

KATALYZÁTORY PRE VINYLCHLORID (II)
ZVÝŠENIE AKTIVITY SUBLIMÁTOVÉHO KATALYZÁTORA
PRÍDAVKOM ANORGANICKÝCH KYSELÍN.
VPLYV NOSIČA KATALYTICKEJ SOLI NA AKTIVITU A SELEKTIVITU
KATALYZÁTORA

J. JANDA, A. VANKO

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Syntézu vinylchloridu z acetylénu a chlorovodíka v prítomnosti tuhého katalyzátora prvý uskutočnil F. Klatte [1]. Ako katalyzátor použil najmä chloridy niektorých ťažkých kovov, medziiným aj chlorid ortuťnatý, ktoré naniesol na látky s veľkým špecifickým povrchom. O dvadsať rokov neskôr potvrdili J. van Dalfsen a J. P. Wibaut [2], že pre prvostupňovú adíciu chlorovodíka na acetylén, pri ktorej vzniká vinylchlorid, veľmi selektívnym katalyzátorom je sublimát vylúčený na aktívnom nosiči, zatiaľ čo chloridy iných kovov, predovšetkým chlorid zinočnatý, urýchľujú najmä následnú reakciu, teda tvorbu 1,1-dichlóretánu. Popri vynikajúcej katalytickej účinnosti sublimátu ukázali sa však neskôr i jeho určité nedostatky, a to najmä v tom, že sublimát sa pri reakčných podmienkach jednak z povrchu nosiča stráca, jednak býva redukovaný až na prakticky neúčinnú kovovú ortuť [3, 4].

Problémy súvisiace so snahou predĺžiť dobu činnosti sublimátového kontaktu boli riešené niekoľkými smermi. Predovšetkým bolo účelom nahradiť aspoň časť ortuťnatej soli inou účinnou soľou, ako je napr. CaCl_2 , BaCl_2 [5, 6, 7], CeCl_3 [8], CuCl_2 [9], prípadne pridať k sublimátu také zlúčeniny, ktoré s ním vytvárajú komplexné soli o nižšom tlaku pár (napr. zmes sublimátu s chloridom draselným alebo sodným [6, 7]. Tak isto bolo navrhnuté fixovať sublimát na nosiči tak, aby sa katalytická soľ namášala na nosič spolu s látkami, ktoré majú lepiace účinky (arabská guma, polyamidy, polykaprolaktám, polymetakrylamid a pod. [10, 11, 12]). Samostatnú skupinu tvoria práce, pri ktorých sa sledovalo zvýšenie aktivity sublimátového katalyzátora prídavkom aktivujúcich látok, čím sa katalyzátor stáva dostatočne účinný už pri nižších reakčných teplotách. Takéto kompozície sa získajú napr. kombináciou sublimátu s chloridom toričitým [13], kyslíčnikom toričitým alebo s kyslíčnikom titaničitým [14], prípadne s ekvimolárnym množstvom metavanadátu amónneho [15]. Podľa našich pozorovaní, výsledky ktorých podrobnejšie rozvedieme v tejto práci, možno aktivitu sublimátového katalyzátora podstatne zvýšiť aj tým, že sa k nemu pridá ekvimolárne množstvo kyseliny fosforečnej, sírovej alebo chloristej [16, 17].

Pokiaľ ide o výber najvhodnejšieho nosiča katalytickej soli, situácia je oniečo jednoduchšia. I keď boli pre tento účel odporúčané prakticky všetky

povrchovo aktívne látky (pemza, koks, silikagél, aktívne a drevné uhlie, kremelina, kysličník hlinitý a i. [3, 4, 12, 18, 19]), v technickej praxi sa ako nosič uplatnilo len aktívne uhlie, a to predovšetkým také, ktoré neobsahuje voľné alkálie. Preto pri štúdiu základných charakteristík ortuťnatých katalyzátorov zamerali sme sa výlučne na také katalyzátory, ktoré sa pripravujú s aktívnym uhlím ako nosičom.

Vplyv modifikácie katalytickej soli a druhu aktívneho uhlia na konečné vlastnosti katalyzátora sa môže prejavovať nielen v jeho aktivite, ale aj v selektívnom výbere katalyzátora a jeho životnosti. V tejto práci podávame výsledky meraní vplyvu povahy ortuťnatej soli a niektorých charakteristických druhov aktívneho uhlia na aktivitu a selektivitu katalyzátora.

Experimentálna časť

Pokusná aparatura a použitá technika

Pokusné zariadenie (obr. 1) pozostáva z troch samostatných častí: z nepretržitého vyvíjača chlorovodíka, z reakčného systému spojeného s čistením a sušením surového vinylchloridu a z analytickej kontroly syntézy.

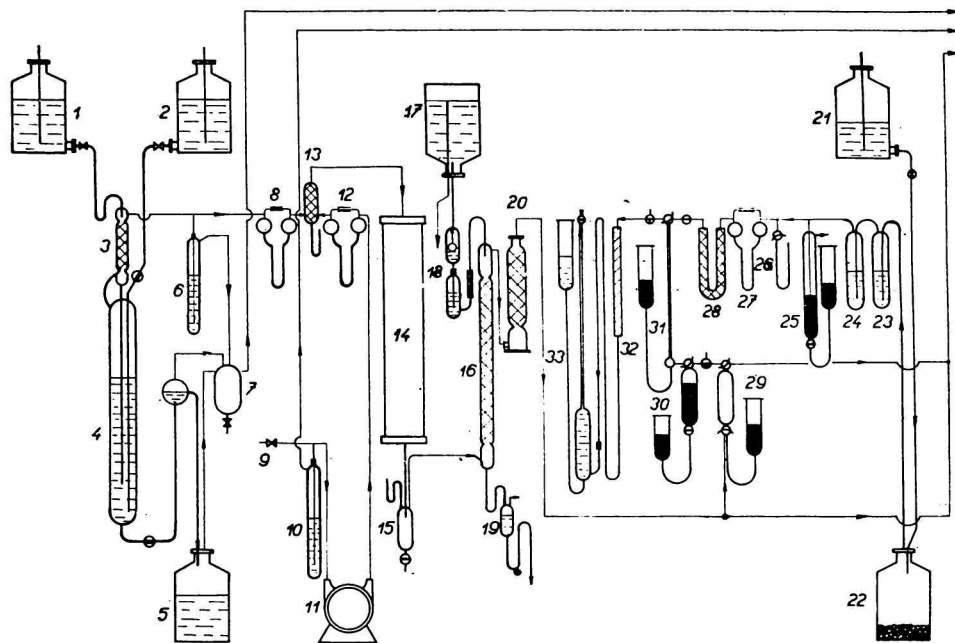
Chlorovodíkový vyvíjač sme detailne opísali v našom samostatnom oznámení [20].

Upravenú a vysušenú zmes chlorovodíka s acetylénom, ktorých množstvá sme merali kapilárnymi prietokomerami, viedli sme do hornej časti reakčnej pece zhotovenej z dvoch centricky uložených železných trubíc (vnútorná o priemere 40 mm, vonkajšia 80 mm; dĺžka 400 mm) spojených prírubami. Na vonkajšej trubici bol navinutý odporový drôt, pomocou ktorého bol vyhrievaný kvapalinový dietylénglykolový kúpeľ uložený v medzi-plášti. Na dierované dno umiestené v strednej trubici asi 5 cm od spodnej príruby sme voľne nasypali 350 ml katalyzátora vysušeného v sušiarňi. Rozloženie reakčnej teploty pozdĺž katalyzátora sme kontrolovali piatimi termočlánkami umiestnenými v strede reakčnej trubice. Termočlánky sme zhotovovali tak, že na vnútornú stenu termočlánkovej trubice o vonkajšom priemere 10 mm alebo na železnú tyč o hrúbke 3,5 mm sme vo vzdialenostiach po 5 cm pritavili izolované konštantánové drôty ($\varnothing$ 0,8 mm), ktoré sme vyviedli zatmeleným otvorom v spodnej príрубе. Kontrolu rozdelenia teploty vo vrstve katalyzátora zaisťoval šesťkrivkový zapisovací potenciometer a reguláciu príkonu elektrického prúdu na temperovanie dietylénglykolového kúpeľa padáčikový regulátor so železokonštantánovým čidlom.

Pred začatím syntézy vyhriali sme najprv reaktor na 120—140 °C a pri tejto teplote dosušili sme katalyzátor v prúde čistého chlorovodíka. Po dosušení katalyzátora začali sme do prúdu chlorovodíka postupne pridávať acetylén, pokiaľ sa vzájomný pomer a prietok obidvoch plynov neupravil na pokusnú hodnotu. Obvykle sme pracovali so zmesou, v ktorej na jeden objem acetylénu pripadalo 1,01—1,02 objemu chlorovodíka. Pri pokusoch uvádzaných v tejto práci dodržiavali sme konštantnú hodnotu objemovej rýchlosti plynnej zmesi, a to 72,0—72,5 l/hod./l katalyzátora.

Z plynnej zmesi odchádzajúcej z reaktora oddelili sme nadbytočný a nezreagovaný chlorovodík najprv vo vodnej a potom v lúhovej práchke a ostatnú zmes obsahujúcu vinylchlorid, acetylén, malé množstvo vedľajších reakčných produktov a inértnych plynov sme vysušili v malých valcovitých nádobách plnených tuhým granulovaným hydroxydom draselným. Takto vysušený surový vinylchlorid sme analyzovali podľa

J. Janáka [21]. Schéma čiastočne upraveného prístroja je uvedená pod č. 21—33 na obr. 1. 3 ml plynnej zmesi sme pretlačili do chromatografickej kolónky (sklenú rúrku o vnútornom priemere 5,1 mm a dĺžke 225 mm sme plnili 4,5 ml silikagélú o veľkosti zrna 0,2—0,25 mm) a jednotlivé zložky sme separovali elúciou kyslíčnikom uhlíčitým pripravovaným rozkladom vápenca koncentrovanou kyselinou solnou. Azotometer sme plnili vodným roztokom hydroxydu draselného o špecifickej váhe 1,447—1,450/20 °C, ku ktorému sme pridali asi 1 g/l tuhého KCl.



Obr. 1. Schéma aparatury pre výskum vinylchloridových katalyzátorov.

1. zásobník na koncentrovanú kyselinu sírovú, 2, 21. zásobník na koncentrovanú kyselinu solnú, 3. vežička pre protiprúdové sušenie HCl, 4. vyvíjač plynného chlorovodíka, 5. odpad vyčerpanej zmesi kyselín, 6, 10, 25. manostat, 7. zberač nadbytočného chlorovodíka, 8, 12, 27. kapilárne prietokomery, 9. privodný ventil čistého acetylénu, 11. plynomer, 13. zmiešavač plynov ($\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_2$), 14. reakčná pec, 15. odlučovač kvapalíných podielov, 16. veža pre vypieranie HCl, 17. zásobník na vypieraciu vodu, resp. zriedený NaOH, 18. dávkovač kvapaliny, 19. zásobník pre práciu kvapaliny, 20, 28. vysušovacie veže plnené tuhým KOH, resp. CaCl_2 , 22. vyvíjač CO_2 plnený kusovým vápencom, 23, 24. bublačky plnené roztokom NaHCO_3 , resp. konc. H_2SO_4 , 26. manometer, 29, 30. vzorkovače pre surový vinylchlorid, 31. odmerná byreta, 32. chromatografická kolóna, 33. azotometer.

Pri štúdiu podmienok tvorby vedľajších reakčných produktov, ktorých bod varu je vyšší ako 20 °C, uskutočnili sme priamo kondenzáciu reakčnej zmesi opúšťajúcej reaktor asi pri -70 °C pomocou roztokov tuhého kyslíčnika uhlíčitého v acetóne. Frakciu vyššie vrúcich podielov sme získali po vyvarení vinylchloridu a iných nižšie vrúcich zložiek.

Suroviny

Acetylén sme pripravovali rozkladom karbidu vápnika, čistili práním asi s 5 % roztokom chlórnanu sodného, 10 % hydroxydom draselným a kyselinou sírovou a sušili vymrazovaním. Takto upravený plyn obsahoval priemerne 0,26 % H_2 , 1,0—2,5 % CO_2 + + vzduch a asi 5 mg H_2O/l .

Chlorovodík sme získavali z technickej kyseliny soľnej obsahujúcej priemerne 0,01 % voľného chlóru a z technickej kyseliny sírovej, takže okrem nepatrného množstva vody (do 5 mg/l) obsahoval ešte najviac 0,05 % váhových voľného chlóru.

Katalyzátory sme pripravovali impregnáciou aktívneho uhlia vodnými roztokmi sublimátu (na 1 liter uhlia 250—280 ml vody) pri 70 °C. Pri príprave modifikovaných katalyzátorov sme sublimátový katalyzátor dodatočne napojili ekvimolárnym množstvom príslušnej kyseliny, prípadne sme ho impregnovali v jednom stupni. Koncentrácia katalyzátorov odpovedala množstvu 36,8 g $HgCl_2/l$ uhlia. Katalyzátory sme 24—36 hodín sušili pri 105 °C.

Chemikálie používané na prípravu katalyzátorov boli chemicky čisté. Špecifikácia jednotlivých druhov aktívneho uhlia používaných na prípravu katalyzátorov je uvedená v tab. 1.

Tabuľka 1
Špecifikácia skúšaných druhov aktívneho uhlia

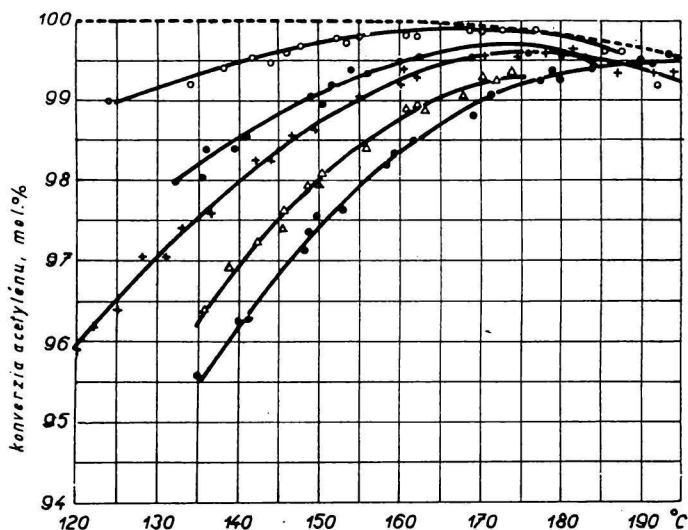
Druh uhlia	Rozmery $\varnothing \times$ dĺžka m/m	Špec. povrch (BET) m^2/g	Chemické zloženie, váh. %		
			celkový popol	železo	zinok
Supersorbon HR	4 × 3—6	1020	4,65	1,32	0,39
Supersorbon BCN/CP	4 × 3—7	—	—	—	—
Sorbonorit IV	3,5 × 5	1028	6,38	0,18	0,006
Bensorbon S	4 × 4—11	1110	5,52	stopy	—
Alkalické uhlie	2 × 2—4	—	—	—	—

Výsledky a diskusia*1. Aktivita katalyzátorov*

Vplyv prídavku ekvimolárneho množstva kyseliny fosforečnej, sírovej a chloristej k sublimátu na jeho aktivitu vidieť na obr. 2. Všetky katalyzátory boli pripravené s aktívnym uhlím Supersorbon HR. Ako vidieť z priebehu kriviek, aktivita modifikovaných katalyzátorov je vyššia než aktivita rovnako koncentrovaného sublimátového katalyzátora. Najúčinnější je katalyzátor modifikovaný kyselinou chloristou, oniečo menej aktívny je katalyzátor modifikovaný kyselinou sírovou a posledný v poradí je katalyzátor fosfátový. Pretože v tom istom poradí stúpa i polarita kyseliny pridávanej k sublimátu, predpokladáme, že aktivitu takto modifikovaných katalyzátorov možno

považovať za funkciu polarity katalytickej substancie, na stavbe ktorej sa anorganická kyselina zúčastňuje.

So stúpajúcim množstvom katalytickej soli, ktorá je vylúčená na nosiči, aktivita katalyzátorov najprv stúpa a po prekročení určitej medze koncentrá-



Obr. 2. Konverzia acetylénu na vinylchlorid na sublimátovom katalyzátore a na katalyzátoroch modifikovaných anorganickými kyselinami.
----- teoretická konverzia

Katalyzátory:

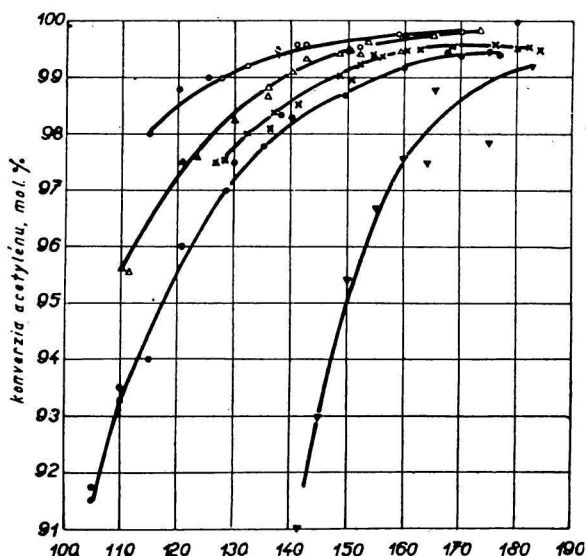
- sublimátový pripravený z vodného roztoku
- △ sublimátový pripravený z roztoku 1 N-HCl
- + fosfátový
- ⊕ síranový
- chloristanový

cie nepatrne klesá. Ak oblasť koncentrácie, pri ktorej sa za inak rovnakých reakčných podmienok dosahuje najvyššia konverzia, označíme ako optimálnu koncentráciu katalyzátora, jej medze pre merané katalyzátory sú tieto:

Tabuľka 2

Katalyzátor	Koncentrácia soli g HgCl_2 /l aktívneho uhlia
sublimátový	45,0—50,0
fosfátový	27,0—30,0
síranový	25,0—28,0
chloristanový	24,0—26,0

Na obr. 3 je zachytená zmena konverzie acetylénu na vinylchlorid s teplotou na katalyzátoroch, ktoré boli pripravené impregnáciou jednotlivých



Obr. 3. Vplyv nosiča na aktivitu síranového katalyzátora.

Aktívne uhlie:

- Bensorbon S
- △ Sorbonorit IV
- × Supersorbon HR
- Supersorbon BCN/CP
- ▼ Alkalické uhlie

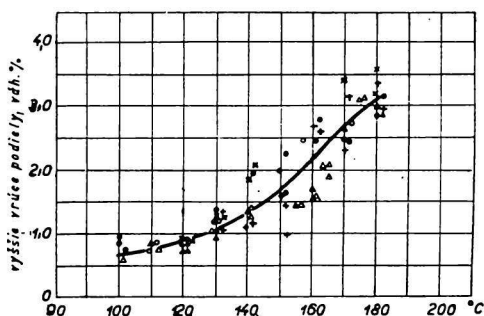
druhov aktívneho uhlia vodným roztokom sublimátu a ekvimolárneho množstva kyseliny sírovej. Z priebehu kriviek vidieť, že konečná aktivita katalyzátora závisí do značnej miery aj od druhu aktívneho uhlia použitého na jeho prípravu. Katalyzátor pripravený so zahraničným druhom aktívneho uhlia Sorbonorit IV, ako aj katalyzátor pripravený s domácim uhlím Bensorbon S je aktívnejší než katalyzátor pripravený s uhlím Supersorbon HR. Nižšou aktivitou sa vyznačuje katalyzátor s uhlím Supersorbon BCN/CP a predovšetkým katalyzátor, ktorý bol pripravený s alkalickým druhom aktívneho uhlia používaným ako náplň do plynových masiek.

2. Selektivita katalyzátorov

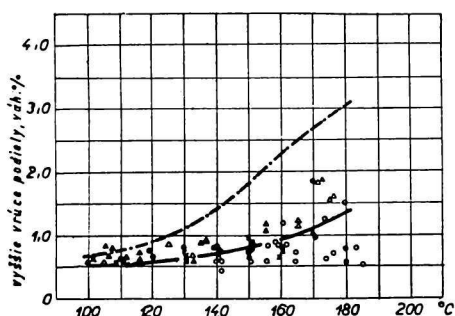
Pod selektivitou katalyzátora sa rozumie jeho schopnosť, do akej miery urýchľuje priebeh hlavnej reakcie a zároveň potlačuje priebeh nežiadúcich vedľajších reakcií. Pri syntéze vinylchloridu z acetylénu a chlorovodíka

ako vedľajší produkt vzniká okrem 1,1-dichlóretánu ešte acetaldehyd, *trans*-dichlóretylén, *cis*-dichlóretylén, 1,1,2-trichlóretán, *sym*-tetrachlóretán a acetylénové polyméry spolu s nepatrným množstvom iných chlórovaných uhľovodíkov. Podrobnosti, ktoré podmieňujú tvorbu jednotlivých zlúčenín, rozvedieme v ďalšej práci. Tu len poukážeme na to, že vo frakciách, ktoré sme získali po vyvarení surového kondenzátu syntetizovaného na rozličných ortuťnatých katalyzátoroch a ktorých bod varu bol vyšší ako 18—20 °C, bol prítomný prevažne 1,1-dichlóretán (68—83 %). Takúto zmes sme pre zjednodušenie výpočtu považovali za čistý dichlóretán a označili sme ju ako „vyššie vrúce podiely“.

Výsledky meraní vplyvu povahy ortuťnatej soli a druhu nosiča (Supersorbon HR, Sorbonorit IV a Bensorbon S) na selektivitu katalyzátora sú uvedené na obr. 4—6. Na obr. 4 porovnávame vplyv samotného, ako aj



Obr. 4.



Obr. 5.

Obr. 4. Tvorba vyššie vrúcich podielov na rozličných ortuťnatých katalyzátoroch pripravených s aktívnym uhlím Supersorbon HR.

- sublimátový katalyzátor
- Katalyzátory modifikované:
- kyselinou sírovou
- △ kyselinou chloristou
- × kyselinou fosforečnou

- + síranový katalyzátor o polovičnej koncentrácii Hg^{2+}

Obr. 5. Porovnanie tvorby vyššie vrúcich podielov na katalyzátoroch pripravených s aktívnym uhlím Supersorbon HR a Sorbonorit IV.

— — — — — aktívne uhlie Supersorbon HR (podľa obr. 4)

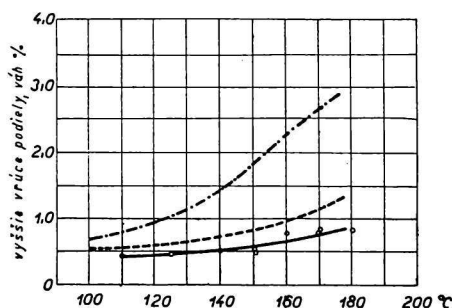
Katalyzátory s aktívnym uhlím Sorbonorit IV:

- sublimátový
- fosfátový

- × síranový
- △ chloristanový

anorganickými kyselinami modifikovaného sublimátu, ktoré boli nanesené na aktívne uhlie Supersorbon HR, na tvorbu vedľajších produktov. Ak odhliadneme od rozptylu experimentálnych bodov, ukazuje sa, že selektivita

katalyzátora nezávisí od povahy ortuťnatej soli, pretože tvorba vedľajších produktov je vo všetkých prípadoch prakticky rovnaká. Porovnaním kriviek na ďalších obrazoch však vidieť, že selektívny účinok katalyzátora závisí vo veľkej miere od druhu aktívneho uhlia použitého ako nosič na prípravu katalyzátora. Najviac vedľajších produktov vzniká na katalyzátore pripravenom s aktívnym uhlím Supersorbon HR a najmenej na katalyzátore s aktívnym uhlím Bensorbon S.



Obr. 6. Tvorba vyššie vrúcich podielov na sublimátovom katalyzátore s aktívnym uhlím Bensorbon S.

- · — · — aktívne uhlie Supersorbon HR (podľa obr. 4)
 - - - - - aktívne uhlie Sorbonorit IV (podľa obr. 5)
 ————— aktívne uhlie Bensorbon S

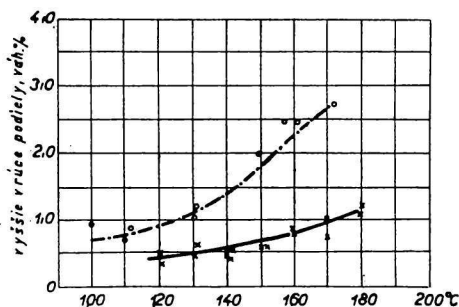
Bližším štúdiom tejto otázky sa ukázalo, že rozhodujúci vplyv na tvorbu vyššie vrúcich podielov má chemické zloženie aktívneho uhlia. Tento záver neplynie len z porovnania chemického zloženia uvedených druhov aktívneho uhlia, ale bol dokázaný aj meraniami na sublimátových katalyzátoroch pri-

Tabuľka 3

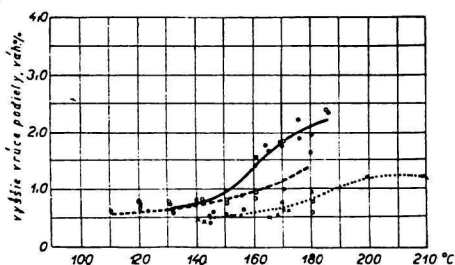
Aktívne uhlie	Chemické zloženie, váh. %		
	celkový popol	železo	zinok
Supersorbon HR			
pôvodné	4,65	1,32	0,39
čistené	3,05	0,17	—
Sorbonorit IV			
pôvodné	6,36	0,18	0,06
čistené	3,09	0,10	—
impregnované (g/l uhlia)		5,5 (FeCl ₃)	2,95 (ZnCl ₂)

pravených s aktívnym uhlím vopred chemicky upraveným. Za tým účelom sme v prvom prípade extrahovali Supersorbon HR niekoľko hodín s kyselinou soľnou, kým v druhom prípade sme aktívne uhlie Sorbonorit IV napojili chloridom železitým a zinočnatým, takže obsah železa a zinku v takto upravených druhoch uhlia bol tento (tab. 3):

Po impregnácii takto upravených nosičov roztokom sublimátu vykonali sme pokusy so syntézou. Experimentálne výsledky závislosti množstva vznikajúcich vyššie vrúcich podielov od reakčnej teploty na upravených katalyzátoroch zachycuje obr. 7 a 8.



Obr. 7.



Obr. 8.

Obr. 7. Tvorba vyššie vrúcich podielov na sublimátovom katalyzátore pripravenom s čisteným uhlím Supersorbon HR.

— — — — — pôvodné uhlie
— — — — — čistené uhlie

Obr. 8. Tvorba vyššie vrúcich podielov na sublimátovom katalyzátore pripravenom s pôvodným, čisteným a dodatočne chemicky upraveným uhlím Sorbonorit IV.

— — — — — pôvodné uhlie
..... čistené uhlie
————— dodatočne upravené uhlie

Ďakujeme vedeniu VÚAcCH v Novákoch a vedeniu technického odboru IV. HS MCHP za ochotu, ktorú prejavili pri povolení zverejniť tieto výsledky. J. Dykyjovi z VÚAcCH vyslovujeme úprimnú vďaku za námet vykonať pokusy s extrahovaným aktívnym uhlím.

Súhrn

Po pridaní ekvimolárnych množstiev kyseliny fosforečnej, sírovej a chlóristej k sublimátu vylúčenému na aktívnom uhlí zvýši sa aktivita sublimátového katalyzátora používaného pri syntéze vinylchloridu z acetylénu a chlórovodíka. Zvýšenie aktivity katalyzátora súvisí s polaritou kyseliny, pretože aktivita stúpa v poradí $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$. Chemická povaha ortutnatej soli nevplyva na selektivitu katalyzátora.

Druh aktívneho uhlia, ktoré sa použije na prípravu ortutnatého katalyzátora, vplýva nielen na jeho aktivitu, ale mení aj jeho selektívny účinok. O selektivite katalyzátora rozhoduje výlučne chemické zloženie aktívneho uhlia, predovšetkým obsah železa a zinku. Čím väčší je obsah týchto kovov v aktívnom uhlí, tým vyššia je tvorba vedľajších vyššie vrúcich produktov.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА (II) ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ РТУТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОТ ДОБАВОК АНОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ. ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СОЛИ НА АКТИВНОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА

Я. ЯНДА, А. ВАНКО

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

В работе исследовались влияния носителя и каталитических солей на активность и избирательность катализатора. Установлено, что:

1. После прибавления эквимолекулярных количеств кислот ортофосфорной, серной и хлорной к сулеме, осажденной на активированном угле, повышается активность ртутного катализатора, использованного для синтеза хлористого винила из ацетилена и хлористого водорода. Повышение активности катализатора обуславливается полярностью кислоты, так как активность возрастает по следующему ряду: $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$. Химическая природа ртутной соли не влияет на избирательность катализатора.

2. Тип активированного угля, который используется для приготовления ртутного катализатора, влияет не только на его активность, но также меняет его избирательный эффект. Избирательность катализатора определяется только химическим составом активированного угля, в первую очередь содержанием железа и цинка. Чем больше содержание этих металлов в активированном угле, тем больше образование побочных высококипящих продуктов.

Поступило в редакцию 10. 5. 1956 г.

KATALYSATOREN FÜR VINYLCHLORID (II) ERHÖHUNG DER AKTIVITÄT DES SUBLIMATSKATALYSATORS DURCH ZUGABEN ANORGANISCHER SÄUREN. EINFLUSS DES TRÄGERS DES KATALYTISCHEN SALZES AUF DIE AKTIVITÄT UND SELEKTIVITÄT DES KATALYSATORS

J. JANDA, A. VANKO

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des Trägers der katalytischen Salze auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators untersucht. Es wurde dabei folgendes festgestellt:

Nach Zugabe äquimolarer Mengen Phosphorsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure zu dem auf Aktivkohle abgeschiedenen Sublimat wird die Aktivität des Sublimatkatalysators, welcher bei der Synthese von Vinylchlorid aus Acetylen und Chlorwasserstoff verwendet wird, erhöht. Diese Aktivitätserhöhung hängt mit der Polarität der Säure

zusammen, da die Aktivität in der Reihenfolge $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$ ansteigt. Der chemische Charakter des Quecksilbersalzes beeinflusst nicht die Selektivität des Katalysators.

Die Art der Aktivkohle, welche für die Zubereitung des Quecksilberkatalysators verwendet wird, beeinflusst nicht nur dessen Aktivität, sondern ändert auch dessen selektive Wirkung. Über die Selektivität des Katalysators entscheidet ausschliesslich die chemische Zusammensetzung der Aktivkohle, vor allem der Eisen- und Zinkgehalt. Je höher der Gehalt an diesen Metallen in der aktiven Kohle ist, umso mehr tritt eine Bildung höhersiedender Nebenprodukte auf.

In die Redaktion eingelangt den 10. 5. 1956

LITERATÚRA

1. Klatte F., Nem. patent 278 249 (1912); C. A. 9, 1096 (1915). — 2. Wibaut J. P., van Dalfsen J., Rec. Trav. chim. 51, 636 (1932); Chem. Zbl. 1932, II, 2443. — 3. Fiertz—David H. E., Zollinger H., Helv. chim. Acta 28, 1125 (1945). — 4. Mizutani K., Yamashita K., R. G. Chem. Ind. Inst. Tokyo 45, 41 (1950); C. A. 46, 2332 (1952). — 5. Resen F. L., Oil Gas J. 51, 62, 64, 82 (1952). — 6. Consortium Elektrochem. Ind., Nem. patent 339 093 (1928), Rak. patent 132 706 (1932). — 7. Wacker A., Nem. patent 826 392 (1939). — 8. Boyd T., USA patent 2 446 124 (1948); C. A. 43, 2629 (1949). — 9. Gevaert Photo-Production, N. V., Angl. patent 643 743 (1950); C. A. 45, 3967 (1951). — 10. Gevaert Photo-Production, N. V., Angl. patent 655 424 (1951); C. A. 46, 8143 (1952).

11. Schouteden F. L., Tritsmans R. G., USA patent 2 556 146 (1951); C. A. 46, 2562 (1952). — 12. Barton D. H. R., Mugdan M., J. soc. Chem. Ind. 69, 75 (1950). — 13. Miller H. S., USA patent 2 448 110 (1948); C. A. 43, 1433 (1949). — 14. Union chim. belge, Angl. patent 652 740 (1951); C. A. 46, 1579 (1952). — 15. Société Anonyme des Manufactures Glaces, Fr. patent 977 966 (1951); C. A. 48, 1406 (1954). — 16. Janda J., Beracko P., Čs. patent 84 251 (1951). — 17. Janda J., Vanko A., Čs. patent 84 152 (1953). — 18. Lynn R. E., Kobe K. A., Ind. Eng. Chem. 46, 633 (1954). — 19. Solvay & Cie., Angl. patent 611 915 (1948); C. A. 43, 3437 (1949). — 20. Janda J., Vanko A., Chem. Prům. 4 (29), 429 (1954). — 21. Janák J., Chem. Listy 47, 817 (1953).

Došlo do redakcie 10. 5. 1956