

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΜΗ ΜΕΛΟΥΣ

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Αναγωγή του μονοξειδίου του άνθρακος υπό του υδρογόνου υπό ατμοσφαιρικήν πίεσιν καὶ σχετικῶς ταπεινὴν θερμοκρασίαν τῇ ἐπενεργείᾳ μηχανικοῦ καταλυτῆρος, ὑπὸ Νικολάου Π. Οἰκονομοπούλου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Α. Χ. Βουρνάζου.

Ἡ ἀναγωγή τοῦ μονοξειδίου τοῦ άνθρακος ὑπὸ τοῦ υδρογόνου παρουσίᾳ καταλυτῆρων ἔχει κινήσει, ἀπὸ εικοσιπενταετίας ἤδη, τὸ ἐνδιαφέρον πλείστον ἐρευνητῶν, λόγω τῆς ποικιλίας καὶ τῆς μεγάλης σημασίας τῶν προϊόντων τῶν παραγομένων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην.

Οὕτω σχηματίζονται, ἀναλόγως τῶν ὑφισταμένων συνθηκῶν, ἡ ὀξυγονούχα προϊόντα, ἢ υδρογονάνθρακες.

Καὶ διὰ μὲν τὴν παραγωγὴν τῶν πρώτων ἀπαιτεῖται ὑψηλὴ πίεσις, ἐνῶ ἡ ἀντίδρασις καθ' ἣν παράγονται υδρογονάνθρακες χωρεῖ ὑπὸ πίεσιν σχεδὸν ατμοσφαιρικήν.

Μολονότι πλείστοι ἐργασίαι ἔχουσι δημοσιευθῆ ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου, ἐνταῦθα θὰ ἀναφέρωμεν μόνον, καὶ μάλιστα ἐν μεγίστῃ συντομίᾳ, τὰ κυριώτερα σήμεια ἐκ τῶν ἐργασιῶν τοῦ F. FISCHER μετὰ τῶν συνεργατῶν αὐτοῦ, καὶ τὰ προκύψαντα ἐξ αὐτῶν συμπεράσματα σχετικῶς μὲ τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων συντελεστῶν, κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ CO ὑπὸ τοῦ H, ἐπὶ τῆς παραγωγῆς υδρογονανθράκων ἀναλόγων πρὸς τοὺς συνιστῶντας τὸ πετρέλαιον.

Αἱ ἐργασίαι αὗται ἐδημοσιεύθησαν, ἀπὸ τοῦ 1923 καὶ ἐντεῦθεν, εἰς τὸ περιοδικὸν Brennstoff-Chemie, καθὼς καὶ εἰς ἄλλα τινὰ περιοδικά.

Πληρεστάτη περιγραφή τῆς μεθόδου Fischer καὶ Tropsch, ἰδίως δὲ ὡς αὕτη ἐξειλίχθη κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη καὶ τὴν πολεμικὴν περίοδον περιλαμβάνεται εἰς τὴν προσφάτως δημοσιευθεῖσαν ἐν Λονδίῳ ἔκθεσιν τῆς Βρεττανικῆς Ἀποστολῆς τοῦ Ὑπουργείου Καυσίμων καὶ Παραγωγῆς Ἐνεργείας (Report on the Petroleum and Synthetic oil Industry of Germany: By a mission from the Ministry of Fuel and Power, London 1947), ἣτις ἐπεσκέφθη τὰς σχετικὰς ἐν Γερμανίᾳ ἐγκαταστάσεις, εὐθὺς μετὰ τὴν κατάληψιν αὐτῆς ὑπὸ τῶν συμμαχικῶν στρατευμάτων.

Ἐν ἔτει 1923, οἱ F. καὶ T., δι' ἀναγωγῆς τοῦ CO ὑπὸ H τῇ παρουσίᾳ καταλυτῆρος σιδήρου καὶ άνθρακικοῦ νατρίου, ὑπὸ ὑψηλὴν πίεσιν, παρήγαγον μίγμα ἀνωτέρων ἀλκοολῶν καὶ ἄλλων ὀξυγονούχων ἐνώσεων, ὅπερ ἐκάλεσαν «Synthol».

Τὸ μίγμα τοῦτο συνίσταται ἐκ κανονικῶν ἀλκοολῶν μέχρι καὶ τῆς C₉H₁₉OH, λιπαρῶν ὀξέων, ἀπὸ τοῦ μυρμηκικοῦ μέχρι καὶ τοῦ C₇H₁₅COOH, πολλῶν ἀλδεϋδῶν, κετονῶν καὶ ἐστέρων μετὰ μικρῶν ποσοτήτων υδρογονανθράκων. Ὡς ἀπέδειξαν οἱ SABATIER καὶ SEDERENS τὸ 1902, ἐὰν χρησιμοποιηθῶσιν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, ταπεινὰι πιέσεις, παράγεται μεθάνιον.

Ἐν τούτοις ἀργότερον (τὸ 1926) οἱ F. T. ἀνεκοίνωσαν ὅτι χρησιμοποιήσαντες ὡς καταλυτῆρας σίδηρον, νικέλιον καὶ κοβάλτιον ὑπὸ ατμοσφαιρικήν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν περὶ τοὺς 200° παρήγαγον μίγμα ἀνωτέρων υδρογονανθράκων ὁμοίων πρὸς τοὺς υδρογονάνθρακας τοῦ πετρελαίου, ὅπερ ἐκάλεσαν «Synthin» ἢ «Kogasin»¹.

* N. P. ΟἰΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΣ, Reduction of carbon monoxide by hydrogen at atmospheric pressure and relatively low temperature under the action of mechanical catalyst.

¹ Ὁ ὄρος «Kogasin» προέρχεται ἐκ συμπτῆσεως τῶν λέξεων Kohle, Gas καὶ Benzine.

Το συντεθέν μίγμα συνίστατο κυρίως ἐξ ἀνοικτῆς ἀλύσειας παραφινῶν καὶ ὀλεφινῶν ὁμοιάζε δὲ πρὸς πετρελαῖον παραφινούχου βάσειος.

Αἱ ἔρευναι ἐξηκολούθησαν ἐνεργώτερον, παρεσκευάσθησαν κατάλληλοι καταλυτῆρες καί, ἐν τέλει ἡ μέθοδος αὕτη ἐκίνησε τὸ ἐνδιαφέρον τῶν ἀνθρακοπαραγωγῶν τοῦ Ruhr, οἵτινες ἐπέζητουν τρόπον διαθέσειος τῶν ἀποθεμάτων αὐτῶν εἰς κῶκ.

Πρώτη ἡ Ἑταιρεία Ruhrchemie A. G. ἴδρυσε τὴν σχετικὴν ἐγκατάστασιν ὑδρογόνώσειος τοῦ CO, ἣτις ἐπερατώθη τὸ 1936. Κατὰ τὸ 1939 ὑπῆρχον ἐν Γερμανίᾳ ἐννέα ἐγκαταστάσεις Fischer-Tropsch, ἐξαρτώμεναι ἐκ τῆς Ruhrchemie, καὶ παράγουσαι 740.000 τόννους συνθετικοῦ πετρελαίου κατ' ἔτος.

Κατὰ τὴν ἀπ' εὐθείας ὑδρογόνωσιν τοῦ ἀνθρακος (μέθοδος Bergius) παρήγοντο ἐν Γερμανίᾳ 3.250.000 τόννοι προϊόντων πετρελαίου κατ' ἔτος. Σχεδὸν ὁλόκληρος ἡ ποσότης βενζίνης δι' ἀεροπλάνα ἦν διέθετον οἱ Γερμανοί, ἦτοι 2.000.000 περίπου τόννοι κατ' ἔτος, προήρχετο ἀπὸ τὰς ἐγκαταστάσεις ὑδρογόνώσειος, τοῦ ἀνθρακος.

Σχετικῶς μὲ τὰς δύο μεθόδους ὑδρογόνώσειος, δηλαδὴ, ἀπ' ἐνὸς τὴν ἀπ' εὐθείας ὑδρογόνωσιν τοῦ ἀνθρακος, (μέθοδος Bergius) καὶ ἀπ' ἐτέρου τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἢ ἄλλως ἀναγωγὴν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ὑπὸ τοῦ ὑδρογόνου (μέθοδος Fischer-Thropsch), πρέπει νὰ σημειωθῇ τὸ ἑξῆς.

Ἐνομίζετο ὅτι αἱ δύο αὗται μέθοδοι συνηγωνίζοντο ἀλλήλας ἐν Γερμανίᾳ διὰ τὴν παραγωγὴν προϊόντων πετρελαίου ἐκ τοῦ ἀνθρακος. Πράγματι ὅμως τὰ προϊόντα ἅτινα παρήγοντο ἐξ ἐκάστης τούτων, ἦσαν διάφορα εἰς τρόπον ὥστε αἱ δύο μέθοδοι ἦσαν οὕτως εἰπεῖν συμπληρωματικαὶ ἀλλήλων καὶ οὐχὶ ἀνταγωνιστικαί. Π. χ. διὰ τὴν παραγωγὴν βενζίνης ἀεροπλάνων, καὶ αὐτοκινήτων ἀνωτέρας ποιότητος, μόνον ἡ πρώτη ἐκ τῶν μεθόδων τούτων ἦτο κατάλληλος.

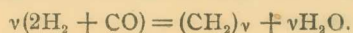
Διὰ τῆς δευτέρας μεθόδου (Fischer) παρήγοντο, βενζίνη κατωτέρας ποιότητος, πετρελαῖον διὰ κινητῆρας Diesel ὑψηλοῦ ἀριθμοῦ κετανίου, ὡς καὶ μεγάλη ἀναλογία στερεᾶς παραφίνης. Ἄν καὶ θὰ ἦτο ἴσως δυνατὸν νὰ βελτιωθῇ ἡ βενζίνη Fischer διὰ περαιτέρω κατεργασίας, καὶ ν' ἀυξηθῇ τὸ ποσοστὸν αὐτῆς, διὰ πυροδιασπάσειος τῶν βαρυτέρων ἀποσταγμάτων τῶν παραγομένων διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς, τοῦτο ἐθεωρήθη ἀσύμφορον.

Τὰ προϊόντα τῆς μεθόδου Fischer ἐχρησιμοποιοῦντο ἐν Γερμανίᾳ εἰς σημαντικὸν βαθμὸν ὡς πρώτη ὕλη πρὸς παραγωγὴν διὰ περαιτέρω κατεργασίας, ἐτέρων χημικῶν συνθέσειος καὶ ὑπὸ τὴν ἔποσιν αὐτῆν ἡ μέθοδος Fischer εἶναι μεγίστης σημασίας.

Κατὰ τὴν μέθοδον Fischer ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιεῖται κατὰ προτίμησιν τὸ κῶκ, ἐξ οὗ παράγεται τὸ διὰ τὴν σύνθεσιν κατάλληλον μίγμα μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ὑδρογόνου. Ἡ προτίμησις τοῦ κῶκ δὲν ὀφείλεται μόνον εἰς τὴν ὑπαρξιν μεγάλων ἀποθεμάτων τοιούτου, ἀλλὰ καὶ εἰς τὸ ὅτι τὸ κῶκ εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξαερῶθῇ εἰς ἀπλουστέραν ἐγκατάστασιν τὸ δὲ προκύπτον ὑδραέριον εἶναι καθαρὸν ἀπὸ τὰς θειούχους ἐνώσειος.

Πρὸς παραγωγὴν ἐνὸς τόνου προϊόντων Fischer, ἀπαιτοῦνται 11.000 μ³ ἀερίου μίγματος Τὸ μίγμα τοῦτο, ἀφοῦ καθαρισθῇ διαβιβάζεται εἰς κατάλληλον θάλαμον περιέχοντα τὸν καταλυτῆρα καὶ διατηρούμενον ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν 200° περίπου.

Ἡ λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις εἶναι :



Ἡ ἀντίδρασις εἶναι λίαν ἐξώθερος (600 K. CAL./μ³), ἡ δὲ ἀπομάκρυνσις τῆς οὕτω παραγομένης θερμότητος καὶ ἡ διατήρησις τῆς ἐπιθυμητῆς θερμοκρασίας τῶν 200° ἀποτελεῖ τὸ δυσκολώτερον πρόβλημα τῆς μεθόδου ταύτης. Αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας πλέον τῶν 10° πρέπει ν' ἀποφεύγεται, διότι εἰς περιπτώσιν σημαντικῆς αὐξήσεως αὐτῆς λαμβάνουσι χώραν διάφοροι ἀντιδράσεις ὡς παραγωγή μεθανίου καὶ ἄνθρακος. Ἡ δυσκολία ἀπομακρύνσεως τῆς ἀναπτυσσομένης θερμότητος ἐπιδεινοῦται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ ἀντίδρασις τελεῖται ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν. Εἰς ὑψηλότερας πιέσεις ἡ μεγαλύτερα ἀγωγιμότης τῶν ἀερίων καθιστᾷ τὸ πρόβλημα εὐκολώτερον, καί, πιθανότατα ἕνεκα τούτου, λέγει ὁ K. GORDON¹ οἱ Γερμανοὶ ἀνέπτυξαν τὴν ὑπὸ μετρίαν πίεσιν μέθοδον.

Τὰ σχηματιζόμενα ὑγρά προϊόντα κυμαίνονται ἀπὸ 130-165 GR./μ³ μίγματος H² + CO. Ἡ θεωρητικὴ παραγωγή συμφώνως τῇ ἀνωτέρω ἐξισώσει εἶναι 208/μ³, ἐπομένως ἡ πραγματικὴ παραγωγή φθάνει τὰ 70% τῆς θεωρητικῆς.

Ἡ σύστασις τοῦ παραγομένου μίγματος ὑπὸ κανονικὴν καὶ μέσην πίεσιν εἶναι :

	Πίεσις κανονικὴ % κατὰ βάρος	Μετρία πίεσις % κατὰ βάρος
Συμπυκνούμενα ἀέρια: (C ₃ καὶ C ₄)	14	10
Βενζίνη: 25° - 165°	47	25
Πετρέλαιον: 165° - 320°	28	36
Μαλακὴ Παραφίνη: 320° - 460°	8	15
Σκληρὰ Παραφίνη	3	14

Εἰς τὰ συμπυκνούμενα ἀέρια περιλαμβάνονται τὸ προπάνιον καὶ τὸ βουτάνιον. Ταῦτα συμπιεζόμενα ἐντὸς χαλυβδίων φιαλῶν, διετίθεντο διὰ τὴν κίνησιν αὐτοκινητῶν.

Ἡ βενζίνη ἀνεμιγνύετο μετὰ βενζόλης καὶ τετρααιθυλιούχου μολύβδου.

Τὸ πετρέλαιον ἐχρησιμοποιεῖτο διὰ τὴν κίνησιν μηχανῶν Diesel, ἀναμιγνυόμενον μετὰ ἐλαίων προκυπτόντων ἐκ τῆς ἀποστάξεως τῆς λιθανθρακοκίσεως.

Τὰ προϊόντα ἐκ πυροδιασπάσεως τῆς μεθόδου Fischer, ἐχρησιμοποιοῦντο διὰ τὴν παραγωγὴν λιπαντικῶν ἐλαίων.

Ἡ μαλακὴ παραφίνη μετεβάλλετο δι' ὀξειδώσεως εἰς λιπαρὰ ὀξέα, ἅτινα ἐχρησιμοποιοῦντο διὰ τὴν παρασκευὴν σαπῶνων καὶ ἐδωδύμων λιπῶν.

Αἱ πρῶται ἰδρυθεῖσαι ἐγκαταστάσεις F. καὶ T. εἶχον σχεδιασθῆ δι' ὑδρογόνωσιν ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν, κατόπιν ὅμως ἐρευνητικῶν ἐργασιῶν ἐκτελεσθεισῶν ἐν τῷ Kaiser Wilhelm Institute καὶ τῇ Oberhansen-Holten, τινὲς ἐκ τῶν τελευταίων ἐγκαταστάσεων μετεσκευάθησαν δι' ἐργασίαν ὑπὸ πίεσιν 5-15 ἀτμοσφαιρῶν, προσέτι δὲ καὶ τινες τῶν παλαιότερων ἐπεξετάθησαν, προστεθέντος εἰς αὐτὰς τμήματος καλουμένου «μετρίας πίεσεως».

Διὰ τῆς αὐξήσεως τῆς πίεσεως ἡ ποιότης καὶ ἡ ἀναλογία τῶν διαφόρων συστατικῶν τοῦ μίγματος μετεβάλλετο, ἀλλὰ ἡ ὑπὸ πίεσιν μέθοδος δὲν φαίνεται νὰ παρεῖχε ἰδιαιτέρα πλεονεκτήματα ὡς πρὸς τὴν παραγωγὴν ἢ τὴν δαπάνην.

Σκοπὸς τῆς αὐξήσεως τῆς πίεσεως ἦτο ἡ αὐξήσις τῆς ποσότητος τῶν παραγομένων παραφινῶν.

¹ K. CORDON, Development of Hydrogenation and Fischer-Tropsch processes in Germany. *Journal of the Institute of Petroleum*, August 1947.

Ἄπασαι αἱ ἐγκαταστάσεις ἐχρησιμοποιοῦν ὡς καταλυτῆρα κοβάλτιον καίτοι δὲ πλείσται ὅσαι ἔρρευαι ἐξετελέσθησαν ὑπὸ διαφόρων ἰνστιτούτων πρὸς τροποποιήσιν τῆς μεθόδου καὶ εὗρεσιν νέας τοιαύτης, εἰδικῶς δὲ πρὸς χρησιμοποίησιν καταλυτῆρων ἐκ σιδήρου, ἐν τούτοις νέαι ἐγκαταστάσεις δὲν ἰδρῦθησαν κατὰ τὸ διάστημα τοῦ πολέμου, οὔτε ἐπεκτάσεις ἢ οὐσιώδεις τροποποιήσεις τῶν ὑφισταμένων ἐγκαταστάσεων ἐγένοντο, οὔτε ἐπτηνέχθη ἀλλαγὴ τις εἰς τὸν τρόπον λειτουργίας αὐτῶν.

Οἱ εἰδικοί τεχνικοί τῶν ἐγκαταστάσεων Fischer-Tropsch, ἦσαν βέβαιοι ὅτι ὑπὸ ὁμαλᾶς εἰρηνικᾶς οἰκονομικᾶς συνθήκας ἢ μέθοδος αὕτη θὰ ἔπρεπε νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν παραγωγὴν ἀλειφατικῶν χημικῶν ἐνώσεων καὶ εἰδικῶν προϊόντων ὡς π.χ. παραφινῶν καὶ καλῆς ποιότητος λιπαντικῶν ἢ μᾶλλον διὰ παραγωγὴν καυσίμων ὑλῶν.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ

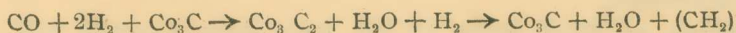
Κατὰ τὸν F. καὶ T. ὁ μηχανισμὸς τῆς συνθέσεως ἀνωτέρων ὑδρογονανθράκων δι' ἀναγωγῆς τοῦ CO ὑπὸ H τῆ παρουσίᾳ καταλυτῆρων βασίζεται ἐπὶ τῆς ἐνδιάμεσου παραγωγῆς ἀνθρακομεταλλικῶν ἐνώσεων.

Οὕτω, τῆ παρουσίᾳ καταλυτῆρος π.χ. λεπτότατα διαμερισμένου νικελίου, κοβαλτίου ἢ σιδήρου, τὸ CO σχάζεται, οὕτως εἰπεῖν, καὶ ὁ ἄνθραξ αὐτοῦ ἐνοῦται μετὰ τῶν λεπτότατα διαμερισμένων μετάλλων σχηματίζων ἀνθρακομεταλλικὰς ἐνώσεις. Αὗται δὲν εἶναι ἐκ τῶν συνήθων ἐνώσεων τῶν ἐχουσῶν μικρὰν περιεκτικότητα εἰς ἄνθρακα, αἵτινες εἶναι σταθεραὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, ἀλλὰ ἐνώσεις ἀνθρακομεταλλικαί, πλουσιώταται εἰς ἄνθρακα καὶ σταθεραὶ μόνον εἰς σχετικῶς ταπεινὰς θερμοκρασίας. Αὗται ἀνάγονται κατόπιν ὑπὸ τοῦ ὑδρογόνου, καὶ σχηματίζουσι ρίζας μεθυλενικᾶς (CH₂), αἵτινες, ἀκολούθως, πολυμερίζονται.

Ἐκτὸς τῶν μεθυλενικῶν ριζῶν πιθανὸν νὰ σχηματίζονται καὶ ρίζαι τῶν μορφῶν (CH₃) καὶ (CH), αἵτινες εἶναι δυνατόν νὰ προκαλῶσι τὸν σχηματισμὸν, τινῶν ἐκ τῶν οὐσιῶν τῶν ἀνευρισκομένων εἰς τὸ τελικὸν μίγμα τῆς ἀντιδράσεως.

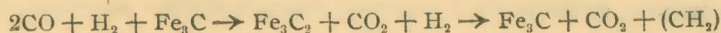
Ὁ Fischer παραδέχεται ὅτι αἱ χωροῦσαι με τοὺς διαφόρους καταλυτῆρας ἐνδιάμεσοι ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἑξῆς :

Μὲ καταλυτῆρα Ni καὶ Co εἰς θερμοκρασίαν 200° ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως εἶναι δυνατόν νὰ παρασταθῆ ὡς :



Δηλαδή, ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας, τὸ CO ἀνάγεται εἰς ὕδωρ καὶ ἀνωτέραν ἀνθρακομεταλλικὴν ἐνωσιν, τὴν Co₃C₂. Αὕτη ἀκολούθως ἀποσυντίθεται παράγουσα ὑδρογονάνθρακας διὰ πολυμερισμοῦ τῶν σχηματιζομένων μεθυλενικῶν ριζῶν.

Μὲ καταλυτῆρα σίδηρον καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 250° ὁ Fischer παραδέχεται τὴν ἑξῆς ἀντίδρασιν :



Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῆς ἐξισώσεως ταύτης καὶ τῆς προηγουμένης ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι τὸ Ni καὶ τὸ Co εὐνοοῦσι τὴν ἐνωσιν δύο μορίων CO καὶ ἐνὸς H, σὺν τῆ παραγωγῇ ὕδατος, ἐνῶ ὁ Fe προκαλεῖ τὴν ἐνωσιν δύο μορίων CO καὶ ἐνὸς H, σὺν τῆ παραγωγῇ CO₂ ὡς παραπρόϊόντος.

Ὁ Ἡπάτιεφ¹ λέγει ὅτι, ὑπὸ συνθήκας ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως καὶ ταπεινῆς θερμοκρασίας, εἶναι δυνατὸν νὰ ὑποτεθῇ ὅτι τὸ πρῶτον προϊόν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ Η ἐπὶ τοῦ CO εἶναι ἡ μυρμηκικὴ ἀλδεύδη, ἣτις εὐκόλως ὑφίσταται ἀλδολικὴν συμπύκνωσιν καὶ τῆς ὁποίας τὰ προϊόντα ὑδρογονοῦνται ἔπειτα πρὸς ἀλκοόλας, ἀπὸ τὰς ὁποίας σχηματίζονται περαιτέρω κεκορεσμένοι ἢ ἀκόρεστοι ἄκυκλοι ὑδρογονάνθρακες.

Ἡ παραγωγή ὑδρογονανθράκων ἐκ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ τοῦ ὑδρογόνου ἐνοεῖται καὶ θερμοδυναμικῶς.

Ὁ Smith² μάλιστα εἶπεν ὅτι, εἰς τοὺς 300° περίπου καὶ ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν, θὰ εἶναι δυνατὴ ἡ παραγωγή οἰουδήποτε παραφινικοῦ ὑδρογονάνθρακος, δι' ἀναγωγῆς CO ὑπὸ Η, τῇ παρουσίᾳ καταλλήλου καταλυτήρος.

Ἡ σημασία τῆς ἀνωτέρω προβλέψεως ἐπεβεβαιώθη κατόπιν, διὰ τῆς ἀπομονώσεως καὶ διαπιστώσεως τῆς ὑπάρξεως, μεταξὺ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, ἀπάντων σχεδὸν τῶν μελῶν τῆς ἀλειφατικῆς σειρᾶς, ἀπὸ τοῦ αἰθανίου μέχρι καὶ τοῦ ἑκατοπεντηκοντανίου.

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΑΛΛΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΕΠΙ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΕΩΣ

ΚΑΤΑΛΥΤΗΡΕΣ :

Κατὰ τὸν F. καὶ T. τὰ μέταλλα τῆς 8ης ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος εἶναι κατάλληλα διὰ τὴν παραγωγὴν ὑγρῶν ὑδρογονανθράκων. Ἐκ τούτων, τὸ λεπτότατα διαμερισμένον Co εἶναι τὸ καλύτερον καὶ ἔπειτα ὁ σίδηρος ὡς ἔχων βραδυτέραν ἐπενέργειαν, ἐνῶ τὸ νικέλιον εἶναι κατάλληλον μόνον διὰ παραγωγὴν μεθανίου. Ἡ ἐπίδρασις τῶν καταλυτῆρων ἐνισχύεται δι' ἀναμίξεως αὐτῶν μετὰ διαφόρων ἄλλων οὐσιῶν, καλουμένων προωθητῶν (promoter) ἐξ ὧν καλύτεραι ἀπεδείχθησαν τὰ ὀξειδια τοῦ θορίου καὶ τοῦ ἀργιλίου, καὶ ἡ γῆ Fuller.

Ὁ ἀπὸ πάσης ἀπόψεως εὐρεθεὶς καταλληλότερος καταλυτῆρ εἶχε τὴν σύστασιν Co 100 : ThO₂ 5 : MgO 8 : Kieselguhr 200, ἐχρησιμοποιεῖτο δὲ εἰς ὄλας τὰς ἐν Γερμανίᾳ ἐγκαταστάσεις ἀπὸ τοῦ 1938 καὶ ἐντεῦθεν.

Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι, ὄχι μόνον τὸ εἶδος τοῦ χρησιμοποιουμένου μίγματος καταλυτῆρων καὶ ἡ ἀναλογία τῶν συστατικῶν αὐτοῦ, ἀλλὰ καὶ ὁ τρόπος παρασκευῆς αὐτοῦ ἔχει μεγίστην ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ τελικοῦ προϊόντος τῆς ἀντιδράσεως καθὼς καὶ ἐπὶ τῆς ζωῆς αὐτοῦ τούτου τοῦ καταλυτήρος.

Οἱ FISCHER καὶ KOCH ἔλαβον 153 C.C. ὑγρῶν ὑδρογονανθράκων κατὰ κ. μέτρον μίγματος ἀερίου, ἥτοι 71% τοῦ θεωρητικοῦ, μὲ καταλυτῆρα Co, Th καὶ Mn, ἐνῶ ἄλλοι ἐρευνῆται δὲν ἠδυνήθησαν νὰ ὑπερβῶσι τὰ 30 ἕως 43.4% τοῦ θεωρητικοῦ, χρησιμοποιοῦντες διαφόρους τύπους μίγματος καταλυτῆρων.

ΠΙΕΣΙΣ :

Πειράματα εἰδικῶς ἐκτελεσθέντα διὰ τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τῆς πίεσεως ἐπὶ τῆς ἐν λόγῳ ἀντιδράσεως, ἀπέδειξαν ὅτι ἡ παραγωγή ὑδρογονανθράκων σημαντικῶς ἐλαττοῦται ἐκ τῆς αὐξήσεως αὐτῆς.

Ἐνῶ ὁμως, σὺν τῇ αὐξήσει τῆς πίεσεως, τὸ ποσὸν τῶν γενικῶς παραγομένων ὑγρῶν

¹ The Science of Petroleum : Vol III Pag. 2136.

² Ind. Eng. Chem. 1927, 19, 801.

προϊόντων έλαττωται, ή αναλογία μεταξύ τούτων, τών έχόντων ταπεινότερον σημ. ζέσεως ύδρογονανθράκων αυξάνει.

Η αυξησης τής πίεσεως ευνοεί την παραγωγήν αλκοολών, όξέων και άλλων όξυγονούχων ένώσεων.

Οί FISCHER και KÜSTER παραδέχονται ότι διά καταλλήλου ρυθμίσεως τής πίεσεως, είναι δυνατόν να παραγάγωμεν κατά βούλησιν Kogasin και Synthol χρησιμοποιούντες ως καταλυτήρα κοβάλτιον.

Έκ δέ τών πειραματικών αυτών έργασιών κατεδείχθη ότι διά την παραγωγήν ύδρογονανθράκων, ή πίεσις πρέπει να είναι περίπου μιās ατμοσφαιρας.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ:

Κατά τον Fischer ή καταλληλότερα θερμοκρασία, υπό ατμοσφαιρικήν πίεσιν, είναι, διά μέν τον καταλυτήρα κοβάλτιον ή νικέλιον 180°-200° περίπου, διά δέ καταλυτήρα σίδηρον, 230°-250°.

Έπειδή όμως κατά την άναγωγήν του CO υπό του H εκλύεται σημαντική ποσότης θερμότητος είναι ένδεχόμενον, εάν δέν ληφθώσι τα κατάλληλα μέτρα, ή θερμοκρασία αντιδράσεως ν' ανέλθη κατά μερικές εκατοντάδας βαθμών, και τούτο να προκαλέση την παραγωγήν μεθανίου και άλλων κατωτέρων αερίων ύδρογονανθράκων, τελικώς δέ και άνθρακος, αντί τών άναμενομένων υγρών ύδρογονανθράκων.

Η άνωτέρω δυσκολία παρεκάμφθη διά τής χρησιμοποίησεως ειδικών θαλάμων καταλυτήρων από τους όποιους είναι δυνατόν ν' απομακρυνθή ή παραγομένη θερμότης είτε διά κυκλοφορίας έλαιου είτε δι' ακτινοβολίας.

ΣΥΝΘΕΣΙΣ ΑΕΡΙΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ:

Η θεωρητική σύστασις του αερίου μίγματος είναι εις όγκος CO, και δύο όγκοι H, τουθ' όπερ αντίστοιχεί προς τας στοιχειομετρικάς ποσότητας τας άπαιτουμένας διά την μεγίστην άπόδοσιν υγρών προϊόντων. Έν τούτοις, τα βιομηχανικώς παραγόμενα αέρια μίγματα περιέχουσι τα άνωτέρω συνθετικά εις ποικιλλούσας αναλογίας, εκτός δέ τούτων και άλλα αέρια, ως π.χ. άζωτον.

Διάφορα πειράματα εκτελεσθέντα σχετικώς με την επίδρασιν τής συστάσεως του αερίου μίγματος επί των τελικών προϊόντων, απέδειξαν ότι περισεσία CO δέν έχει βλαβεράν επίδρασιν επί των υγρών προϊόντων, ένψ περισεσία H ευνοεί την παραγωγήν μεθανίου.

Η καλύτερά αναλογία CO/H διά τα την παραγωγήν υγρών προϊόντων άπεδείχθη ότι είναι 1:2 ή 1:2,1. Αύτη συμφωνεί, ως άνωτέρω έλέχθη, προς την θεωρητικήν σύστασιν, λαμβανομένου υπ' όψιν ότι ο μέσος όρος τών παραγομένων ύδρογονανθράκων θα είναι τó ένεάνιον:



Η άραιώσις του μίγματος $2\text{H}_2 + \text{CO}$ υπό άλλων αερίων, ως π.χ. άζώτου ή διοξειδίου του άνθρακος, έχει πάντως επίδρασιν επί των υγρών προϊόντων, άν και αί γνώμαι έρευνητών τινων διάστανται επί του σημείου τούτου.

Η παρουσία θείου επίδραξ βλαβερώς επί του καταλυτήρος «δηλητηριάζουσα» τούτον, ως έχει καθιερωθή να λέγεται. Συνεπώς τó στοιχείον αυτό πρέπει ν' απομακρύνεται από τού αερίου μίγματος.

ΧΡΟΝΟΣ ΕΠΑΦΗΣ:

Δυστυχώς δὲν ὑπάρχει τρόπος ἐπακριβοῦς προσδιορισμοῦ τῆς σημασίας τοῦ χρόνου ἐπαφῆς, διότι τὸ ἀέριον μίγμα ὑφίσταται μεγάλην συστολὴν ὄγκου, ἐνῶ συγχρόνως, ἡ ταχύτης αὐτοῦ ἐλαττοῦται οὐσιωδῶς κατὰ τὴν διάβασίν του διὰ τῶν στρωμάτων τοῦ μίγματος καταλυτήρων.

Εἰδικὰ πειράματα ἐξετελέσθησαν ἐπὶ τοῦ ἀνωτέρω ἀντικειμένου εἰς θερμοκρασίαν 250°, ὑπὸ πίεσιν 10-30 ἀτμοσφαιρῶν καὶ μὲ σταθερὰν ταχύτητα τοῦ ἐξερχομένου ἀερίου, 20 λίτρων καθ' ὥραν.

Διὰ τῶν πειραμάτων τούτων κατεδείχθη ὅτι ὁ σχηματισμὸς ὑδρογονανθράκων εὐνοεῖται διὰ σχετικῶς ταχείας διαβίβασης τοῦ ἀερίου, ἐνῶ βραδύτερα διαβίβασις, ἤτοι μικροτέρα περίοδος ἐπαφῆς, εὐνοεῖ τὴν παραγωγὴν ἀλκοολῶν.

Τέλος, ὁ Fischer καὶ οἱ συνεργάται αὐτοῦ, διὰ τὴν οἰκονομικότεραν παραγωγὴν βενζίνης συνιστῶσιν, ὡς καταλληλοτέραν ταχύτητα διαβίβασης, 75,5 λίτρα καθ' ὥραν καθ' ἕκαστον λίτρον χώρου μίγματος καταλυτήρων.

Τὸ μὴ ὑγροποιηθῆν κατὰ τὴν πρώτην διαβίβασιν ἀέριον μίγμα ἐπαναδιαβιβάζεται εἰς τὸν καταλυτικὸν θάλαμον μέχρις οὗ ἐπιτευχθῆ ἢ καλυτέρα ἀπόδοσις.

Καίτοι ἐπὶ τοῦ σημείου τούτου ἔχουσι προταθῆ ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν διάφοροι μέθοδοι διὰ τὴν ὅσον τὸ δυνατὸν καλυτέραν ἀπόδοσιν μὲ τὴν πρώτην ἢ καὶ τὴν δευτέραν ἔστω διαβίβασιν, ἐν τούτοις οἱ FISCHER καὶ PICHLER συνιστῶσι τριπλὴν διαβίβασιν ὑπὸ ὀρισμένης συνθήκας τοῦ ἀερίου μίγματος.

Οὕτω μὲ τριπλὴν διαβίβασιν, παρήγαγον 141 γρ. ὑγρῶν ὑδρογονανθράκων, ἐξ ἑνὸς κ.μ. ἀερίου συνιστάμενον ἐξ 29.5% CO καὶ 60% H, ἥτοι ἔσχον μετατροπὴν 76%, ἐὰν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι 185 γρ. εἶναι μεγίστη θεωρητικὴ παραγωγή, κατὰ κυβικὸν μέτρον.

Σκοπὸς τῆς παρούσης ἐργασίας ἦτο ἡ ὑπὸ τοῦ H ἀναγωγὴ τοῦ CO ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν καὶ σχετικῶς ταπεινὴν θερμοκρασίαν τῇ ἐπενεργείᾳ μηχανικοῦ καταλυτήρος διὰ διαβίβασης καταλλήλου μίγματος CO καὶ H διὰ τινος πορώδους μέσου, ὁπότε λόγῳ τοῦ ἐπερχομένου λεπτοτάτου διαμερισμοῦ τῶν ἀερίων εἰς ἀπειροελαχίστας φουσαλίδας, καθίστανται ταῦτα ἐνεργότερα.

Κατὰ τὴν ἐπικρατοῦσαν σήμερον θεωρίαν¹, ἡ συμπεριφορὰ τοῦ ὑδρογόνου ἐν τῷ γενᾶσθαι, ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς παραγωγῆς τὸ ἀέριον θὰ εἶναι ὑπὸ μορφῆν ἀπειροελαχίστων φουσαλίδων ἢ ἐσωτερικῆ πίεσις τῶν ὁποίων θὰ εἶναι μεγίστη λόγῳ τοῦ μικροῦ μεγέθους αὐτῶν.

Ὁ Ἡπάτιεφ ἀπέδειξεν ὅτι δι' ἐφαρμογῆς μεγάλης πίεσεως ἡ ἐνεργητικότης τοῦ συνήθους ὑδρογόνου εἶναι δυνατὸν ν' αὐξηθῆ, ἐπόμενονον δὲ εἶναι ὅτι τοῦτο σχετίζεται μὲ τὴν συμπεριφορὰν τοῦ ὑδρογόνου ἐν τῷ γενᾶσθαι.

Ὁ K. Ζέγγελης² ἐπέτυχε σύνθεσιν ἀμμωνίας ἐκ τοῦ ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου

¹ Mellor's Modern Inorganic Chemistry, P. 261 (1944).

² Comp. Rend. 170-883, 1920.

διαβιβάζων κατάλληλον μίγμα τούτων, διὰ χαρτίνων φυσελίων ἐκχυλίσεως, ἀποδεικνύων ὅτι τὰ ἀέρια ὅταν εὐρίσκωνται ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ καθίστανται, λίαν ἐνεργᾶ, δεχόμενος μάλιστα ὅτι ἡ μεγάλη ἐνεργητικότητα τῶν ἀερίων κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς παραγωγῆς αὐτῶν, δηλαδὴ κατὰ τὴν λεγομένην «status nascendi», ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ἡ ἐπιφάνεια αὐτῶν καθίσταται μεγίστη λόγῳ τοῦ λεπτοτάτου διαμερισμοῦ αὐτῶν.

Εἰς προηγουμένην ἐργασίαν¹ ἐχρησιμοποίησαμεν ὡς πορώδες μέσον, διὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ CO ὑπὸ τοῦ H, σωλῆνας πυρομέτρων, μὲ ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα συγχρόνως ὅμως ἐγένετο χρησιμοποίησις καὶ καταλυτῆρος σιδήρου.

Κατὰ τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐχρησιμοποίηθησαν ἀρχικῶς πορώδη δοχεῖα διαφόρου τύπου, καὶ πλεῖστα πειράματα ἐξετελέσθησαν δι' αὐτῶν: ἰδίως ἐχρησιμοποίηθησαν τὰ πορώδη δοχεῖα τῶν ἠλεκτρικῶν στηλῶν Leclanche (κατασκευῆς Eug. Richez).

Κατόπιν ὅμως, διὰ λόγους οὓς θὰ ἐκθέσωμεν κατωτέρω, κατασκευάσαμεν πορώδεις μικροὺς δίσκους ἐξ ἀργίλλου οὓς προσηρμόσαμεν εἰς νέαν, εἰδικῶς πρὸς τοῦτο κατασκευασθεῖσαν συσκευήν.

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα ἀργίλλος εἶναι ἡ πλαστικὴ ἀργίλλος Μήλου, εἶχε δὲ τὴν ἀκόλουθον χημικὴν σύστασιν:

SiO ₂	75.64%
Al ₂ O ₃	14.15%
Fe ₂ O ₃	0.17%
K ₂ O	3.50%
Na ₂ O	0.91%
Χημ. ἠνωμ. ὕδωρ	5.63%

Ἡ κατασκευὴ τῶν πορωδῶν δίσκων καὶ ἡ ἀεροστεγῆς ἐπὶ τῆς μεταλλικῆς συσκευῆς προσαρμογὴ αὐτῶν ἰδίως δὲ τῶν πορωδῶν κυλινδρικῶν δοχείων, ἦτο δυσκολωτάτη, καὶ προεκάλεσε σημαντικὴν χρονοτριβήν, κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἐργασίας.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΣΚΕΥΩΝ (Σχ. 1)

Τὸ ἀέριον μίγμα συνίσταται ἐκ δύο μερῶν ὕδρογόνου καὶ ἐνὸς μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος (2H₂ + CO), φυλάσσεται δ' ἐντὸς τοῦ ἀεροφυλακίου A, χωρητικότητος περίπου 14 λ., καί, ἀφ' οὗ διέλθη διὰ τοῦ ξηραντηρίου πύργου B τοῦ μανομέτρου Γ, καὶ τοῦ προθερμαντήρος P, εἰσέρχεται εἰς τὴν κυρίως συσκευὴν Δα.

Ἐκεῖ κατὰ τὴν δίοδον τοῦ μίγματος διὰ τοῦ ἐν αὐτῇ ὑπάρχοντος πορώδους δοχείου, ἐπέρχεται ἡ ἀναγωγὴ μέρους τοῦ CO ὑπὸ τοῦ H, τὰ δὲ προϊόντα τῆς ἀνα-

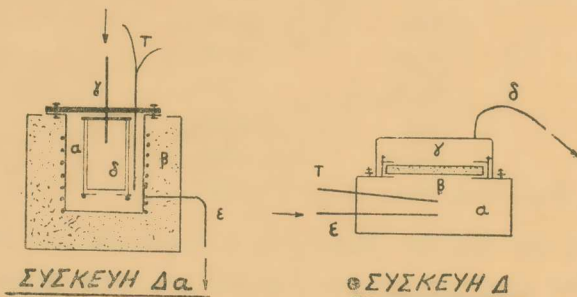
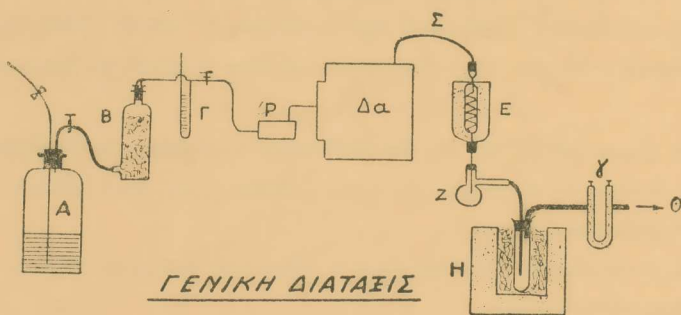
¹ Report to the Trustees of the Ramsay Fellowship: June 1927.

γωγής, ὁμοῦ μετὰ τοῦ ὑπολειφθέντος μίγματος, διαβιβάζονται διὰ τοῦ σωλήνος Σ εἰς τὸν ψυκτῆρα Ε.

Ἡ θερμοκρασία τοῦ ψυκτῆρος τούτου εἶναι 0° , τὰ δ' ἐν αὐτῷ συμπυκνούμενα προϊόντα συλλέγονται εἰς τὸν μικρὸν κλασματῆρα Ζ. Τὰ μὴ συμπυκνώθέντα ἀέρια διαβιβάζονται ἀκολούθως εἰς τὸ ψυκτῆρα Η, θερμοκρασίας -15° περίπου, ἐκεῖθεν δὲ πάλιν τὰ μὴ ἐν αὐτῷ συμπυκνωθέντα ἀέρια, ἀφοῦ διέλθωσι διὰ τοῦ ὑεϊδοῦς σωλήνος Υ, περιέχοντος χλωριούχον ἀσβέστιον, διαβιβάζονται εἰς τὸ ἕτερον ἀεριοφυλάκιον Θ.

Ἡ συσκευή Δα ἀποτελεῖται ἀπὸ σιδηροῦν ὄλμον α, περιβαλλόμενον ὑπὸ τῆς

ΑΝΑΓΩΓΗ CO ΥΠΟ Η



Σχ. 1.

ἠλεκτρικῆς καμίνου β. Τὸ ἀέριον μίγμα εἰσέρχεται διὰ τοῦ ἐν τῷ πώματι τοῦ ὄλμου προσηρμοσμένου σωλήνος γ, εἰς τὸ ἐν αὐτῷ πορώδες δοχεῖον δ καὶ δι' αὐτοῦ καὶ τοῦ ἀπαγωγῶ σωλήνος ε εἰς τὸν ψυκτῆρα Ε.

Ἡ θερμοκρασία ἐν τῷ ὄλμῳ παρακολουθεῖται διὰ τοῦ θερμοηλεκτρικοῦ ζεύγους Τ. Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, διὰ τῆς συσκευῆς ταύτης ἐξετελέσθησαν πλεῖστα πειράματα πρὸς εὔρεσιν τῶν καταλληλοτέρων διὰ τὴν ἀναγωγὴν συνθηκῶν, δηλαδὴ θερμοκρασίας, συστάσεως ἀερίου μίγματος, ταχύτητος διαβιβάσεως ἀερίου μίγματος κλπ.

Ἡ θέρμανσις αὐτῆς ἐγένετο πρὸς τὸ μέρος τοῦ πορώδους δοχείου, καὶ κατὰ συνέπειαν, μέρος τῶν διὰ τῆς ἐπενεργείας τούτου σχηματισθέντων προϊόντων ἦτο

δυνατόν νά πυροδιασπασθῆ πάλιν, λόγω τῆς ἐπαφῆς αὐτῶν μετὰ τῶν θερμῶν παρειῶν τοῦ ὄλμου, ἀμέσως μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν αὐτῶν ἀπὸ τοῦ πορώδους μέσου. Ὡς εἶπομεν ἤδη, κατὰ τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶχε χρησιμοποιηθῆ ἀρχικῶς τὸ κυλινδρικὸν πορώδες δοχεῖον ἠλεκτρικῆς στήλης.

Ἐνεκα τούτου ἠναγκάσθημεν νά κατασκευάσωμεν ἑτέραν συσκευήν, εἰς τὴν ὁποίαν τὸ πορώδες μέσον δὲν εἶχε πλέον σχῆμα κυλινδρικόν, ἀλλ' ἦτο ἀπλοῦς ἐπίπεδος δίσκος ἐξ ἀργίλλου πυρωθεὶς μέχρις τῶν 1000°:

Ἡ κατασκευὴ ὑφ' ἡμῶν πορώδους μέσου, ὡς ἀνωτέρω, ἀλλὰ καταλληλοτέρου σχήματος ἦτοι κυλινδρικοῦ ἄτε παρέχοντος μεγαλυτέραν ἐπιφάνειαν, κατέστη ἀδύνατος ἐλλείψει τῶν ἀπαιτουμένων πρὸς τοῦτο. μέσων ¹.

Ἡ γέα αὕτη συσκευὴ Δ, ἀποτελεῖται ἀπὸ σιδηροῦν κυλινδρικὸν δοχεῖον α, εἰς τὸ ἄνω ἀνοικτὸν μέρος τοῦ ὁποίου προσαρμόζεται ἀεροστεγῶς διὰ καταλλήλου πρὸς τοῦτο διατάξεως, ὁ πορώδης δίσκος β. Ἐνωθεν αὐτοῦ, καὶ ὡς τὸ σχῆμα παριστᾷ, κοχλιοῦται ὁ σιδηροῦς κώδων γ, φέρων εἰς τὸ ἄνω μέρος αὐτοῦ τὸν ἀπαγωγὸν σωλῆνα δ.

Τὸ ἀέριον μίγμα ($2\text{H}_2 + \text{CO}$) εἰσέρχεται εἰς τὴν συσκευὴν διὰ τοῦ σωλῆνος ε, οὔτινος τὸ ἐν τῇ συσκευῇ ἄκρον καταλήγει εἰς μικρὰν σπεῖραν.

Ἡ συσκευὴ θερμαίνεται ἐκ τῶν κάτω, ἡ δὲ θερμοκρασία παρακολουθεῖται διὰ τοῦ θερμομέτρου Τ.

Διὰ τῆς διατάξεως ταύτης, τὰ ἀέρια, τὰ ἐγκαταλείποντα τὸν πορώδη δίσκον, εὐρίσκονται ἀμέσως εἰς χῶρον (τὸν κώδωνα γ,) πολὺ ταπεινοτέρας θερμοκρασίας τῆς τοῦ α, οὔτω δὲ ἀποφεύγεται πᾶσα τυχὸν ἐπαναδιάσπασις τῶν μόλις συσταθέντων προϊόντων.

Μεθ' ἐκάστην διαβίβασιν τοῦ ἀερίου μίγματος διὰ τῆς συσκευῆς, ὑφίστατο τοῦτο σημαντικὴν συστολὴν τοῦ ὄγκου αὐτοῦ. Π.χ. εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 235°, ὑπὸ πίεσιν σχεδὸν τὴν ἀτμοσφαιρικὴν καὶ μὲ χρόνον διόδου περίπου τέσσαρας ὥρας διὰ τὰ 12.250 λίτρα τοῦ μίγματος, ἀνήγοντο ταῦτα εἰς 7.000 λίτρα, ἦτοι ἐπήρχεται συστολὴ 43% περίπου.

Τὸ ἀέριον μίγμα ἀπετελεῖτο, ὡς προηγουμένως ἐλέχθη, ἐκ δύο μερῶν ὕδρογόνου καὶ ἐνὸς μέρους μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Καὶ τὸ μὲν ὕδρογόνον παρήγετο δι' ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ ψευδαργύρου, τὸ δὲ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, δι' ἐπιδράσεως στάγδην μυρμηκικοῦ ὀξέος ἐπὶ θερμοῦ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἀμφότερα τὰ ἀέρια ἐκαθαρίζοντο κατὰ τὴν παραγωγὴν

¹ Παρηγγέλθησαν εἰδικοὶ πορώδεις κύλινδροι, εἰς τὰ ἐργαστάσια, The Thermal Syndicate Ltd., London.

αὐτῶν διαβιβαζόμενα διὰ καταλλήλων πλυντρίδων, ἔπειτα δὲ παρεσκευάζετο τὸ μίγμα ($2\text{H}_2 + \text{CO}$).

Τὸ μίγμα διεβιβάζετο διὰ τῆς συσκευῆς ἄπαξ, δὶς, ἢ καὶ τρεῖς ἀναλόγως τοῦ ἐπιδιωκομένου σκοποῦ τοῦ πειράματος.

Ἡ καταλληλοτέρα θερμοκρασία διὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ τοῦ ὕδρογόνου, ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω ἐκτεθείσας συνθήκας, εὐρέθη ὅτι εἶναι 235° περίπου.

Εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην τὰ παραγόμενα ὑγρά προϊόντα εἶναι κυρίως ὕδωρ περιέχον ἐν διαλύσει ἄλδεϋδας, ἀλκοόλας καὶ ἀκετυλένιον.

Ἡ ἀνίχνευσις τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων ἐγένετο ὡς ἐξῆς:

1. Ἄλδεϋδαι:

α'. Μετὰ φαινυλδραζίνης σχηματίζεται θόλωμα.

β'. Μετὰ 4-νιτροφαινυλδραζίνης σχηματίζεται ἴζημα κρυσταλλικόν.

γ'. Μετὰ ἀνιλίνης σχηματίζεται θόλωμα (ἀνυδροφορμαλδεϋδανιλίνη).

δ'. Φουξίνη ἀποχρωματισθεῖσα διὰ διοξειδίου τοῦ θείου ἐπαναχρωματίζεται.

ε'. Μετ' ἀμμωνιακοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου, σχηματίζεται τάχιστα κάτοπτρον ἀργύρου καὶ ἐν ψυχρῷ ἀκόμη.

2. Ἀλκοόλαι:

α'. Μετὰ κρυστάλλων ἰωδίου καὶ καυστικοῦ νατρίου σχηματίζεται ἐν ψυχρῷ ἰωδοφόρμιον.

Τὸ ὕδαρὲς διάλυμα τὸ παραγόμενον εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας (275°) δίδει τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν ἐντονώτερον.

3. Ἀκετυλένιον:

α'. Μετὰ ἐναμμωνίου θειικοῦ χαλκοῦ κατ' μὲ ἑλαφρὰν θέρμανσιν σχηματίζεται ἴζημα μέλαν, λόγῳ σχηματισμοῦ ἀκετυλενικῶν παραγῶγων (C_2Cu).

β'. Ἀπορροφᾶ βρώμιον πρὸς σχηματισμὸν ἀλογονοπαραγῶγων, ἐλεγχομένων ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς αὐτῶν.

Ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ οὕτω παραγομένου ὕδαροῦς διαλύματος ἐπιπολάζουσιν ἐλαιώδη προϊόντα εἰς ἐλαχίστην ποσότητα, προδιδόμενα ἐκ τοῦ ἰσχυροῦ ἰριδισμοῦ τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος, καθὼς καὶ ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς πετρελαίου τῆς ἀναδιδομένης ἐξ αὐτοῦ.

Μετὰ τὴν διαβίβασιν 100 περίπου λιτρῶν μίγματος $2\text{H}_2 + \text{CO}$, ὁ ψυκτὴρ E καὶ ὁ κλασματὴρ Z μετὰ τῶν ἐν αὐτῷ συλλεγέντων ὑγρῶν προϊόντων ἐξεπλύθησαν καὶ ἐξεχυλίσθησαν διὰ χημικῶς καθαρῶ αἰθέρος. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ

αϊθέρως, άπεχωρίσθη λίαν παχύρρευστον, σχεδόν στερεόν προϊόν προσομοιάζον πρὸς παραφίνην, μετὰ κρυσταλλικῶν σχηματισμῶν.

Ἐπὶ τούτου άπεχωρίζετο στερεά παραφίνη σημείου τήξεως 55°, τὸ δὲ ἐλαιῶδες συστατικὸν αὐτοῦ άνταπεκρίνετο πρὸς ὄλας τὰς ιδιότητες παχυρρεύστου ὀρυκτελαίου.

Ἡ σύστασις τοῦ μίγματος $2\text{H}_2 + \text{CO}$ μετὰ τὴν διαβίβασιν αὐτοῦ διὰ τῆς συσκευῆς ἔχει περίπου ὡς ἑξῆς:

	CO_2	5.4%
Ἐκέρσετοι ὕδρογονάνθρακες (άπορη. ὑπὸ βρωμιούχου ὕδατος)		2.9%
	O_2	0.6%
	CO	27.9%
	H_2	44.3%
	CH_4	8.3%
	N_2	11.5%

Εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας (275°) αὐξάνει ἡ παραγωγή ὀξυγονούχων προϊόντων, καθὼς καὶ τοῦ μεθανίου.

Ἐσον άφορᾷ τὸν μηχανισμόν τῆς αντιδράσεως κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην, δηλαδὴ τὴν χρησιμοποίησιν πορώδους μέσου καὶ οὐχι μεταλλικοῦ καταλυτῆρος διὰ τὴν αναγωγήν τοῦ μονοξειδίου τοῦ άνθρακος ὑπὸ τοῦ ὕδρογόνου, ἡ ἐκδοχὴ τοῦ Ἡπάτιεφ εἶναι ἡ μᾶλλον παραδεκτὴ. Κατὰ τὴν ἐκδοχὴν ταύτην παράγεται κατὰ πρῶτον μυρμηκικὴ ἀλδεύδη, ἣτις ὑφίσταται ἀλδολικὴν συμπύκνωσιν καὶ τὰ παραγόμενα προϊόντα ὕδρογονοῦνται πρὸς ἀλκοόλας, ἀπὸ τὰς ὁποίας σχηματίζονται περαιτέρω κεκορεσμένοι ἢ εκέρσετοι άκυκλοὶ ὕδρογονάνθρακες.

Τὴν άνωτέρω ἐκδοχὴν ἐνισχύει καὶ ἡ άνεύρεσις εἰς τὸ παραγόμενον ὕδαρες διάλυμα ἀλδευδῶν καὶ ἀλκοολῶν.

Παρατηρήθη ὅτι μεγάλην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς αναγωγῆς ἔχει ἡ ταχύτης διαβιβάσεως τοῦ αἰρίου μίγματος διὰ τῆς αναγωγικῆς συσκευῆς, δηλαδὴ, ὁ χρόνος παραμονῆς τοῦ αἰρίου μίγματος εἰς τοὺς πόρους τοῦ δίσκου.

Εὐρέθη ὅτι μὲ πορώδη δίσκον καταλαμβάνοντα ὄγκον 70 κ. ἐκ. ἡ καταλληλοτέρα ταχύτης διαβιβάσεως τοῦ αἰρίου μίγματος διὰ τῆς συσκευῆς εἶναι περίπου 3 λίτραι καθ' ὥραν.

Δηλαδὴ απαιτοῦνται τέσσαρες περίπου ὥραι διὰ τὴν διαβίβασιν τῶν ἐκάστοτε παρασκευαζομένων 12.250 λίτρων αἰρίου μίγματος.

Αὐξανομένης τῆς ταχύτητος διαβιβάσεως ἡ ἐπερχομένη συστολὴ τοῦ αἰρίου μίγματος εἶναι μικροτέρα.

Ἡ συστολὴ τοῦ μίγματος ἔλαττοῦται ἐπίσης καὶ ὅταν μὲ τὴν αὐτὴν ταχύτητα διαβιβάσεως ὁ ὄγκος τοῦ πορώδους δίσκου εἶναι μικρότερος, δηλαδὴ ὅταν χρησιμοποιῆται δίσκος ἴσης μὲν διαμέτρου ἀλλὰ κατὰ τὸ ἥμισυ σχεδόν λεπτότερος τοῦ ἀρχικοῦ.

Δηλαδή, ὡς καὶ προηγουμένως ἐλέχθη, ὁ χρόνος παραμονῆς τοῦ μίγματος $2\text{H}_2 + \text{CO}$ ἐν τῷ πορώδει δίσκῳ εἶναι ἀνάλογος μὲ τὴν ἐπερχομένην ἀναγωγὴν ὡς συμβαίνει καὶ κατὰ τὴν διαβίβασιν ἀερίου μίγματος τῆς αὐτῆς συστάσεως διὰ καταλυτῆρος ἔχοντος ὀρισμένον ὄγκον εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς μεθόδου τῶν FISCHER καὶ TROPSCH.

Συμπέρασμα :

Διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀναγωγὴ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν σχεδὸν πίεσιν καὶ ὑπὸ ταπεινὴν σχετικῶς θερμοκρασίαν τῇ ἐπενεργείᾳ μηχανικοῦ καταλυτῆρος.

Τὰ οὕτω παραγόμενα προϊόντα εἶναι ἀλδεῦδαι, ἀλκοόλαι καθὼς καὶ ἀκόρεστοι καὶ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες.

Ἡ ἔρευνα θὰ συνεχισθῇ εὐθύς ὡς παραληφθῶσι τὰ εἰς τὴν ἀλλοδαπὴν παραγωγελθέντα εἰδικὰ πορώδη κυλινδρικά δοχεῖα*.

SUMMARY

At the beginning of this paper the Fischer Tropsch process is briefly described, which comprises the synthesis of liquid and solid aliphatic hydrocarbons from mixtures of carbon monoxide and hydrogen, in the presence of catalysts.

The object of the present work was the reduction of carbon monoxide by hydrogen, at atmospheric pressure and relatively low temperature, under the action of mechanical catalyst, by passing a suitable mixture of CO and H, through a porous medium when due to the division of the gases in very minute bubbles, they become more chemically active.

According to the existing theory, the behavior of nascent hydrogen is due to the fact, that at the moment of production, the gas will be in the form of very minute bubbles, the internal pressure of which will be very great on account of their small size.

In our experiments, as porous medium, various porous cylindrical vessels, were used, and chiefly the porous vessels of the Leclanche elements.

However, later on, and for reasons which will be mentioned furtheron, we have prepared small porous disks from clay, which were fixed on a new specially made apparatus.

The clay used, is plastic clay, and is of the following composition:

* Ἡ ἀνωτέρω ἐργασία ἐξετελέσθη εἰς τὸ Ἐργαστήριον Ἀναλυτικῆς Χημείας τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

SiO ₂	75.64 %
Al ₂ O ₃	14.15 %
Fe ₂ O ₃	0.17 %
K ₂ O	3.50 %
Na ₂ O	0.91 %
Water Chem. comb.	5.63 %

Description of the method and the apparatus:

The synthesis gas used contained hydrogen and carbon monoxide in the proportions 2:1, and was kept in the gas holder A, of a capacity of about 14 Li: after passing through a drying tower B the manometer Γ, and the preheater P, enter the apparatus Δα.

In this apparatus, during the passing of the synthesis gas, through the porous vessel fixed therein, reduction of a part of the CO by the H is effected, and the reduction products together with the remaining synthesis gas, are passed to the condenser E through the tube Σ.

The temperature of the condenser E is 0°, and the condensed products are collected in the small distillation flask Z.

The non condensed gases are subsequently passed through another condenser H, of temperature about -15° and from there again the non condensed gases after passing through the U tube Y containing CaCl₂ are collected in the gas-holder, Θ.

Apparatus Δα, is an iron cylindrical vessel, heated by the electric furnace β.

The synthesis gas enters through the tube γ into the porous vessel δ and through the tube ε is passed to the condenser E.

The temperature of the apparatus was registered by means of the thermocouple T.

As previously mentioned several experiments were carried out with this apparatus, in order to find out the more favorable conditions for the hydrogenation, re the temperature the composition of the synthesis gas, velocity of the gas etc.

The heating of the apparatus was effected from the porous vessel part, and therefore it was possible that a part of the through the influence of the said porous vessel synthetised products could be again cracked, by the contact with the hot walls of the apparatus, immediately after leaving the porous medium. In this case, the cylindrical porous vessel of electric elements were used.

For this reason we made another apparatus in which the porous medium had not a cylindrical shape but, as has been previously mentioned, it was a simple flat porous clay disk, baked up to 1000°.

It was impossible for us to construct a porous medium, of a more

suitable shape, having a greater surface, due to the lack of the necessary means¹.

The new apparatus Λ consisted of an iron cylindrical vessel α , to the open top part of which is fixed airtight the porous disk β . Above this, as the Fig. 1, shows, is bolted the iron cover γ having the outlet tube δ . The synthesis gas enters through the tube ϵ , and the temperature is registered by the thermometer T.

With this arrangement, the gases leaving the porous disk, are immediately found in a space (the cover γ) of a much lower temperature than that of the α , thus avoiding any potential cracking of the just synthesised products.

The contraction in gas volume, after the first passage, at the temperature of 235°, under practically atmospheric pressure, and with a gas velocity, of about four hours, for 12.250 Li, of synthesis gas, which were becoming 7.000 Li, was about 43%.

The synthesis gas consisted of two parts of hydrogen and one part of carbon monoxide. Hydrogen was produced by the action of sulphuric acid on zinc, and carbon monoxide, by dropping formic acid on hot conc. sulphuric acid.

Both gases were washed before preparing the synthesis gas.

The synthesis gas was passed through the apparatus once or twice, according to the scope of the experiment carried out.

The favorable temperature for reducing CO by H, under the above described conditions was found to be, about 235°.

At this temperature the liquid products obtained are chiefly water containing in solution aldehydes, alcohols and acetylene.

All above mentioned compounds were identified by their characteristic reactions.

On the surface of the above mentioned liquid products collected in the small distillation flask, are overfloating oily products in very small quantities recognized from the strong fluorescence of the surface, and the strong petroleum odour of the liquid.

After passing about 100 Li of the synthesis gas the condenser E, and the contents of the flask Z were thoroughly washed and extracted with chemically pure ether. After the elimination of the ether, a very thick, nearly solid product was left, with crystalline formations.

From this, paraffin wax was separated, having melting point 55°, and the remaining oily product had all the characteristic properties, of a thick lubricating oil grade.

As regards the mechanism of the reaction, under the conditions of the

¹ Suitable porous vessels have been ordered abroad.

experiments ordinary pressure, fairly low temperature and the use of a porous medium, for the reduction of CO by H, Ipatieff's theory is the most acceptable. He says «it can be supposed that the first product of the action of H on CO is formaldehyde, which very easily undergoes aldol condensation, the product of which are later hydrogenated into alcohols and from these, either paraffins or olefins are formed».

The above theory is supported by the presence in the liquid products, of aldehydes, alcohols and hydrocarbons.

In the case of catalytic hydrogenation, the mechanism of the reaction is based on the formation of intermediate metallic carbides.

It was observed that the velocity of the synthesis gas through the apparatus has great influence and it was found that for a porous disk having a volume of 70 c.c. the best gas velocity, is 3 Li per hour.

Summary. — By the above process, reduction of CO by H is effected, at ordinary pressure and fairly low temperature under the action of mechanical catalyst.

The products consist mainly of water, aldehydes, alcohols and hydrocarbons.

The research will be continued as soon as the suitable vessels on order are received.
