

de) Entwickler verschieben den brauchbaren Abschnitt in der Richtung der kleineren Belichtungen und verkürzen ihn.

„Feinkorn- und Ausgleichentwickler“ verschieben den brauchbaren Abschnitt in der Richtung der kleineren Belichtungen ohne seine Länge erheblicher zu beeinflussen.

Der Effekt einer aufeinander folgenden Einwirkung von Entwicklern die der Überbelichtung und der Unterbelichtung angepasst sind, ist von der Reihenfolge der Einwirkung abhängig. Wenn man zuerst den der Überbelichtung angepassten Entwickler wirken lässt so wird eine bedeutende

Verlängerung der Gebrauchsgradation in beiden Richtungen erreicht (ausgleichende Wirkung). Bei Umkehrung der Einwirkungsfolge resultieren Kurven, welche den normalen ganz ähnlich sind.

Zur Erklärung dieser Tatsachen wurde angenommen, dass in den, eine grosse Induktionsperiode zeigenden Entwicklern, die Induktionszeit eine Funktion der Grösse der Reduktionszentren ist. Mit wachsender Grösse dieser Zentren wird die Induktionsperiode kürzer. Diese Theorie erklärt alle oben beschriebenen Tatsachen.

Paliwo ciekłe z etylenu

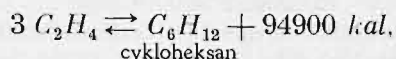
Combustible liquide à partir de l'éthylène

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. S. KOWALEWSKI

Zakład Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 27 lutego 1934

W badaniach, wykonanych dawniej przez jednego z nas, wspólnie z p. J. Dubois, nad termicznym rozkładem etylenu¹⁾, znaleźliśmy, że w wyższych temperaturach znaczna część C_2H_4 ulega polimeryzacji i dalszym przemianom, w wyniku których powstają ciekłe (w zwykłej temperaturze) węglowodory. W 700—750° pod ciśnieniem zwykłym ze 100 cz. C_2H_4 tworzy się ok. 40—45% węglowodorów ciekłych (i stałych) o wybitnie aromatycznym charakterze. Reakcjom polimeryzacji etylenu, np. według najprostszego wzoru:



towarzyszy zmniejszenie się liczby cząsteczek i dodatni efekt cieplny. Opierając się więc na ogólnych zasadach termodynamiki, wolno było mniemać, że wydajność ciekłych węglowodorów przy przemianach termicznych C_2H_4 może być znacznie zwiększona, jeżeli proces polimeryzacji prowadzi pod znacznie zwiększonym ciśnieniem, stosując jednocześnie dostatecznie niską temperaturę. Potwierdzenie takiego mniemania można było widzieć w wykonanych o wiele dawniej (1906—1913 r.) pracach rosyjskiego chemika W. Ipatjewa²⁾. Mając na widoku bardziej wszechstronne zbadanie sposobu wykonania polimeryzacji, przebiegu samego procesu oraz ilościowego i jakościowego charakteru otrzymanych ciekłych produktów, wykonaliśmy, wspólnie z pp. K. Cybulskim i W. Sliwonikiem, w 1927—28 r. kilka seryj doświadczeń nad otrzymy-

waniem „paliwa ciekłego” na drodze termicznej polimeryzacji etylenu pod ciśnieniem³⁾.

Sposób wykonania doświadczeń. Proces polimeryzacji prowadziliśmy w specjalnym stalowym autoklawie („bombie”), wykonanym przez firmę Andreas Hofer Mülheim-Ruhr, o pojemności ok. 2 l, wypróbowanym na robocze ciśnienie do 520 atm (na gorąco). Przygotowywaliśmy przeważnie sami etylen (o 90—92% C_2H_4) i wtłaczaliśmy do autoklawu za pomocą trójstopniowej sprężarki wysokiego ciśnienia, nabytej w tejże firmie A. Hofer. Całkowita szczelność autoklawu była uprzednio sprawdzana przez napełnianie wodorem pod ciśnieniem, ogrzewanie do ok. 400° i ochładzanie. Do ogrzewania autoklawu służył specjalny piecyk, w którym umieszczano autoklaw i nadawano mu powolny ruch obrotowy. Sprawdzony manometr i termometr (umieszczony w gilzie) pozwalały co kilka minut notować ciśnienie (P) i temperaturę (T). Ilość załadowanego do autoklawu etylenu (w litrach i gramach) obliczano według zawartości czystego C_2H_4 w gazie i pierwotnego ciśnienia w autoklawie, uwzględniając jego pojemność; korzystano przytem początkowo z tablic Amagat'a⁴⁾, a następnie z niedawno ogłoszonych danych firmy Stolzenberg z Hamburga⁵⁾. Po ukończeniu ogrzewania wypuszczano pozostałe gazy, przepuszczając je po drodze do gazomierza przez skrubery z olejem antracenowym i z węglem aktywowanym (w celu zatrzymania najbardziej lotnych węglowodorów) i przez zegar.

¹⁾ Wyniki tych badań częściowo podane zostały drukiem, *Przemysł Chem.* 11, 177, (1927). Porównaj też rozprawę doktorską p. J. Dubois: „O przemianach termicznych etylenu”, Warszawa, 1931, str. 99 i następne.

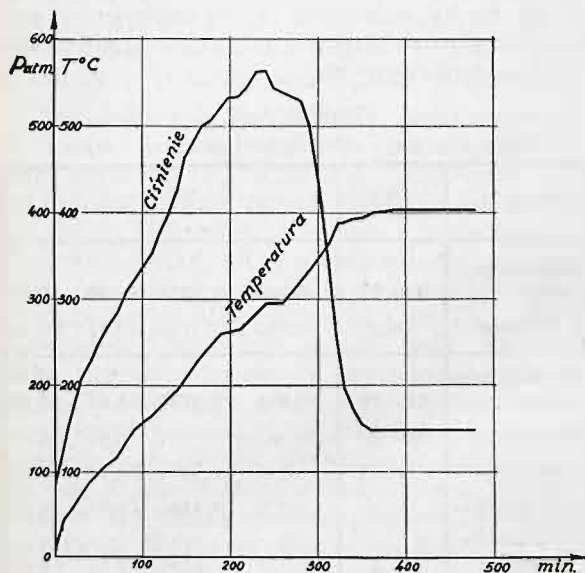
²⁾ Liczne prace, ogłoszone w „*Žurnal Russkago Fiziko-Chimiczeskago Obszczestwa*”.

³⁾ Wyniki tych badań były częściowo referowane na II Zjeździe chemików polskich w Poznaniu (1929 r.); porównaj: *Przemysł Chem.* 13, 360, (1929).

⁴⁾ Dr. A. Winkelmann. *Handbuch der Physik.*, III, 1121.

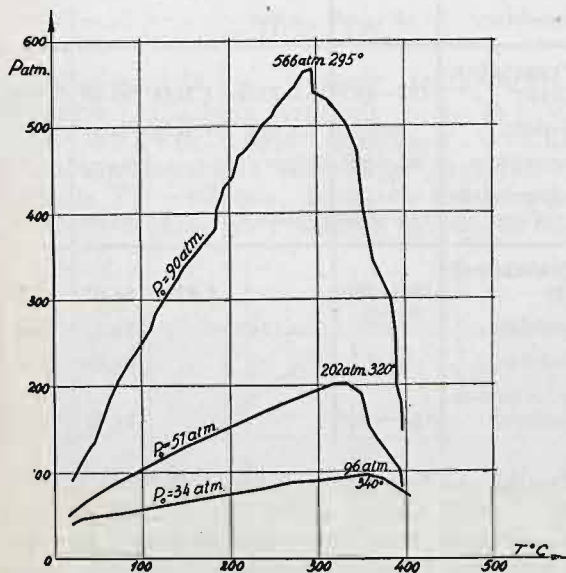
⁵⁾ *Z. angew. Chem.*, 49, 1121, (1929).

Z wymierzonej objętości gazów i z ich ciężaru właściwego obliczano ich ilość w gramach; oznaczano skład chemiczny gazu. Otrzymane produkty ciekłe, których ilość wynosiła w jednym doświadczeniu, zależnie od ciśnienia początkowego i innych czynników, od 100 do 500 g, poddawano szczegółowemu badaniu, którego opis przytoczony będzie dalej. Układano bilans doświadczenia.



Rycina 1

Zależność ciśnienia i temperatury od czasu ogrzewania.



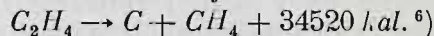
Rycina 2.

Zależność ciśnienia od temperatury. Temperatura końcowa: 400°.

Bieg procesu polimeryzacji uwiadcniają wykresy (ryciny 1 i 2). Doświadczenia głównej serii różniły się między sobą wysokością początkowego ciśnienia P_0 gazu w autoklawie, które wynosiło: 34 atm, 51 atm i 90 atm. Rycina 1 daje nam pojęcie o biegu procesu

w czasie, dla początkowego ciśnienia 90 atm. Ogrzewanie pieca regulowano w ten sposób, ażeby temperatura stopniowo i powoli, np. w przeciągu 300 min, doszła do maksymalnej temperatury 400°, poczem temperaturę tę utrzymywano jeszcze przez czas pewien, np. 120 — 150 min. W czasie pierwszego okresu ogrzewania ciśnienie stopniowo wzrastało, dochodząc w pewnym momencie (w danym przypadku po upływie 235 min), po dojściu do ok. 300°, do maksimum (w danym przypadku 566 atm), poczem pomimo dalszego podnoszenia temperatury (aż do 400°), ciśnienie szybko zaczyna spadać. Spadek ciśnienia spowodowany jest, oczywiście, przez rozpoczynającą się w temperaturze ok. 300° i szybko postępującą naprzód polimeryzację. Po pewnym czasie ciśnienie spada do pewnego minimum, w danym przypadku 148 atm w 400° (36 atm w 20°), poczem pozostaje bez zmiany. Jest to oznaką końca polimeryzacji. Na wykresie (rycina 2) mamy przedstawiony przebieg procesu w układzie: temperatura → ciśnienie, dla trzech początkowych ciśnień: $P_0 = 34$ atm, 51 i 90 atm. Taki wykres jest bardziej charakterystyczny, gdyż przebieg polimeryzacji jest w dużej mierze niezależny od szybkości ogrzewania. Temperatura, w której ciśnienie dochodzi do maksimum i zaczyna spadać, czyli temperatura początku polimeryzacji zależy w pewnej mierze od ciśnienia początkowego, czyli od stężenia załadowanego C_2H_4 (mol/l): przy $P_0 = 90$ atm, temperatura ta wynosi ok. 300°, przy 51 atm ok. 320°, przy 34 atm — ok. 340°.

Przy zbyt szybkim ogrzewaniu, w paru pierwszych doświadczeniach, w momencie rozpoczęcia polimeryzacji i początkowego szybkiego jej biegu, miały miejsce „wybuchy” (gwałtowny wzrost ciśnienia i temperatury), które mogą być niebezpieczne. Po jednym z takich „wybuchów”, przerywając bieg procesu przez szybkie ostudzenie, zbadaliśmy produkty reakcji. Okazało się, że są niemi sadza (C) i CH_4 , przyczem ustosunkowanie się ilościowe tych produktów dobrze odpowiada wzorowi reakcji rozkładu:



Powodem, sprzyjającym wybuchowi, jest niewątpliwie znaczny efekt cieplny procesu polimeryzacji, powodujący miejscowe przegrzanie, i wysoki efekt cieplny egzotermicznej reakcji rozkładu C_2H_4 . Reakcja ta ma, zapewne, przebieg autokatalityczny.

Produkty ciekłe, ich wydajność i skład chemiczny. Ogólna ilość produktów ciekłych, licząc na wyjściowy etylen, jest wysoka i wzrasta ze wzrostem początkowego ciśnienia P_0 (stężenia) etylenu, wynosząc:

⁶⁾ Przytoczone efekty cieplne reakcji obliczono, przyjmując: ciepło spalania C = 97,8 Kal, a C_2H_4 — 344,6 Kal. (Mixer).

| | P_0 | Wydajność ciekłych produktów |
|-------------|----------|------------------------------------|
| Doświadc. A | — 34 atm | — ok. 80% |
| „ B | — 51 atm | — ok. 92% |
| „ C | — 90 atm | — ok. 97% |

Całkowita ciecz surowa (sztuczna „ropa”) posiada w przechodzącym świetle barwę bruno-czerwoną, w odbitem — zielonkawą. Oto cechy fizyczne i skład tych cieczy surowych:

| P_0 | d_{40}^{20} | n_D^{20} | C | H |
|------------|---------------|------------|---------|---------|
| A — 34 atm | — 0,764 | — 1,430 | | |
| B — 51 atm | — 0,775 | — 1,437 | — 84,99 | — 14,82 |
| C — 90 atm | — 0,792 | — 1,440 | | |

Ciecz surową poddawano dystalacji Englerowskiej, zbierając frakcje: „benzyny” — do 150°, nafty — 150 — 275°, pośrednią — 275° — 300°, i pozostałość (oleje smarne) — powyżej 300°. Wyniki przedstawione są w tablicy I.

TABLICA I.
Ilość frakcji przy dystalacji „cieczy surowych”.

| Nazwa frakcji | Granice wrzenia | Doświadczenie, o ciśnieniu początkowym P_0 | | |
|---------------|--------------------|---|------------|------------|
| | | A — 34 atm | B — 50 atm | C — 90 atm |
| Benzyna . . | do 150° | 45,6% | 29,5% | 19,5% |
| Nafta . . . | 150° — 275° | 39,6 | 42,5 | 28,5 |
| Fr. pośrednia | 275° — 300° | 6,0 | 6,6 | 6,8 |
| Oleje smarne | > 300° | 8,2 | 21,0 | 43,5 |

Przy niskim początkowym ciśnieniu 34 atm otrzymujemy wysoką zawartość frakcji lżejszych: benzyny — 45,6 i nafty — 39,6, razem 85%, a bardzo niską wysokowrzących; przy wysokim początkowym ciśnieniu 90 atm względnie mało benzyny i nafty (razem 48%), a względnie dużo frakcji wysoko-wrzących, bo 43,5% powyżej 300°. Wyniki takie dobrze się zgadzają z teoretycznym założeniem o działaniu wysokiego ciśnienia na polimeryzację. „Oleje smarne” z doświadczenia C ($P_0 = 90$ atm) zostały zbadane bliżej. Przez dystalację próżniową z parą i rafinację H_2SO_4 otrzymano z nich dwie frakcje: a i b, o następujących cechach:

| Frakcja | Wiskoza E_{100}^{20} | Zawartość parafiny |
|-----------|---------------------------|-----------------------|
| a — 3,3° | — | — 3,0% |
| b — 20,7° | — 3,4° | — 13,1% |

Frakcja a ma cechy oleju maszynowego; b — oleju cylindrowego.

Skład chemiczny frakcji „benzyny” i „nafty”. Surowe frakcje poddano rafinacji: kwasem siarkowym stężonym, a następnie — kwasem o zawartości 3% SO_3 , przemyciu wodą i $NaOH$ i dystalacji z parą wodną. Pozostałość, która winna była zawierać wę-

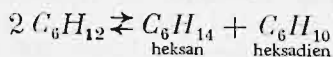
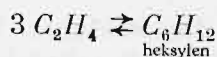
glowodory parafinowe i naftenowe, wynosiła ok. 70 — 75%, tak iż zawartość węglowodorów nienasyconych (ewentualnie aromatycznych) — stanowiła ok. 25 — 30%. Wyrafinowane ciecze poddawano dystalacji cząstkowej, zbierając liczne frakcje, dla których oznaczano: d_4^{20} , n_D^{20} i skład elementarny. Podajemy w Tablicy II wyniki dla kilku frakcji. Przy każdej frakcji przypisane są cechy wrzących w danych granicach węglowodorów indywidualnych, parafinowych i naftenowych.

TABLICA II.
Cechy fizyczne i skład frakcji benzyny i nafty.

| Produkt | Granice wrzenia | $d_{20}^{20}/4^0$ | n_D^{20} | % C | % H |
|----------------------------|--------------------|-------------------|---------------|--------------|--------------|
| Frakcja benzyny . . | 65—75° | 0,668 | 1,3758 | 83,80 | 16,12 |
| n — heksan . . | 69,5° | 0,660 | 1,3734 | 83,61 | 16,39 |
| Frakcja benzyny . . | 81—95° | 0,705 | 1,3795 | 83,81 | 16,15 |
| izo-heptany . . | 87—96° | 0,689 — 0,711 | | 83,90 | 16,10 |
| n-heptan . . . | 98,4° | 0,730 | 1,3867 | 83,90 | 16,10 |
| cykloheksan . . | 80,9° | 0,779 | 1,4320 | 85,62 | 14,38 |
| metylocykloheksan . . | 100,4° | 0,770 | 1,4230 | 85,62 | 14,38 |
| Frakcja benzyny . . | 95—105° | 0,713 | 1,3864 | 83,86 | 16,08 |
| izo-oktany . . | ok. 109° | 0,699 | | 84,11 | 15,89 |
| Frakcja benzyny . . | 132—145° | 0,7324 | 1,4116 | 84,48 | 15,50 |
| n-oktan . . . | 126° | 0,702 | 1,3987 | 84,11 | 15,89 |
| izo-nonany . . | ok. 132° | 0,712 | | 84,27 | 15,73 |
| odpowiednie nafteny . . | 125—150° | 0,78 — 0,81 | | 85,62 | 14,38 |
| Frakcja nafty . . . | 194—202° | | 1,4272 | 84,67 | 15,24 |
| undekan . . . | 195° | 0,7745 | | 84,51 | 15,49 |
| dodekan . . . | 214° | | | 84,60 | 15,40 |
| odpowiednie nafteny . . | 194—207° | | | 85,62 | 14,38 |

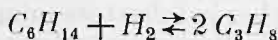
Wyniki analizy frakcji: 65 — 75°, 81 — 95°, 95° — 105°, 132 — 145° i 194 — 202° zgodnie świadczą o tem, że węglowodory, zawarte w benzynie i lekkiej naftie, otrzymane przez polimeryzację etylenu w 400° (bez katalizatora), po oczyszczeniu kwasem siarkowym, są węglowodarami alifatycznymi nasyconymi (parafinowymi), węglowodorów naftenowych zaś nie zawierają lub zawierają w zupełnie nieznacznej ilości.

Chemizm procesu polimeryzacji etylenu pod ciśnieniem, w 400°, możemy sobie przedstawić (w najprostszym przypadku) zasadniczo, jak następuje:

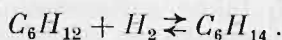


Obok węglowodorów parafinowych (np. heksanu) powstają węglowodory mocno nienasycone (np. heksadien). To ostatnie przypuszczenie potwierdza wykonane przez nas oznaczenie liczb bromowych poszczególnych frakcyj surowych; liczby te wypadają znacznie wyższe, aniżeli dla odpowiednich węglowodorów o jednym podwójnym wiązaniu.

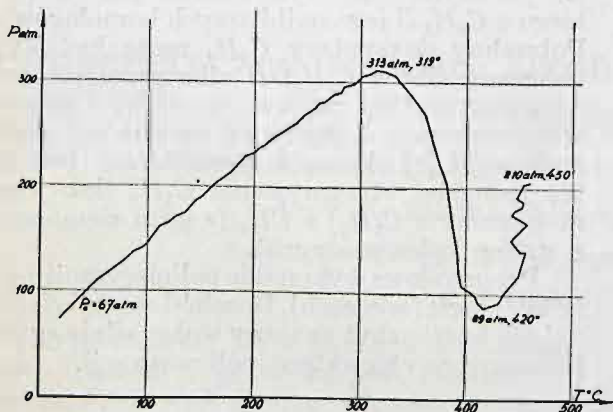
Uwodornianie produktów polimeryzacji. W kilku doświadczeniach, po ukończeniu polimeryzacji ($P_0 = 50 \text{ atm}$), ładowano do autoklawu wodór aż do ciśnienia (w 20°C) ok. $90 - 100 \text{ atm}$, poczem ogrzewano aż do $400^\circ - 420^\circ$. To uwodornianie zmniejszyło znacznie wydajność produktów ciekłych, która spadła z $92 - 93\%$ do $75 - 80\%$. Otrzymane produkty ciekłe były bardziej lekkie, aniżeli otrzymane przez samą polimeryzację i zawierały mniej węglowodorów nienasyconych (usuwalnych H_2SO_4): $15 - 20\%$ zamiast $25 - 30\%$ ⁷⁾. Wszystko to dobrze zgadza się z teoretycznym założeniem, według którego H_2 działa rozszczepiająco na węglowodory o dłuższym łańcuchu, np.



oraz uwodorniająco, np.



Polimeryzacja w wyższej temperaturze (końcowej), zbadana wspólnie z p. Dzieciółowskim, daje odmienne wyniki. W doświadczeniu L stosowano początkowe ciśnienie $P_0 = 67 \text{ atm}$, końcową temperaturę 450° . Wykres na rycinie 3 (zależność ciś-



Rycina 3.

Zależność ciśnienia od temperatury. Temperatura końcowa: 450° .

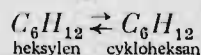
⁷⁾ Podobne wyniki znalazł p. Dubois (w cytowanej rozprawie doktorskiej) przy termicznym rozkładzie etylenu i jego mieszanin z wodorem, pod zwykłym ciśnieniem w 700° .

nienia od temperatury) wskazuje, że po osiągnięciu minimum ciśnienia (89 atm w 420°), odpowiadającego końcowi polimeryzacji, przy dalszym ogrzewaniu do 450° i utrzymywaniu tej temperatury w przeciągu 4 *godz*, ciśnienie stale wzrasta, dochodząc w końcu ogrzewania do 210 atm (w 450°); świadczy to o zachodzeniu powyżej 420° odwrotnego procesu depolimeryzacji. Bilans wydajności przedstawia się też odmiennie, aniżeli w 400° (tablica III, doświadczenie L): ilość produktów ciekłych wynosi ok. 60% (zamiast ok. 90%), ilość gazu wzrasta do 34% . Otrzymana ciecz surowa posiada znacznie wyższy $n_D^{20} = 1,4777$ i odmienny skład elementarny: $C = 89,01$, $H = 11,00$; $\frac{H}{C} = 1,49$, co już świadczy o zawarto-

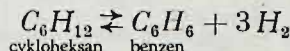
ści większej ilości węglowodorów aromatycznych. Ciecz surowa daje głównie lżejsze frakcje: benzyny ok. 45% , nafty — ok. 36% (razem 81%). Szczegółowo zbadano frakcje: $67^\circ - 150^\circ$ i $150^\circ - 200^\circ$. Z danych, przytoczonych w tablicy III widać, że frakcje te (szczególniej druga) zawierają znaczną ilość węglowodorów aromatycznych. Z produktów sulfonowania zregenerowano węglowodory przegrzaną parą wodną. Otrzymane węglowodory (tablica III) były czysto aromatyczne. Pozostałość po sulfonowaniu (tablica III), szczególnie frakcja wyżej wrząca, zawiera głównie węglowodory naftenowe obok parafinowych.

Z doświadczenia tego wynika że podwyższenie temperatury powyżej 420° powoduje depolimeryzację, w wyniku której otrzymuje się mniejszą wydajność ciekłych produktów; charakter chemiczny węglowodorów zmienia się wybitnie: otrzymuje się głównie węglowodory aromatyczne i naftenowe obok małej ilości parafinowych.

Należy przypuszczać, że w temperaturze ok. 450° zachodzi cyklizacja pierwotnie utworzonych węglowodorów olefinowych, z powstaniem naftenów, np.:



a następnie odwodornienie naftenów i powstanie węglowodorów aromatycznych, np.:



Jednocześnie, pod wpływem wyższej temperatury, spotęgowanym przez oddziaływanie wodoru, zachodzi rozkład węglowodorów o dłuższym łańcuchu na prostsze.

Katalityczny wpływ $Al(OH)_3$. W związku z badaniami naszymi nad pirogenetycznym rozkładem $C_2H_5(OH)$ pod wysokim ciśnieniem, wykonaliśmy kilka doświadczeń nad katalitycznym wpływem $Al(OH)_3$ na proces polimeryzacji etylenu. Jako katalizator stosowaliśmy strącony wodorotlenek glinowy,

TABLICA III.

Główne wyniki doświadczeń L M i N.

| Rodzaj doświadczeń. | Doświadczeń. L Polimeryzacja w 450° bez katalizat. | Doświadczeń. M Polimeryzacja w 450° wobec Al(OH) ₃ | Doświadczeń. N Polimeryzacja w 400° wobec Al(OH) ₃ |
|---|--|---|--|
| Ciśnienie początkowe P_0 w 20° | 67 atm | 64 atm | 58 atm |
| Ciśnienie maksym. | 313 atm (w 320°) | 300 atm (w 330°) | 287 atm (w 335°) |
| Ciśnienie minimaln. | 89 atm (w 420°) | 146 atm (w 425°) | 117 atm (w 400°) |
| Ciśnienie końcowe | 207 atm (w 450°) | 227 atm (w 450°) | 117 atm (w 400°) |
| Wydajność produktów ciekłych, % | ok. 60% | ok. 46% | ok. 72% |
| Wydajność produktów gazowych, % | ok. 34% | ok. 45% | ok. 18% |
| Ciecz surowa: | $n_D^{20} = 1,4777$ $C = 89,02$ $H = 11,0$ $\frac{H}{C} = 1,49$ | $n_D^{20} = 1,4725$ $C = 88,81$ $H = 11,20$ $\frac{H}{C} = 1,50$ | $n_D^{20} = 1,4297$ |
| benzyny nafty | 45,6% } 81,2% 35,6% } | 48,5% } 95,9% 47,4% } | 43,0% } 96,2% 53,2% } |
| Frakcja 67--150° surowa: | $C = 86,44$ $H = 13,17$ $\frac{H}{C} = 1,81$ | $C = 86,69$ $H = 13,17$ $\frac{H}{C} = 1,84$ | $\frac{H}{C} = 1,88$ |
| nienasyc. aromat. pozostał. | 12% 28% 60% | 20% 25% 65% | 20% 10% 70% |
| Węglowodory pozost. po sulfonowaniu | $n_D = 1,4060$ $C = 84,8$ $H = 14,9$ $\frac{H}{C} = 2,09$ | $n_D = 1,4080$ $C = 85,00$ $H = 14,96$ $\frac{H}{C} = 2,09$ | $n_D = 1,4016$ $C = 85,20$ $H = 14,76$ $\frac{H}{C} = 2,1$ |
| Zregenerow. węglowodory aromatyczne | $n_D = 1,5011$ $C = 89,97$ $H = 9,95$ $\frac{H}{C} = 1,32$ | $n_D = 1,4995$ | $n_D = 1,4944$ |
| Frakcja 150--200° surowa: | $C = 88,80$ $H = 11,20$ $\frac{H}{C} = 1,51$ | $C = 88,68$ $H = 11,15$ $\frac{H}{C} = 1,49$ | $\frac{H}{C} = 1,84$ |
| nienasyc. aromat. pozostał. | 14% 60% 26% | 14% 65% 21% | 21% 10% 69% |
| Węglowodory pozostające po sulfonow. | $n_D = 1,4449$ $C = 86,19$ $H = 13,57$ $\frac{H}{C} = 1,86$ | $n_D = 1,4441$ $C = 86,02$ $H = 14,06$ $\frac{H}{C} = 1,94$ | $n_D = 1,4280$ $C = 85,15$ $H = 14,70$ $\frac{H}{C} = 2,09$ |
| Zregenerowane węglowod. aromat. | $n_D = 1,5020$ $C = 89,72$ $H = 10,21$ $\frac{H}{C} = 1,36$ | $n_D = 1,5026$ $C = 89,82$ $H = 10,13$ $\frac{H}{C} = 1,34$ | |

wysuszony w temperaturze 300° — 350°; z analizy wynikało, że odpowiada on mniej więcej wzorowi $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Doświadczenia wykonano w temperaturze 400° (N) i 450° (M) (4-godzinne wytrzymanie tej temperatury). Z wykresów, ilustrujących przebieg polimeryzacji wynika, że obecność $Al(OH)_3$ w nieznacznym tylko stopniu zmienia ogólny bieg procesu; krzywa zależności ciśnienia od temperatury w 400° ma podobny bieg, jak krzywa dla procesu bez katalizatora (porównaj rycinę 2); w 450° mamy, podobnie, jak w doświadczeniach bez katalizatora, powyżej 420° wzrost ciśnienia, świadczący o zachodzeniu procesu depolimeryzacji. Pod innymi względami wyniki doświadczeń z katalizatorem są również naogół zbliżone do odpowiednich danych doświadczeń bez katalizatora, wykonanych w tej samej temperaturze (patrz dane tablicy III). Jednakże w doświadczeniach z katalizatorem wydajność produktów ciekłych jest mniejsza, a gazowych — większa, co świadczy o rozszczepiającym działaniu Al_2O_3 . Z danych, przytoczonych w tablicy, wynika, że charakter chemiczny produktów ciekłych, otrzymanych wobec Al_2O_3 w 450°, jest taki sam, jak bez katalizatora, t. j. że powstają głównie węglowodory aromatyczne i naftenowe. W 400° wobec Al_2O_3 tworzy się, podobnie jak bez katalizatora, nieznaczna tylko ilość węglodorów aromatycznych; wśród węglodorów nasyconych występują obok parafinowych także naftenowe. Z doświadczeń naszych wynika, że charakter chemiczny węglodorów, otrzymywanych przez polimeryzację C_2H_4 pod ciśnieniem, uwarunkowany jest w głównej mierze temperaturą, a w mniejszym stopniu zależy od obecności katalizatora (Al_2O_3).

Doświadczenia nasze mogą być podstawą do przemysłowego wytwarzania paliwa ciekłego z C_2H_4 (i jego najbliższych homologów). Potrzebny do syntezy C_2H_4 może być wytwarzany albo z C_2H_5OH albo przez pirolizę węglowod. rozkład paliwa (np. C_2H_4 z gazów koksowniczych, z gazów od pirolizacji ropy naftowej i jej cięższych dystalatów). Da się też pomyśleć otrzymywanie C_2H_4 (lub jego mieszaniny z C_2H_2) z CH_4 (z gazu ziemnego, z gazów koksowniczych).

Przemysłowe wykonanie polimeryzacji może być ciągłe (w rurach). Rozchód energii cieplnej nie będzie zbyt znaczny wobec silnie egzotermicznego charakteru polimeryzacji.

Streszczenie.

Doświadczenia nad termicznym rozkładem etylenu pod zwykłym ciśnieniem, wykonane dawniej wspólnie z p. J. Dubois, wskazały, że znaczną część produktów reakcji (ok. 40—45% w 750°) stanowią węglowodory ciekłe. Rozważania teoretyczne prowadziły do wnio-

sku, że ilość produktów ciekłych winna wzrastać ze wzrostem ciśnienia i z obniżeniem temperatury reakcji. Rozważania takie znajdują poparcie w wynikach doświadczeń, wykonanych dawniej (1906 r.) przez W. Ipatjewa.

Systematyczne doświadczenia, wykonane wspólnie z pp. Cybulskim, Śliwonikiem i Dzieciołowskim, prowadzą do przekonania, że polimeryzacja etylenu przez ogrzewanie pod wysokim ciśnieniem może być jedną z przemysłowych metod wytwarzania sztucznego paliwa ciekłego. Wydajność produktów ciekłych może dochodzić prawie do 100% licząc na użyty etylen. Jeżeli ciśnienie początkowe (w pokojowej temperaturze) wynosi 34—90 *atm*, to polimeryzacja rozpoczyna się w temperaturze 300—340°; przy dalszym ogrzewaniu do 400° polimeryzacja szybko dobiega do końca. Stosunkowo ilości różnych frakcji, zawartych w cieczy surowej, otrzymanej przez polimeryzację, zależą w wysokim stopniu od początkowego ciśnienia etylenu: niższe ciśnienia dają wysoką wydajność frakcji niższej wrzących — i odwrotnie. Otrzymano i zbadano frakcje, odpowiadające: benzynie, naftcie, olejowi gazowemu i olejom smarnym. Badanie natury chemicznej benzyny i nafty, otrzymanych w 400°, prowadzi do przekonania, że ciecze surowe zawierają ok. 25—30% węglowodorów nienasyconych, resztę zaś stanowią węglowodory nasycone (parafinowe). Jeżeli natomiast proces polimeryzacji prowadzony jest w 450°, to powstają w znacznej ilości węglowodory aromatyczne, a obok nich naftenowe i inne. Obecność Al_2O_3 , jako katalizatora, wpływa w słabym stopniu na bieg reakcji.

Przy zbyt szybkim prowadzeniu ogrzewania może zajść „wybuch” (gwałtowny bieg

reakcji), połączony z rozkładem etylenu na metan i węgiel (sadzę): $C_2H_4 = C + CH_4$.

RÉSUMÉ.

Les études de la pyrogénèse à partir de l'éthylène à la pression normale effectuées antérieurement par M. Smoleński en collaboration avec M. J. Dubois ont montré que les produits de cette réaction consistent en majeure partie en hydrocarbures liquides (40 à 45% à 750°). Des considérations théoriques conduisaient à la conclusion que la quantité des produits liquides augmente avec l'élévation de la pression et l'abaissement de la température de la réaction. Ces considérations sont confirmées par les expériences antérieures de M. Ipatieff (1906).

Les études systématiques effectuées par les auteurs en collaboration avec M. M. Cybulski, Śliwonik et Dzieciołowski ont prouvé que la polymérisation de l'éthylène par un chauffage à haute pression peut servir comme méthode industrielle de la fabrication d'un combustible liquide. Le rendement des produits liquides peut atteindre presque les 100% de l'éthylène employé. A la pression initiale de 34 à 90 atmosphères le commencement de la polymérisation a lieu à la température de 300° à 350°. La réaction est complète à 400°. Les quantités relatives des différentes fractions contenues dans le liquide brut du produit de la polymérisation dépendent à un haut degré de la pression initiale de l'éthylène: les pressions inférieures donnent un grand rendement en fractions plus volatiles et inversement. La distillation du produit donne des fractions qui correspondent à l'essence, au pétrole, à l'huile de gaz et aux huiles de graissage. L'étude de la nature chimique de l'essence et du pétrole obtenus de l'éthylène à 400° prouve que les produits bruts contiennent de 25 à 30% d'hydrocarbures non saturés; le reste consiste en hydrocarbures aliphatiques saturés. En travaillant à 450° on obtient surtout des hydrocarbures aromatiques, de la série naphthénique et d'autres. Le rôle catalytique de Al_2O_3 sur la réaction n'est pas grand. L'accroissement rapide de la vitesse de la réaction peut provoquer une explosion avec décomposition de l'éthylène en méthane et en carbone: probablement la réaction est: $C_2H_4 = C + CH_4$.

Pirogenetyczny rozkład alkoholu etylowego pod wysokim ciśnieniem

Décomposition pyrogénétique de l'alcool éthylique sous une haute pression

Prof. K. SMOLEŃSKI i inż. Sr. KOWALEWSKI

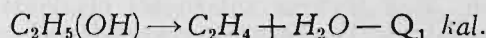
Zakład Technologii Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 27 lutego 1934

Przekonawszy się w jednej z poprzednich prac naszych¹⁾, że etylen jest znakomitym materiałem wyjściowym do otrzymywania „paliwa ciekłego” na drodze polimeryzacji pod wysokim ciśnieniem, zdecydowaliśmy się spróbować, czy nie uda się otrzymać wartościowego paliwa ciekłego bezpośrednio z $C_2H_5(OH)$, poddając go rozkładowi pod wysokim ciśnieniem.

Jak wiadomo z dawnych prac Sabattiera, Ipatjewa i innych²⁾, C_2H_5OH ogrzewany pod zwykłym ciśnieniem, ulega następującym rozkładom:

a) odwodnienia:



b) odwodornienia:

²⁾ Sabatier, La catalyse en chimie organique, str. 249 i następn.

¹⁾ Przemysł Chem., 18. 546 (1934).