Przeprowadzono badania celem ustalenia składu gazów. Wynika z tych doświadczeń, że w niskich temperaturach i pod ciśnieniem normalnym alkohol metylowy ulega odwodornieniu. Pod ciśnieniem około 100 atm. i w temp. 190 — 272° produkty gazowe mają zupełnie inny skład (około 70% metanu). Badania trwają.

15W 66.092.18:541.124:547.21 25 — 1,55

Gonikbiery M. G., Wojewodskij W. W. (Inst. organ. chim. im. N. D. Zielinskowo): **O zagadnieniu wpływu ciśnienia na mechanizm termicznego krakingu węglowodorów parafinowych.** „K woprosu o wlijanij dawlenija na miechanizm tiermiczeskowo krie kinga parafinowych uglewodorodow.” Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk, Nr 12, marz-kw. 54, s. 370; B5, 5,5 str., 2 wyk., 1 tabl., 15 poz. bibl. — Podwyższenie ciśnienia w granicach do 10 atm., przyspiesza kraking węglowodorów parafinowych, zaś stosowanie wyższych ciśnień (100 — 1000 atm) hamuje go. Przedstawiono schemat mechanizmu reakcji, tłumaczący to zjawisko.

16W 542.955.5:547.491:547.284.3:547.339.2 25 — 1,55
 Nazarov I. W., Zawajłow S. I. (Inst. Organ. Chim., A. N. SSSR): **Cyjanohydryna acetonu jako źródło kwasu cyjanowodorowego w reakcjach przyłączania.** „Ciandidrin acetona kak istocznik cianistowodorodnoj kisloty w rieakcjach prisojedinenija.” *Ž. obszcz. Chim. t. 24, Nr 3, marz. 54, s. 466; B5, 3 str., 8 poz. bibl.* — Stwierdzono, że cyjanohydryna acetonu może służyć jako źródło kwasu cyjanowodorowego w reakcji przyłączania tego ostatniego do podwójnych wiązań aktywowanych grupami karbonylowymi, nitylowymi i estrowymi. Metodą tą otrzymano szereg nityli, wychodząc z cyklicznych i acyklicznych związków jednonienasyconych. Wydajność procesu 50 — 88%.

17W 547.313.546.11.02:541.123.52 25 — 1,55
 Szatienstejn A. I., Wasiljewa L. N., Dychno N. M.: **O ruchliwości wodoru w etylenowych węglowodorach.** „O podwiznosti wodoroda w etilenowych uglewodorodach.” *Ž. fiz. Chim., t. 28, Nr 2, luty 54, s. 193; B5, 5,5 str., 2 tabl., 8 poz. bibl.* — Autorzy badali izotopową wymianę wodoru węglowodorów na deuter ciekłego amoniaku w obecności amidku potasu jako katalizatora. W nierozgałęzionych alkenach — 1, w zakresie od 5 do 16 węgli w łańcuchu, stwierdzono wymianę wszystkich atomów wodoru. W węglowodorach z czwartorzędowym węglem, jak np. 2, 4, 4 — trójmetylopenten — 1, wymienia się tylko wodór w części cząsteczki zawierającej podwójne wiązanie, co potwierdza tezę autorów, że wymiana izotopowa jest połączona z przemieszczeniem podwójnego wiązania.

18W 541.128.24:547.313:547.659.1:547.592.2 25 — 1,55
 Frye C. F., Kretschmer C. B., Wiebe R. (Northern Regional Research Lab., Peoria): **Wpływ alkoholi na autoksydację węglowodorów.** „Effect of alcohols on hydrocarbon autoxidation.” *Industr. Engng. chem. t. 46, Nr 7, 54, s. 1517; A4, 3,5 str., 4 wykr., 1 tabl., 10 poz. bibl.* — Badano wpływ metanolu, etanolu, izopropanolu i trzyciorzędowego butanolu na hamowanie utleniania węglowodorów nienasyconych: tetraliny, cykloheksenu dwuizobutyleny i 1-oktenu. Stwierdzono, że wszystkie badane alkohole przyspieszają utlenianie dwóch pierwszych węglowodorów, zaś opóźniają utlenianie dwóch pozostałych. Utlenianie mieszanin dwuizobutyleny z tetraliną i cykloheksenem jest również hamowane. Przy sporządzeniu odpowiednich mieszanin dodatek alkoholu może zahamować we wszystkich przypadkach tworzenie się nadtlenników.

19W 547.262/:263.09:542.936.4:547. 412.12.09:547.313.2/:3.07 25 — 1,55

Hine J., Pollitzer E. L., Wagner H. (Georgia Institute of Technology Atlanta, Georgia): **Dehydratacja alkoholi w obecności chlorowcoformów i zasad.** „The dehydration of alcohols in the presence of haloforms and alkali.” *J. amer. chem. Soc., t. 75, Nr 22, list. 53, s. 5607; A4, 2 str., 1 tabl., 14 poz. bibl.* — Podczas reakcji chlorowcoformu z etanolem i zasadą, z etanolu powstaje etylen. Podobnie z alkoholu izopropylowego otrzymuje się propylen. W reakcji z bromoformem powstaje większa ilość olefiny z alkoholu izopropylowego niż w reakcji np. z chloroformem. Badano również reakcje z innymi alkoholami.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

20W 545.81:547.426.1 25 — 1,55
 Reese H. D., Williams M. B. (Oregon State College, Corvallis, Ore.): **Kolorymetryczne oznaczanie gliceryny.** „Colorimetric determination of glycerol.” *Anal. Chem., t. 26, Nr 3, marz. 54, s. 568; A4, 2,5 str., 4 tabl., 25 poz. bibl.* — Metoda polega na utlenianiu gliceryny znanym nadmiarem dwuchromianu potasowego w roztworze zakwaszonym kwasem siarkowym. Powstały na skutek redukcji jon Cr (III) oznacza się spektrofotometrycznie (przy 540 mμ) po reakcji z s-dwufenylokarbazydem. Metoda nadaje się dla zawartości od 1 μg do 13 mg gliceryny w ml roztworu próbki. Inne substancje redukujące dwuchromian lub jony reagujące z dwufenylokarbazydem przeszkadzają. Dokładność oznaczeń dobra.

21W 545.2:547.546 25 — 1,55
 Wolthuis E., Kolk S., Schaap L., (Calvin College, Grand Rapids, Mich.): **Ilościowe oznaczanie aromatycznych nitrozwiązków.** „Quantitative estimation of aromatic nitro compounds.” *Anal. Chem., t. 26, Nr 7, lip. 54, s. 1238; A4, 2 str., 1 tabl., 7 poz. bibl.* Metoda miareczkowa, mająca zastosowanie dla związków

o jednej grupie nitrowej. Próbkę redukuje się pyłem cynkowym w środowisku kwasu octowego. Otrzymaną aminę miareczkuje się 0,1 n roztworem azotynu sodowego, sprawdzając koniec reakcji na papierku jodoskrobiowym. Przeciętny błąd poniżej 0,5% dla związków, zawierających wyłącznie grupę nitrową. Podano próbę kropłową na związki nitroaromatyczne, polegającą na reakcji zredukowanego związku z solą R.

22W 545.2:547.258.15—212:547.415.1—292 25 — 1,55
 Milner O. I., Shipman G. F. (Socony-Vacuum Laboratories, Paulsboro, N. J.): **Oznaczanie czteroetyliku ołowiu w benzynie przez miareczkowanie etylenodwuaminocztworocianem.** „Determination of tetraethyllead in gasoline by titration with ethylenediamine tetraacetate.” *Anal. Chem., t. 26, Nr 7, lip. 54, s. 1222; A4, 1,6 str., 1 tabl., 15 poz. bibl.* — Ołów ekstrahuje się z benzyny za pomocą kwasu solnego. Do ekstraktu dodaje się kwasu winowego i ekstrakt zobojętnia amoniakiem. Dodaje się jeszcze nieco amoniaku, wskaźnika — czerni kwasu chromowego E T, 1 ml mianowanego roztworu MgCl₂ i całość miareczkuje 0,1 m wersenianem dwusodowym. Całkowity czas oznaczenia ok. 1 godz. Dokładność dobra.

23W 545.23:547.415.1:547.466:541.486 25 — 1,55
 Binder H. (Forschungslaboratorium der Rottweiler Kunstseidefabrik): **Połączenia kompleksowe srebra jako podstawa w prostej objętościowej metodzie oznaczania pierwszorzędowych, alifatycznych mono- i dwuamin oraz aminokwasów.** „Silberkomplex-Verbindungen als Grundlage einer einfachen massanalytischen Bestimmungsmethode für primäre aliphatische Mono- und Diamine sowie Aminosäuren.” *Angew. Chem., t. 66, Nr 10, maj 54, s. 268; A4, 3 str., 1 rys.* — Stwierdzono, że rozpuszczalne w wodzie sole srebrne dają połączenia kompleksowe (2 grupy aminowe na 1 cząsteczkę soli srebra) z pierwszorzędnymi dwuaminami i niektórymi pierwszorzędnymi monoaminami, jak również z solami metali alkalicznych i aminokwasów. Wykorzystano to do opracowania metody oznaczania pierwszorzędowych amin, przede wszystkim jednak dwuamin i aminokwasów. Jako wskaźnika przy mianowaniu stosuje się chromian potasu, węglan potasu lub wodorotlenek sodu. Opisano urządzenia do przeprowadzenia analizy oraz podano część doświadczeń.

24W 543.845:545.848:662.66:662.749.2 25 — 1,55
 Postępy w analizie węgla i koksu. „Developments in coal and coke analysis.” *Chem. Age, t. 70, Nr 1819, 54, s. 1143; A5, 3 str.* — Podano krótki przegląd metod analizy węgla i koksu, przede wszystkim zwracając uwagę na typowe źródła błędów w poszczególnych fazach analizy. Omówiono nowe metody oznaczania siarki i chloru w bombie kalorymetrycznej. Przedyskutowano szereg niejasności w poszczególnych oznaczeniach. Podano pewne szczegóły dotyczące wykonywania niektórych bardziej skomplikowanych oznaczeń.

25W 665.512:668.73:674.048:542.61 25 — 1,55
 Określanie kreozytowych pochodnych smołowych oraz produktów naftowych przy pomocy ekstrakcji rozpuszczalnikami. „Solvent extraction for characterising tar creosotes and petroleum derivatives.” *Chem. Age, t. 71, Nr 1826, 54, s. 85; A5, 3,5 str., 6 poz. bibl.* — Omówiono badania, prowadzone w celu opracowania metody pozwalającej na określanie i klasyfikowanie smoły węglowej oraz olejów naftowych z punktu widzenia ich przydatności do konserwacji drewna. Zastosowana metoda polegała na ekstrakcji smoły czy oleju β, β' — hydroksydwupropionitrylem i nisko wrzącą frakcją eteru naftowego (heksanem): pierwszy z wymienionych rozpuszczalników ekstrahuje selektywnie związki aromatyczne.

TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI A. Kwasy. Zasady. Sole. Chemikalia

26W 661.21:66.074.37 25 — 1,55
 Guérin H. (Faculté des Sciences de Nancy): **Światowy problem siarki.** „Le problème mondial du soufre.” *Chimie et Ind. t. 71, Nr 3, marz. 54, s. 562; A4, 16 str., 1 rys., 10 wykr., 11 tabl.* — Główne źródło siarki (siarka elementarna, piryty) i zapotrzebowanie. Głównym powodem okresowych braków siarki jest gospodarka USA, największego producenta siarki elem. (w 1950 — 91% prod. świat.). Omówiono problem siarki w Italii, Japonii, Hiszpanii, Norwegii, Szwecji, Niemczech, W. Brytanii i Francji pod kątem produkcji, zapotrzebowania i importu surowców, oraz produkcji przemysłu siarkowego. Poza

źródłami głównymi siarki (siarka elem. i piryty), poruszono zagadnienie odzyskiwania siarki z gazów (naturalnych i przemysłowych) oraz źródła naturalne siarczanowe (dok. nastąpi).

27W 661.21:661.522.3:66.074.37 25 — 1,55

Guérin H.: Światowy problem siarki (dokończenie). „Le problème mondial du soufre (suite et fin)”. *Chimie, et Ind.*, t. 71, Nr 4, kw. 54, s. 799; A4, 6 str., 1 tabl., 28 poz. bibl. — Omówiono sposoby zapobieżenia brakowi siarki: 1) zwiększenie wydobywania siarki elementarnej i pirytów; 2) odzyskiwanie siarki z gazów przemysłowych (absorpcja i adsorpcja H_2S , absorpcja SO_2); 3) wykorzystanie innych źródeł siarki (otrzymywanie siarczanu amonowego działaniem NH_3 i CO_2 na zawieszinę siarczanu wapniowego, produkcja kwasu siarkowego z siarczanu wapniowego); 4) eliminowanie siarki z tych przemysłów w których jest zbędna (np. w przemyśle nawozów sztucznych kwas siarkowy eliminuje się przez stosowanie kwasu azotowego).

VI B. Nawozy sztuczne

28W 631.842.4:542.2:620.17 25 — 1,55

Pierrain J., Mercier O. (Société Finalens): **Badania laboratoryjne zlepienia się nawozów sztucznych.** „Etude de laboratoire sur la prise en masse des engrais”. *Chimie et Ind.*, t. 71, Nr 2, luty 54, s. 281; A4, 7 str., 3 fot., 2 rys., 8 tabl. — Badano wpływ: wilgotności produktu i powietrza, temperatury, zmian wilgotności powietrza i temperatury, czasu, ciśnienia zgniotu, rodzaju opakowania i granulacji, na zlepienie się nawozów sztucznych (azotan amonowy 33,5%). Opisano aparat termostatyczny do przygotowania próbek oraz aparat do oznaczania zlepienia się próbek na drodze badania ich wytrzymałości na zgniatanie.

VII A. Paliwa naturalne i syntetyczne

29W 665.545.56:621.431.75:665.592 25 — 1,55

Sherwood P. W.: **Wyodrębnianie związków aromatycznych przy pomocy ciekłego dwutlenku siarki.** „Recovery of aromatics with liquid sulphur dioxide”. *Chem. Age*, t. 71, Nr 1832, 54, s. 363; A5, 4 str., 4 poz. bibl. — Omówiono pokrótce technologię procesu wyodrębniania związków aromatycznych z ropy naftowej przy pomocy ciekłego dwutlenku siarki. Proces ten pozwala na dokładne oddzielenie węglowodorów aromatycznych, mających zastosowanie jako cenny surowiec chemiczny oraz jako składnik mieszanek lotniczych.

30W 665.442:66.094.14/:17—963:621.436 25 — 1,55

Birther R., Szkibik Chr (Böhlen): **Uwodorniająca średniociśnieniowa rafinacja surowych olejów dieselowskich.** „Die hydrierende Mitteldruckraffination von Rohdieselölen”. *Chem. Techn.*, t. 6, Nr 7, lip. 54, s. 373; A4, 5,5 str., 1 fot., 1 rys., 3 wyk., 6 tabl., 6 poz. bibl. — Podano wyniki badań i prób udowadniających zalety uwodorniającej średniociśnieniowej rafinacji surowych olejów dieselowskich z węgla brunatnego. W próbach laboratoryjnych (skala: 200 ml przestrzeni kontaktowej) zbadano wpływ temperatury, ciśnienia i kontaktów. Wyjątkowo pomyślne rezultaty zachęciły autorów do bezpośredniej realizacji skali przemysłowej do wykorzystania istniejącej instalacji odwodorniającej i częściowo zużytego kontaktu (MoO_3 na Al_2O_3). Otrzymane wyniki potwierdziły poprzednie pozytywne rezultaty. Przy zużyciu ok. 150 — 160 m^3 wodoru na tonnę surowego oleju otrzymywano produkt o wysokiej jakości, z wydajnością powyżej 95% wag. w porównaniu z 70 — 75% przy rafinacji chemicznej. Oszczędza się przy tym znaczne ilości kwasu siarkowego i ługu sodowego, co łącznie ze zwiększoną wydajnością czyni metodę b. ekonomiczną.

31W 665.448 25 — 1,55

Presting W., Steinbach K. (Institut für org. — chem. Industrie, Leipzig): **Termiczne własności alifatycznych związków bitumicznych z węgla brunatnego: tworzenie się ozokeritu i parafiny** „Das thermische Verhalten der aliphatischen Bitumen-

anteile der Braunkohle; Ozokerit — und Paraffinbildung.” *Chem. Techn.*, t. 6, Nr 5, maj 54; s. 266; A4, 5,5 str., 1 rys., 10 tabl., 18 poz. bibl. — Wyekstrahowane z węgla brunatnego substancje bitumiczne poddano działaniu wyższej temperatury (390 — 400°C). Głównym składnikiem tych substancji są alkohole tłuszczowe i kwasy tłuszczowe, które mogą być dekarboksylowane do ketonów (montanon). Te, pod działaniem wyższej temperatury, przechodzą w izoparafiny i parafiny, przy czym powstają niższe ketony i dwutlenek węgla. Wtórnie tworzące się olefiny prowadzą do acyklicznych i cyklicznych węglowodorów smoły z węgla brunatnego.

VII C. Masy plastyczne. Guma

32W 679.5.004.8: p. 678.5/8.004.8 60 — 1,55

Gründel F. **Výzkumný ústav pro využití plastických hmot): Wykorzystanie odpadów z mas plastycznych.** „Zpracování odpadů plastických hmot.” *Chem. průmysl*, t. 4, (29), Nr 1, stycz. 54, s. 19; A4, 4 str., 6 fot., 3 rys., 1 wyk., 1 tabl. — Podkreślono korzyści ekonomiczne zbioru i wykorzystania odpadów tworzyw. Podano w tablicy znamiona mogące służyć do identyfikacji podstawowych tworzyw. Opisano sposoby racjonalnego wykorzystania odpadów PCW twardego. Podano zastosowania odpadów plastifikatu PCW, poliamidów, celulozoidu i akrylanów.

33W 679.574:p.678.743.22:678.049.13. 60 — 1,55
p. 678.744.32—498.1.06

Leonard F., Szlachetun A. J., Cort I (Walter Reed Army Medical Center Washington 12, D. C.): **Ciekłe poliakrylany.** „Liquid polyacrylates”. *J. Polymer Sci.*, t. 11, Nr 6, grud. 53, s. 539; B5, 5,5 str., 2 tabl., 5 poz. bibl. — Przez polimeryzację za pomocą anionowego układu inicjującego otrzymano polimery posiadające zasadowe grupy końcowe, dzięki czemu polimery te są dobrymi plastifikatorami dla kopolimerów chlorku i octanu winylu, a oprócz tego mogą być stabilizatorami cieplnymi. Jako monomerów użyto akrylanu etylowego, n-butyloвого oraz 2-etyloheksyloвого. Ich zdolność plastyfikowania badano na plastizolach ze stabilizowanego i niestabilizowanego p.c.w. Użycie tych plastifikatorów daje filmy o większej wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu ze stabilizacją ftalanem oktylowym.

34Ł 542.952.6:679.579 32 — 1,55

Ham G. E.: **Polimeryzacja pochodnych akrylowych. Część I. Chemicznym polimeryzacji pochodnych akrylowych.** „Polymerization of acrylics. Part I. The chemistry of polymerization of the acrylics. Text. Res. J. t. 24, Nr 7, 1954, s. 597; B5, 7,5 str., 1 fot., 3 tabl., 23 poz. bibl. — Omówiono metody polimeryzacji akrylonitrylu i wpływ różnych katalizatorów. Rozważano zagadnienie mechanizacji polimeryzacji i kopolimeryzacji akrylonitrylu i wpływ ciężaru cząsteczkowego oraz chemicznej struktury poliakrylonitrylu na własności włókna. Obliczono teoretyczny punkt topnienia poliakrylonitrylu, ciepło topnienia, gęstość energii kohezji. Rozważono wpływ kopolimeryzacji na własności włókna.

35Ł 661.728.84 32 — 1,55

Matthaes W.: **Wytwarzanie wiskozy na drodze siarczkowania mokrej alkaliceleulozy.** „Die Herstellung von Viskose durch Sulfidierung breiförmiger Alkalicellulose.” *Faserforsch. u. Textiltech.*, r. 5, Nr 7, 54, s. 285; A4, 5,5 str., 7 tabl. — Wykonano w szkle oraz w skali 40 i 240 kg alkaliceleulozy próby siarczkowania z dodatkiem 35 — 40% CS_2 i na podstawie tych prób zaproponowano nową metodę siarczkowania a mianowicie: siarczkowanie wstępne w temp. 26 — 30°C w czasie 5 min. rozcieńczenie alkaliceleulozy ługiem 100 g/l NaOH do zawartości 17% celulozy w czasie 20 — 25 min., utrzymując temp. 26 — 30°C, rozpuszczanie przez wprowadzenie wody schłodzonej w czasie 20 — 30 min. Obok skrócenia czasu operacji metoda pozwala na poważne zmniejszenie zużycia energii elektrycznej przy równoczesnym utrzymaniu dobrych wartości filtracyjnych wiskoz (KW od 50 — 80).

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci **kart dokumentacyjnych** wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

