

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, nalcie, 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 naphénique 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

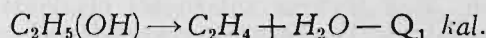
Zakład Technologii Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej

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:

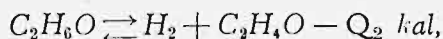
a) odwodnienia:



b) odwodornienia:

¹⁾ Przemysł Chem., 18. 546 (1934).

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



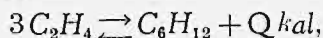
z utworzeniem aldehydu octowego,
c) który ulega dalszemu rozkładowi:



Reakcji odwodnienia alkoholu sprzyja obecność np. $Al(OH)_3$; reakcji odwodornienia obecność np. miedzi.

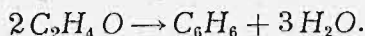
Wszystkim trzem reakcjom towarzyszy zwiększenie objętości; zwiększone ciśnienie będzie je hamowało.

C_2H_4 , powstający z $C_2H_5(OH)$, pod wpływem ogrzewania ulega polimeryzacji, np. według wzoru:



przyczem wydajność tej reakcji zwiększa się ze wzrostem ciśnienia.

Aldehyd octowy, C_2H_4O , pod wpływem ogrzewania może ulegać odwodnieniu i polimeryzacji, np. według wzoru:



Wydało nam się rzeczą możliwą otrzymać węglowodórów ciekłych z $C_2H_5(OH)$, przez ogrzewanie pod ciśnieniem, na drodze polimeryzacji C_2H_4 , powstającego z $C_2H_5(OH)$. Pomimo zahamowania reakcji odwodnienia alkoholu przez wysokie ciśnienie, można było liczyć na przesunięcie się reakcji w stronę powstawania C_2H_4 w miarę jego polimeryzacji.

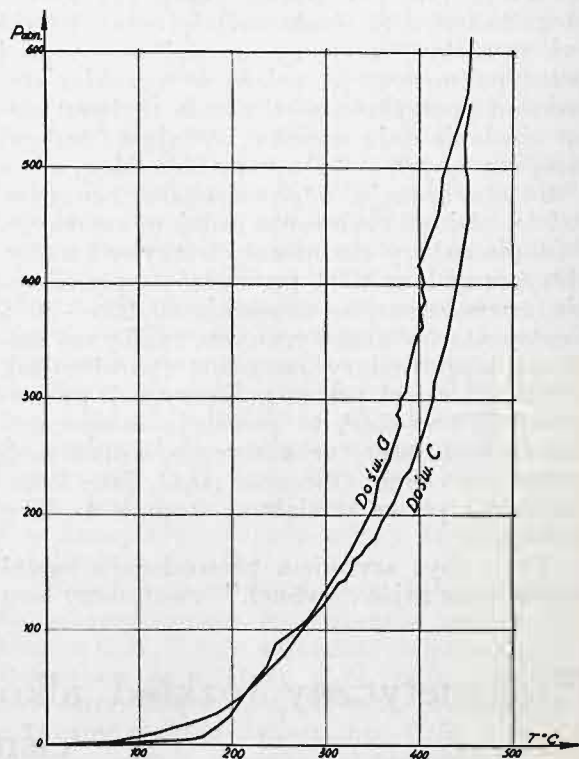
Reakcję rozkładu C_2H_5OH pod ciśnieniem badał W. Ipatjew³⁾, nie dochodząc jednak do jasno sformułowanych wniosków.

Rozkład $C_2H_5(OH)$ bez katalizatorów.

W badaniach naszych zajęliśmy się, przede wszystkim, rozkładem $C_2H_5(OH)$ bez udziału katalizatorów. Doświadczenia dotyczyły wpływu temperatury i stężenia alkoholu, wyrażonego w molach na litr (mol/l) pojemności autoklawu. Sposób wykonania doświadczeń i metoda badania były naogół takie same, jak w badaniach naszych nad polimeryzacją etylenu pod ciśnieniem. Stosowaliśmy absolutny techniczny alkohol etylowy o 99,5% $C_2H_5(OH)$; proces ogrzewania wykonywaliśmy w autoklawie stalowym firmy A. Hofer. Zbadaliśmy działanie temperatur: 400°, 450° i 550°; stosowaliśmy stężenia alkoholu: $c = 1,1 \text{ mol/l}$, $3,5 \text{ mol/l}$ i $5,6 \text{ mol/l}$. Ponieważ pracowaliśmy w temperaturach powyżej 300°, a temperatura krytyczna C_2H_6O wynosi 243° (odpowiada 63 atm ciśnienia), mieliśmy więc do czynienia z alkoholem wyłącznie w fazie gazowej. Z każdego doświadczenia sporządzaliśmy wykres, ilustrujący zmianę ciśnienia i temperatury w czasie, oraz wykres zależności ciśnienia od temperatury. Ten ostatni wykres dawał cenne wskazówki co do przebiegu procesu.

Poniżej zgrupowane są główne wyniki kilku z wykonanych doświadczeń: A — $c = \text{ok. } 3,5 \text{ mol/l}$ (ok. 300 g C_2H_5OH w autoklawie $V = 1,9 \text{ l}$), temperatura była stopniowo doprowadzona do 400° i utrzymana na tym poziomie w przeciągu 1 godz; B — $c = 3,5 \text{ mol/l}$, $T = 450^\circ$ (wytrzymane przez 1 godz); C — $c = \text{ok. } 5,6 \text{ mol/l}$, $T = 450^\circ$ (wytrzymana przez 4 godz); D — $c = \text{ok. } 1,1 \text{ mol/l}$, temperatura stopniowo doprowadzona do 550° (czas ogrzewania od 400° do 550° — 4 godz); E — $c = \text{ok. } 3,5 \text{ mol/l}$, temperatura doprowadzona do 550°.

Nie mogąc, dla oszczędności miejsca, przytaczać wykresów zmiany ciśnień i temperatury dla wszystkich doświadczeń, podajemy na rycinie 1 wykres dla doświadczenia C i G (o którym będzie mowa dalej).



Rycina 1.

1) Doświadczenie A: $c = 3,5 \text{ mol/l}$; T do 400°. Krzywa ciśnień, ze wzrostem temperatury, wciąż idzie w górę, początkowo do ok. 200° — łagodniej, potem do 250° — nieco ostrzej, zgodnie z krzywą prężności $C_2H_5(OH)$ aż do punktu krytycznego; poczem od $T = 250^\circ$ aż do 400° — znów łagodniej i równomierniej, prawie po linii prostej (od $P = 65 \text{ atm}$ do 160 atm); przy dalszym ogrzewaniu w 400° (ok. 1 godz) ciśnienie stopniowo wzrasta do 210 atm. Taki bieg krzywej świadczy o słabym stopniu rozkładu C_2H_5OH , o wytworzeniu małej ilości gazowych produktów. Rzeczywiście w doświadczeniu tem otrzy-

³⁾ Żurn. Rusk. Fiz. Chim. Obszcz. 36, 813 (1904); Ber. 37, 2964, 2967, (1904).

mano zaledwie 18% produktów gazowych wobec 82% ciekłych.

W składzie gazów mamy głównie wodór (36%) i CH_4 (31%); pewną zawartość C_2H_4 (8,5%), CO i CO_2 . Produkty ciekłe były starannie rozrektyfikowane, przyczem okazało się, że lwią ich część stanowi nierozłożony C_2H_5OH , obok niego we frakcjach nisko wrzących wykryto C_2H_4O — aldehyd octowy. Frakcje wrzące powyżej 80° aż do 200° zawierają obok wody coraz więcej substancji oleistej, nierozpuszczalnej w wodzie, o wysokości $n_D = 1,39 — 1,44$. Frakcję $130^\circ — 160^\circ$ poddano energicznemu przemylaniu wodą i roztworem sody; otrzymana ciecz oleista posiadała: $C = 67,04$; $H = 12,96$; $O = 20,0\%$.

2) Doświadczenie B: $c = 3,5 \text{ mol/l}$; T do 450° . Krzywa ciśnień ma aż do $T = 400^\circ$ bieg taki sam, jak w poprzednim doświadczeniu, poczem od $T = 400^\circ$ do 450° staje się bardziej stromą (P od 160° do 250°) i przy ogrzewaniu w 450° (przez 1 godz.) dochodzi do 355 atm (80 atm w 20°). Świadczy to o znacznym rozkładzie C_2H_5OH powyżej 400° do 450° i w tej ostatniej temperaturze. Wydajność gazowych produktów (54%) znacznie wzrosła w porównaniu z poprzednim doświadczeniem, a ciekłych spadła (45%), przyczem otrzymuje się dwie warstwy: dolną — wodną (ok. 27%) i górną — oleistą (ok. 18%). W gazie zwiększa się zawartość węglowodorów nasyconych (CH_4 i C_2H_6), spada prawie do zera — C_2H_4 ; wzrasta — CO_2 .

Oleiste produkty ciekłe. Ciecz surowa zawierała: $C = 67,9$; $H = 13,2$; $O = 18,8$, a więc posiadała taki sam skład, jak frakcja $130^\circ — 160^\circ$ w poprzednim doświadczeniu; $n_D = 1,391$. Ciecz tę, po przemylu wodą i Na_2CO_3 , poddano rozdystylowaniu na frakcje, przyczem prawie cała ciecz przeszła do 150° , głównie w $80 — 130^\circ$. Skład tych frakcji był następujący:

Frakcja	n_D	C	H	O
40 — 65°	1,386	76,2	15,0	8,8
65 — 83°	1,390	77,6	14,4	8,0
83 — 115°	1,404	76,3	13,6	10,1
115 — 145°	1,418	80,0	13,4	6,6

Ciecze te były zapewne mieszaniną węglowodorów ze związkami tlenowymi. Ciecze te poddano energicznemu działaniu sodu metalicznego.

Uzyskano frakcje o następującym składzie:

Frakcja	n_D	C	H	O
55 — 85°	—	84,7	15,2	—
85 — 115°	1,418	84,5	14,3	1,5

Ciecze te były więc prawie czystymi węglowodorami o charakterze prawdopodobnie parafinowym (lub naftenowym).

Z gazów, wypuszczonych z autoklawu, udało się skroplić w naczyniu Dewar'a, w temperaturze ok. -75° (stały CO_2 + alkohol i eter), 15 g cieczy, z której przez frakcjonowanie otrzymano ok. 6 g, wrzących w granicach: -40° do 0° . Analiza tej frakcji (gęstość, skład elementarny, ciepło spalania) wykazała, że jest to mieszanina: propanu (ok. 60%) i butanu (ok. 40%).

Zestawiając dane doświadczenia A i B, widzimy, że podwyższenie temperatury od 400° do 450° okazało znaczny wpływ na bieg reakcyj, zwiększając wogóle rozkład C_2H_5OH (co uwydatniło się w znacznym zwiększeniu się ilości produktów gazowych), z drugiej zaś strony powodując odwodnienie C_2H_5OH czy C_2H_4O i powstawanie węglowodorów, głównie parafinowych.

3) Doświadczenie C wykonane było przy większym stężeniu alkoholu: $c = 5,6 \text{ mol/l}$; temperatura doprowadzona była do 450° i wytrzymana przez 4 godz. Wykres na rycinie 1 daje zależność ciśnienia od temperatury; charakter krzywej jest podobny jak w poprzednim doświadczeniu, lecz zgodnie z większym stężeniem alkoholu absolutna wielkość ciśnienia powyżej 300° jest większa i dochodzi w końcu do 555 atm . Wydajność gazowych i ciekłych produktów jest zbliżona do wydajności w doświadczeniu B. Ciekłe produkty dzielą się znów na warstwę oleistą (16%) i wodną (24%). Spółczynnik n_D^{20} warstwy oleistej wyniósł 1,3969. Ciecz tę rozdystylowano na frakcje; główna część przeszła od 24° do 67° (37%) i od $84 — 150^\circ$ (27%); powyżej 200° pozostało zaledwie 6%. Analiza elementarna frakcji dała: fr. $84 — 150^\circ$: $C = 83,5$, $H = 11,6$, $O = 4,9\%$; fr. $150^\circ — 200^\circ$: $C = 85,0$, $H = 11,8$, $O = 3,2\%$. Po energicznym oczyszczeniu sodem metalicznym frakcje te wykazały następujące cechy:

Frakcja $84^\circ — 150^\circ$: $n_D^{20} = 1,418$;	
$C = 86,7$;	
$H = 13,3$;	
$\frac{H}{C} = 1,83$,	

Frakcja $150^\circ — 200^\circ$: $n_D = 1,462$;	
$C = 87,0$;	
$H = 12,8$;	
$\frac{H}{C} = 1,76$.	

Działanie H_2SO_4 stężonym, a następnie o 3% SO_3 wykazało:

	we frakcji	
	$84^\circ — 150^\circ$	$150^\circ — 200^\circ$
węglowod. nienasyc.	14%	36%
„ aromat.	11%	13%
„ pozostał.	75%	51%

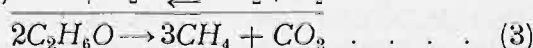
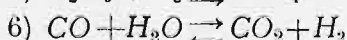
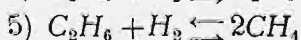
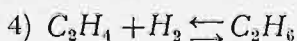
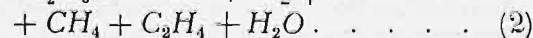
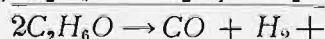
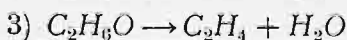
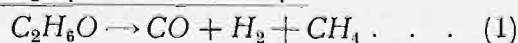
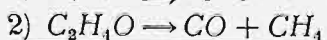
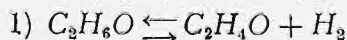
„Pozostałe” (po sulfonowaniu) węglowodory posiadały n_D :

Frakcja 84° — 150° —1,4091,

frakcja 150° — 200° —1,4337.

W świetle tych oznaczeń węglowodory, otrzymane w tem doświadczeniu, miały głównie charakter nasycony i przedstawiały zapewne mieszaninę węglowodorów parafinowych i naftenowych, zawartość węglowodorów aromatycznych była nieznaczna.

415) W doświadczeniach Di E temperaturę stopniowo podwyższano aż do 550° ; czas ogrzewania od 400 do 550° wynosił ok. 4 godz. Stężenie C_2H_5OH w doświadczeniu D było znacznie niższe, niż we wszystkich pozostałych: $c = 1,15 \text{ mol/l}$; w dośw. E — $c = \text{ok. } 3,5 \text{ mol/l}$, jak w A i B. Ciśnienie końcowe wzrosło do 150 atm (D) i do 450 atm (E). Na krzywej zależności ciśnień od temperatury mamy dwa punkty ostrego załamania się w stronę zwiększenia stromości: ok. 420° i ok. 500° . W tych temperaturach następuje znaczne spotęgowanie się reakcyj rozkładowych. W obydwóch doświadczeniach otrzymano prawie wyłącznie (86 — 87%) produkty gazowe; produktów ciekłych zaledwie 12 — 13%. W składzie gazu pierwsze miejsce (ok. 75%) zajmują proste węglowodory: CH_4 i C_2H_6 ; następnie CO_2 — ok. 16 — 22%. Taki skład produktów gazowych przyjmujemy, jako wynik następujących reakcyj:



Taki byłby skład gazu, gdyby wszystkie wskazane reakcje dobiegły do końca. Skład gazu z doświadczenia D jest bardzo zbliżony do wyprowadzonego wzoru. Faktycznie pewne reakcje mogą nie dobiegać do końca, np. reakcja (5) i (6) i gaz obok CH_4 i CO_2 zawiera C_2H_6 i CO . Otrzymany gaz, po usunięciu CO_2 , posiadałby wysoką wartość opałową ok. 9000 Kal/m^3 . Otrzymane w niewielkiej ilości produkty ciekłe składały się głównie z wody obok niewielkiej ilości związków organicznych.

Rozkład $C_2H_5(OH)$ wobec katalizatorów.

Druga serja wykonanych doświadczeń dotyczyła rozkładu $C_2H_5(OH)$ wobec kataliga-

torów. Jako katalizator wybraliśmy $Al(OH)_3$ ze względu na jego energiczne działanie, jako środka odwodniającego alkohol z utworzeniem C_2H_4 .

Wykonano dwa doświadczenia, F i G, różniące się stężeniem par C_2H_5OH , które w doświadczeniu F wynosiło $3,5 \text{ mol/l}$ a w G— $5,6 \text{ mol/l}$. Ogrzewano stopniowo do 450° i utrzymywano tę temperaturę przez 4 godz. Wobec perjodycznego wykonania procesu użyto dość znaczną ilość $Al(OH)_3$, bo ok. 150 g na 300 g C_2H_5OH ; załadowany katalizator suszono w autoklawie, z przepływem powietrza w 350° . Końcowe ciśnienie w autoklawie wyniosło w 450° — 308 atm w dośw. F i 605 atm w dośw. G. Produktów gazowych otrzymano: 60% (F) i 50% (G). Gazy z doświadczenia F zawierały, obok 50% CH_4 , ok. 22% C_2H_4 . Ciecz w dośw. F otrzymana w ilości 40% rozdzieliła się (podobnie jak w dośw. B i C) na dwie warstwy: oleistą i wodną, w ilości po 20% każdej. W doświadczeniu G otrzymano 25% oleistej cieczy.

6) Doświadczenie F. Oleista ciecz posiadała $n_D^{20} = 1,4611$. Po rozdystylowaniu otrzymano głównie frakcje 67° — 150° i 150° — 200° o następujących cechach:

Frakcja	n_D^{20}	C	H	$\frac{H}{C}$
67° — 150°	1,439	88,1	12,1	1,64
150° — 200°	1,491	89,3	10,8	1,44

Wysoki współczynnik refrakcji oraz niski stosunek $\frac{H}{C}$ świadczą o obecności znacznej ilości węglowodorów aromatycznych.

Ilość węglowodorów, pochłoniętych H_2SO_4 (o 3% SO_3) wyniosła:

dla fr. 67° — 150° —50% (węglowodor. nienasycon. i aromat.),
dla fr. 150° — 200° —80%.

Węglowodory, pozostające po sulfonowaniu, miały następujące cechy:

Frakcja	n_D	C	H	$\frac{H}{C}$
67° — 150°	1,410	86,1	14,0	1,9
150° — 200°	1,445	85,8	14,1	—

Były to więc, zapewne, węglowodory naftenowe.

Z produktów sulfonowania zregenerowano węglowodory, które wykazały następujące cechy:

Frakcja	n_D	C	H	$\frac{H}{C}$
67° — 150°	1,499	89,2	10,6	1,42
150° — 200°	1,499	89,0	11,0	1,47

Były to więc prawie czyste węglowodory aromatyczne.

7) Doświadczenie G. Oleista cieczech posiadała $n_D = 1,455$. Otrzymano frakcje:

	n_D	C	H	$\frac{H}{C}$	Uległo sulfonowaniu
67° — 150°:	1,445	87,5	12,4	1,7	45%
150° — 200°:	1,491	88,9	11,2	1,5	82%

Pozostałość po sulfonowaniu:

z fr. 67° — 150°:	1,409	—	84,7	—	15,1	—	2,1
150° — 200°:	1,448	—	84,9	—	15,0	—	2,1

Zregenerowane węglowodory aromatyczne:

z fr. 67° — 150°:	1,499	90,0	10,0	1,32
150° — 200°:	1,500	—	—	—

Wyniki doświadczeń F i G w porównaniu z wynikami doświadczeń B i C (bez katalizatora), wykonanych w tej samej temperaturze 450°, świadczą, że obecność katalizatora $[Al(OH)_3]$ sprzyjała wytworzeniu węglowodorów, zwiększając ich wydajność i zmieniając ich charakter: bez katalizatora węglowodory miały głównie charakter węglowodorów parafinowych i naftenowych, obok mniejszej zawartości nienasyconych i aromatycznych; z katalizatorem — otrzymano głównie węglowodory aromatyczne (obok nienasyconych), w mniejszej ilości — naftenowe i parafinowe.

Wydajność węglowodorów w doświadczeniu G wynosi ok. 50% wydajności teoretycznej.

Wykonane doświadczenia mogą być podstawą dootrzymywania bezpośrednio z C_2H_5OH węglowodorów lub ich mieszaniny ze związkami tlenowymi, o małej zawartości tlenu i wysokim cieple spalania. Mieszaniny takie mogłyby zastąpić mieszanki spirytusowo-benzynowe do silników spalinowych.

Sumując wyniki cyklu prac, wykonanych przez nas w ostatnich latach, dochodzimy do przekonania, że spirytus etylowy może być surowcem podstawowym do otrzymywania następujących produktów, (oprócz innych bardziej znanych): a) do otrzymywania glikolu etylenowego⁴⁾ i jego pochodnych, b) do otrzymywania paliwa ciekłego⁵⁾, zastępującego benzynę i naftę, na drodze polimeryzacji C_2H_4 pod wysokim ciśnieniem; c) do otrzymania węglowodorów aromatycznych (obok wysokokalorycznego gazu) na drodze pirogenacji C_2H_4 w 700° pod zwykłym (lub nieco zwiększonym) ciśnieniem; d) do otrzymywania węglowodorów lub ich mieszaniny ze związkami tlenowymi, zastępującej mieszanki spirytusowo-benzynowej, przez termiczny rozkład C_2H_5OH pod wysokim ciśnieniem, e) do wytwarzania wysokokalorycznego gazu cieplnego ze spirytusu pod ciśnieniem (w l np. ok. 550°).

W opracowaniu eksperymentalnej części niniejszej pracy przyjęli udział, w 1929—30 r., pp. inż. F. Ziółkowski i S. Dzieciołowski.

Streszczenie.

Przekonawszy się w dawniejszych naszych doświadczeniach, że etylen, ogrzewany pod wysokim ciśnieniem w temperaturze ok. 400°, z łatwością ulega polimeryzacji dając węglowodory ciekłe, wykonaliśmy obecnie, wspólnie z pp. Ziółkowskim i Dzieciołowskim, próby otrzymania węglowodowego paliwa ciekłego bezpośrednio z alkoholu etylowego. W tym celu poddawaliśmy alkohol etylowy ogrzewaniu w autoklawie w różnych temperaturach, zmieniając stężenie C_2H_5OH , wyrażone w molach na 1 l pojemności naczynia. W temperaturze 550° ($c = 1,1 \text{ mol/l}$ i $3,5 \text{ mol/l}$) otrzymuje się prawie wyłącznie produkty gazowe (CH_4 , C_2H_6 , CO_2). W temperaturze 400° ($c = 3,5 \text{ mol/l}$) otrzymano głównie produkty ciekłe (82%), przeważnie niezmienny alkohol, obok znacznej ilości węglowodorów. W temperaturze 450° przy $c = 3,5 \text{ mol/l}$ i $c = 5,6 \text{ mol/l}$ powstało ok. 20% cieczy olejistej, zawierającej, obok związków tlenowych, znaczną ilość węglowodorów głównie nasyconych (parafinowych, ewentualnie z domieszką naftenowych). W tej samej temperaturze 450° przy $c = 3,5 \text{ mol/l}$ i $c = 5,6 \text{ mol/l}$, przy użyciu jako katalizatora $Al(OH)_3$, otrzymano 20 — 25% ciekłych węglowodorów, głównie aromatycznych i naftenowych.

RÉSUMÉ.

Dans des expériences antérieures les auteurs ont trouvé que l'éthylène chauffé sous une haute pression et à la température d'environ 400° subit facilement une polymérisation en donnant naissance à des hydrocarbures liquides. Ce fait amena les auteurs à reprendre les expériences en collaboration avec MM. Ziółkowski et Dzieciołowski ce qui permit de préparer un combustible liquide contenant des hydrocarbures en partant directement de l'alcool éthylique. On a chauffé de l'alcool à différentes températures dans un autoclave, en variant la concentration de l'alcool (c molécules-grammes par litre du volume de l'autoclave). Un chauffage à la température de 550° ($c = 1,1 \text{ mol/l}$ et $3,5 \text{ mol/l}$) donne presque exclusivement des produits gazeux (CH_4 , C_2H_6 , CO_2). Les obtenus par le chauffage à la température de 400° ($c = 3,5 \text{ mol/l}$) sont presque tous liquides (82%) et contiennent surtout de l'alcool non transformé et une quantité négligeable d'hydrocarbures. A la température de 450° ($c = 3,5 \text{ mol/l}$ et $5,6 \text{ mol/l}$) on obtient environ 20% de liquide huileux qui contient des composés oxygénés et surtout des hydrocarbures aliphatiques quelquefois accompagnés d'hydrocarbures naphténiques. A la même température de 450° ($c = 3,5 \text{ mol/l}$ et $5,6 \text{ mol/l}$), mais en utilisant $Al(OH)_3$ comme catalyseur, on obtient de 20 à 25% d'hydrocarbures liquides, surtout d'hydrocarbures aromatiques et naphténiques.

⁴⁾ Przemysł Chem. 11, 158, 173, (1927).

⁵⁾ Przemysł Chem. 18, 546 (1934).