

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΑΝΘΡΑΚΟΣ, ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ, ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΥΔΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑΙ ΑΥΤΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ

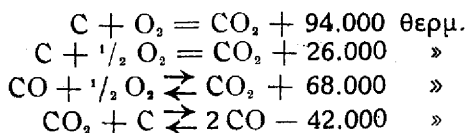
Υπό Δρος ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑ, Χημικού.

Αι αντιδράσεις μεταξύ άνθρακος, υδρογόνου, οξυγόνου και ύδατος, καθώς και αι συνθέσεις εκ CO και υδρογόνου είναι όλαι αντιδράσεις με άπειρους τεχνικές εφαρμογές και με συνεχώς αύξανόμενον ενδιαφέρον, περιλαμβάνουν δὲ τὴν καθυσιν τῶν διαφόρων ἀνθράκων και τῶν υδρογονανθράκων, τὴν παραγωγὴν τοῦ πτωχοῦ ἀερίου, τοῦ ὑδραερίου, τῶν διαφόρων μικτῶν ἀερίων, τὴν παραγωγὴν H₂ ἐξ H₂O ἢ ἐκ διασπάσεως υδρογονανθράκων και, τέλος, τὰς νεωτέρας συνθετικὰς μεθόδους παρασκευῆς υδρογονανθράκων και μεθανόλης.

Ἡ κυριωτέρα πρώτη ὕλη διὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς εἶναι ὁ ἀνθραξ ὑπὸ τὰς διαφόρους μορφὰς γαιανθράκων, τὸ κῶκ και οἱ φυσικοὶ υδρογονάνθρακες. Κατὰ πόσον ὑφίσταται ἀνθραξ στοιχειακός, ὑπὸ τὴν ἀμορφον μορφήν εἰς τοὺς διαφόρους ἀνθρακας, δὲν εἶναι ἐξηκριβωμένον, εἶναι δὲ μὲν βέβαιον ὅτι οἱ διάφοροι γαιανθρακες και ὁ καθαρώτερος ξυλάνθραξ και τὸ σκληρότερον κῶκ και ἡ αἰθάλη, περιέχουν πάντοτε ἕνα ποσοστὸν υδρογόνου και ὀξυγόνου, εἶναι δηλαδὴ και αὐτὰ μεγαλομοριακαὶ ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακος με ὀλίγον υδρογόνον και ὀξυγόνον. Εἰς τὰ πλεῖστα εἶδη τῶν ἀνωτέρω ἀνθράκων ἐξηκριβώθη ἡ ὕπαρξις τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τοῦ γραφίτου.

Καύσις ἀνθρακος, υδρογόνου και καυσίμων.

Κατὰ τὴν καθυσιν τοῦ ἀνθρακος εἶναι δυνατὰι αἱ κάτωθι ἀντιδράσεις:

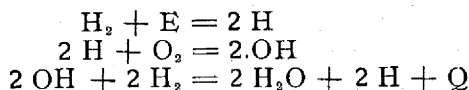


Ποῖα ἐκ τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν λαμβάνει χώραν κατὰ προτίμησιν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς συνθήκας τῆς ἐργασίας. Εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ CO₂ εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας διασπᾶται εἰς CO και O₂. Εἰς 1500° ἡ διάσπασις φθάνει μόνον μέχρις 1 %, ἐνῶ εἰς 2500° ἡ διάσπασις φθάνει μέχρι 36 %, ἀνερχομένη ταχύτατα εἰς

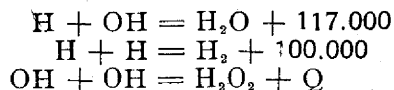
ὑψηλότερας θερμοκρασίας. Ἡ ἐλάττωσις τῆς πίεσιως ὑποβοηθεῖ αἰσθητῶς τὴν διάσπασιν.

Ἡ καύσις κρυσταλλικοῦ ἀνθρακος εἶναι ἐξαιρετικὰ δύσκολος. Ἡ διάσπασις τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τοῦ γραφίτου και τοῦ ἀδάμαντος ἀπαιτεῖ πολὺ ὑψηλὰς θερμοκρασίας και μεγάλα ποσὰ θερμότητος. Διὰ τὸν γραφίτην ὑπελογίσθη ἡ ἀπαιτουμένη θερμότης ἐξαιρέσεως εἰς 140.000 θερμ. κατὰ γραμμοῦ ατόμου. Ἡ καύσις τοῦ ἀνθρακος ὑποβοηθεῖται διὰ τῆς παρουσίας ὕδατος, ὅποτε προηγεῖται ἡ παραγωγὴ ὑδραερίου κατὰ τὴν ἀντιδρασίον C + H₂O \rightleftharpoons CO + H₂. Ἀκόμη και τὸ CO εἰς ἀπολύτως ξηρὰν κατάστασιν καίεται δυσκολώτατα, ἀλλὰ ἀρκούν ἴχνη H₂ ἢ H₂O διὰ νὰ ἐπιταχυνθῇ ἡ καύσις διὰ τῆς ἐνδιάμεσου ἀντιδράσεως CO + H₂O = CO₂ + H₂.

Ἡ καύσις τοῦ υδρογόνου βαίνουσα κατὰ τὴν ἀντιδρασίον H₂ + 1/2 O₂ = H₂O + 57,800 δὲν εἶναι και αὐτὴ τόσο ἀπλοῦν φαινόμενον. Ὡς φαίνεται, ἡ ἐνέργεια, ἡ προσφερομένη διὰ τὴν ἔναρξιν τῆς καύσεως, προκαλεῖ διάσπασιν τοῦ μορίου τοῦ υδρογόνου εἰς δύο ἄτομα, και ἡ ἀντιδρασίς βαίνει περαιτέρω κατὰ τὰς ἐπομένους ἀντιδράσεις (δπου E = 100.000 cal.), διακλαδιζομένη πρὸς πολλὰς διευθύνσεις και βαίνουσα με ταχύτητα μέχρι 2800 μ. ἀνὰ 1".



Ὁ Haber κατέδειξεν ὅτι ἡ εἰσαγωγὴ ἀτομικοῦ υδρογόνου εἰς κροτοῦν ἀέριον προκαλεῖ τὴν ἀντιδρασίον τούτου, ἀκόμη και ἐν ψυχρῷ. Ἡ πρῶδος τῆς ἀντιδράσεως δύναται νὰ διακοπῇ ἐὰν ἐνωθοῦν τὰ διάφορα ἐνδιάμεσα προϊόντα μεταξύ τῶν κατὰ τὰς κατωτέρω ἀντιδράσεις:



και ληφθῇ μέριμνα διὰ τὴν ἀπαγωγὴν τῆς ἐκλυομένης θερμότητος. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται εἴτε διὰ μεταλλικῶν παρειῶν, εἴτε διὰ ἐντονωτέρας ψύξεως ἐπὶ πάγου, εἴτε και διὰ κονιορτοῦ. Οὕτω κατὰ τὴν καθυσιν υδρογόνου ἔναντι πάγου ἀνευ-

1) Ὁμιλία γενομένη τὴν 6 Μαρτίου 1940 εἰς τὸ μικρὸν ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου.

ρίσκεται υπεροξειδίου του υδρογόνου. Επίσης διά φασματοσκοπικής εξέτασεως της φλογός του υδρογόνου εξηκριβώθη ή εν αυτή παρουσία υδροξυλίων.

Είς ύψηλότερας θερμοκρασίας διασπάται και το ύδωρ πρός υδρογόνον και οξυγόνον. Η διάσπασις αυτή είναι περίπου 4 φορές μικρότερα από την διάσπασιν του CO₂ υπό τας αὐτάς συνθήκας.

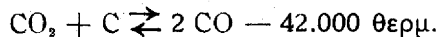
Η θερμοκρασία της φλογός εξαρτάται ως γνωστόν από την θερμότητα της αντιδράσεως και από την ειδικήν θερμότητα των παραγομένων ουσιών. Αι αναφερθείσαι ανωτέρω διασπάσεις των προϊόντων της αντιδράσεως ύδατος και διοξειδίου του άνθρακος αντιδρῶσιν εἰς τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω ή καθυσις υδρογόνου με τὸ θεωρητικὸν ποσὸν τοῦ ἀέρος ὄφειλε νὰ δώσῃ θερμοκρασίαν φλογός 2260° ἐνῶ εἰς τὴν πραγματικότητα δὲν ὑπερβαίνει τοὺς 2170°. Ὅμοιως ή καθυσις τοῦ CO ἀντὶ τῶν 2400° παρέχει μόνον 2050° καὶ ή καθυσις τοῦ μεθανίου ἀντὶ 2060 μόνον 1960°. Αἱ ἀνωτέρω θερμοκρασίαι ὑπόβιβάζονται ἀκόμη περισσότερον ἀπὸ τὴν ἀκτινοβολουμένην θερμότητα καὶ ή πραγματικὴ θερμοκρασία εξαρτάται πολὺ ἀπὸ τὸν ἥωρον τῆς καύσεως, ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐστίας κ.λ.π.

Η καθυσις τῶν διάφόρων ἀνθράκων καὶ υδρογονανθράκων εἶνε ἀκόμη πολυπλοκώτερον φαινόμενον διότι πλὴν τῶν ἀνωτέρω παρεμβαίνουν καὶ ἀντιδράσεις μεταξὺ τῶν προϊόντων τῆς πρώτης καύσεως καὶ δὴ μεταξὺ CO καὶ H₂O. Κατὰ τὴν καθυσιν γαιάνθρακος ἐπὶ ἐσχάρας ἔχομεν ἀνομοιόμορφον κατανομήν τοῦ ἀέρος καὶ εἰς ἄλλα σημεῖα ταύτης θὰ παράγεται CO εἰς ἄλλα CO₂ εἰς ἄλλα συνυπάρχουν ἀέρια τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως κλπ. Διὰ τοῦτο δίδουν τοιοῦτον σχῆμα καὶ τοιαύτην ἔκτασιν εἰς τὸν θάλαμον τῆς καύσεως ὥστε νὰ ἐπιτυγχάνεται ἀνάμειξις τῶν ἀρχικῶν προϊόντων καὶ νὰ ἀποφεύγεται ή ἀπαγωγή πρός τὴν καπνοδόχον ἀκαύστων ἀερίων.

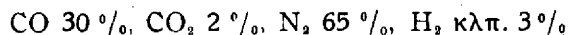
Κατὰ τὴν καθυσιν τῶν υδρογονανθράκων εἰς τοὺς κυλίνδρους τῶν κινητῶν ἔχομεν ἐκρηκτικὸν μίγμα ἀπὸ ἀέρα καὶ ἀπὸ ἀτμοὺς ή ἀπὸ νέφος υδρογονανθράκων, τὸ ὁποῖον ἀναπτόμενον δι' ἠλεκτρικοῦ σπινθήρος ή δι' ἄλλου τρόπου καλεῖται συνήθως με μίαν ταχύτητα 10—20 μ. ἀνὰ 1" κατὰ ἀλυσσώτην ἀντίδρασιν ἀνάλογον πρός τὴν καθυσιν τοῦ υδρογόνου. Συμβαίνει ὁμως πολλὰκις νὰ ἐπιταχυνθῇ ή ταχύτης τῆς καύσεως μέχρις ἐκκρήξεως ὁπότε παρατηροῦμεν ταχύτητας μέχρι 1500 μέτραν κατὰ δευτερόλεπτον. Τὸ φαινόμενον αὐτό, τὸ γνωστὸν ὡς κτύπημα τῶν κινητῶν, προλαμβάνεται εἴτε με ἀρωματικούς υδρογονάνθρακας εἴτε με ὀργανομεταλλικὰς ἐνώσεις εἰς μικρὰς ἀναλογίας. Τὸ φαινόμενον δύναται νὰ συγκριθῇ με τὴν ὁμαλὴν καθυσιν ή με τὴν ἐκκρηξιν τῶν συνήθων ἐκρηκτικῶν ὕλων.

Παραγωγή πτωχοῦ ἀερίου, ὑδραερίου καὶ ἀναλόγων ἀερίων.

Τὸ ἀρχαιότερον γνωστὸν τοιοῦτον ἀέριον εἶναι τὸ πτωχὸν ἀέριον, παραγόμενον, ὡς γνωστὸν, δι' ἀτελοῦς καύσεως τοῦ ἀνθρακος κατὰ τὴν ἐπομένην ἀντίδρασιν, ὀνομαζομένην ἀντίδρασιν ἀεριογόνου:

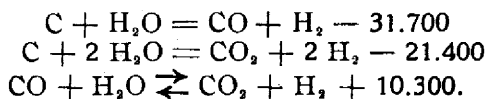


Παρουσία ἀνθρακος τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος διασπάται εἰς ποσοστὸν ἐξαρτώμενον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Η διάσπασις ἀρχίζει εἰς 300° περίπου, εἰς 650° ἔχομεν περίπου ἴσα ποσὰ CO καὶ CO₂. Ἀνω τῶν 1000° ὑπάρχει μόνον CO. Η ἀνωτέρω ἀντίδρασις ἐπιταχύνεται καταλυτικῶς ὑπὸ Ni, Co, Fe, ὁπότε εἶναι καταφανὴς ἀπὸ 200° καὶ ἀνω. Η ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῆς ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας εξαρτάται ἀπὸ τὴν ἐπιφανειακὴν σύστασιν τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀπὸ τὰ συστατικὰ τῆς τέφρας τὰ ὁποῖα φαίνεται ὅτι παίζουν καταλυτικὸν ρόλον. Κατὰ τὴν παραγωγήν τοῦ πτωχοῦ ἀερίου, ή καθυσις ἐκτελεῖται εἰς θερμοκρασίαν 1300—1500° καὶ τὸ παρεχόμενον ἀέριον ἔχει τὴν κῶτωθι σύνθεσιν:



καὶ παρέχει καιόμενον 950 θερμίδας περίπου κατὰ μ³. Τὸ πάχος τοῦ στρώματος τοῦ ἀνθρακος ὄφειλε νὰ μὴ εἶναι μικρότερον τῶν 0.70 μ., συνήθως δὲ κυμαίνεται μεταξὺ 1 καὶ 2 μέτρων, διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ ἐπαφὴ μακρᾶς διάρκειας καὶ νὰ ἀποκατασταθῇ κατὰ τὸ δυνατόν ή ἰσορροπία τῆς ἀντιδράσεως. Ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιεῖται συνήθως κῶκ, παράγονται δὲ περίπου 5 κυβικὰ μέτρα ἀερίου κατὰ χιλιόγραμμον κῶκ.

Ἀκόμη μεγαλειτέραν σημασίαν ἔχει ή παραγωγή τοῦ ὑδραερίου, ἐκτελουμένη διὰ διοχετεύσεως ὑδρατμοῦ ἐπὶ διαπύρου ἀνθρακος κατὰ τὰς κῶτωθι ἀντιδράσεις:



Η τελικὴ σύνθεσις τοῦ ἀερίου εξαρτάται ἀπὸ τὴν ἰσορροπίαν τῆς τελευταίας ἀντιδράσεως, τὴν γνωστὴν ὡς ἀντίδρασιν ὑδραερίου. Εἰς θερμοκρασίαν γύρω τῶν 800° ή ἀντίδρασις βαίνει με τὴν αὐτὴν ταχύτητα καὶ πρός τὰς δύο διευθύνσεις, ἐνῶ εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας βαίνει κατὰ προτίμησιν πρός τὰ ἀριστερά.

Η εὐνοϊκώτερα θερμοκρασία εἶναι μεταξὺ 850 καὶ 1000°. Η θεωρητικὴ σύνθεσις τοῦ ὑδραερίου ὄφειλε νὰ εἶναι 50% CO καὶ 50% H₂, ἀλλὰ εἰς τὴν πραγματικότητα ἔχομεν περίπου 45% CO, 5% CO₂, 50% H₂ καὶ 3—5% N₂ κ.λ.π.

Ένα χιλιόγραμμον κώκ και 1 χιλιόγραμμον υδρατμού δίδουν περίπου 1,5 έως 2 μ³ υδραερίου θερμαντικής ικανότητας 1800 θερμίδων κατά μ³.

Πρός άποφυγήν της διαδοχικής εισαγωγής άερος και υδρατμού και προς αύξησιν της άποδόσεως εις υδραέριον έπενοήθησαν διάφοροι τρόποι έργασίας, συνιστάμενοι είτε εις ίσχυράν υπερθέρμανσιν του υδρατμού, είτε εις σύγχρονον εισαγωγήν μικρού ποσού άερος, είτε εις σύγχρονον εισαγωγήν καθαρού όξυγόνου. Η τελευταία αύτη μέθοδος, έφαρμοζόμενη σήμεραν κατά την παραγωγήν άεριου εκ λιγνιτών, εκτελείται υπό πίεσιν και παρέχει άέριον, τó όποιον διά περαιτέρω καθαρισμόν χρησιμοποιείται εις την παρασκευήν συνθετικών καυσίμων υδρογονάνθρακων. Εις τά άεριογόνα ταύτα έπιτυγχάνεται συνδυασμός της ξηράς άποστάξεως και της παραγωγής υδραερίου, χωρίς νά συλλέγωνται προϊόντα της άποστάξεως, τά όποια αντίθétως υπερθερμαίνονται μέχρι πλήρους πυρολύσεως τούτων προς μεθάνιον και άλλους κατωτέρους άερίους υδρογονάνθρακας.

Η τελευταία έπιτυχία είναι ή άνάκτησις του C από καυσαέρια ή άλλα άερια πλούσια εις CO, διά διοχετεύσεως τούτων μετά άερος ή O₂ επί διαπύρου άνθρακος, όποτε μέρος C καίεται προς CO, τó δε CO, άνάγεται επίσης προς CO χρησιμοποιούμενον περαιτέρω.

Αί κατασκευαστικά λεπτομέρεια των διάφορων άεριογόνων εξαρτώνται από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενην πρώτην ύλην, έδημιουργήθησαν δε άπειράι τύπων διαφερόντων κατά την μορφήν, κατά την έσχάραν κ.λ.π. Αί μονάδες παραγωγής τούτων κυμαίνονται από άεριογόνων παραγόντων όλίγα κυβικά μέτρα μέχρι 40.000 κ. μ. την ώραν. Άξιοσημείωτος είναι ή τάσις προς δύο έντελώς διαφόρους κατευθύνσεις, δηλαδή προς την κατασκευήν άφ' ένός πολυ μικρών φορητών άεριογόνων διά την κίνησιν των αυτοκινήτων και των τεραστίων άεριογόνων, των προσριζομένων διά την παραγωγήν άερίων προς παρασκευήν συνθετικής βενζίνης. Δηλαδή και αί δύο κατευθύνσεις άποβλέπουν εις την έξυπηρέτησιν του ίδιου σκοπού.

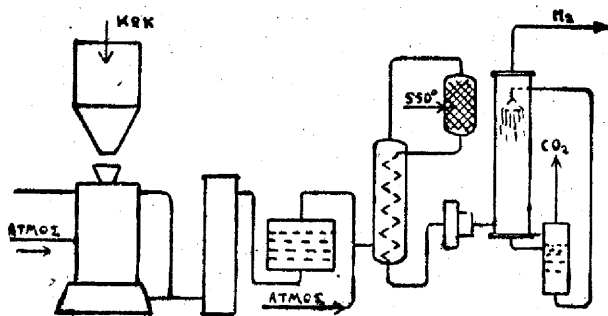
Παραγωγή υδρογόνου.

Τó υδρογόνον είναι σήμεραν έν εκ των χρησιμοποιάτων άερίων διά συνθετικούς σκοπούς.

Κατά την άναφερθείσαν ήδη αντίδρασιν υδραερίου $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, είναι δυνατή ή παραγωγή υδρογόνου διά μεταθέσεως ταύτης προς τά δεξιά. Προς τούτο χρησιμοποιείται ποσότης υδρατμού δεκαπλάσια περίπου του θεωρητικού, προθέρμανσις του μίγματος αυτού εις 450° περίπου και διοχέτευσις αυτού επί καταλυτικής μάζης υπό άτμοσφαιρικήν πίεσιν. Ός καταλληλότερος καταλύτης χρησιμοποιείται σήμεραν όξειδιον σιδήρου. Η έκλυόμενη θερμότης

της αντίδράσεως άναβιβάζει την θερμοκρασίαν εις 550°, ένθα ή αντίδρασις εκτελείται με την καλλιτέραν άπόδοσιν. Εις χαμηλότεραν θερμοκρασίαν γίνεται ή αντίδρασις $2 CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ και ó αποβαλλόμενος άνθραξ καλύπτει την επιφάνειαν του καταλύτου και καθιστά τούτον άδρανή. Τó έξερχόμενον άέριον περιέχει κανονικώς περί τó 1,5 % CO. Έσχατως χρησιμοποιείται διά τόν αυτόν σκοπόν εις νέος καταλύτης, γνωστός υπό τά στοιχεία M. M. C., ó όποιος έχει τó πλεονέκτημα νά έργάζεται εις 350° υπό πίεσιν 10—20 άτμοσφαιρών.

Τó περιεχόμενον εις τά παραγόμενα άερια CO₂ απομακρύνεται συνήθως διά πλύσεως τούτων δι' ύδατος ψυχρού υπό πίεσιν 30 άτμοσφαιρών. Τελευταίως χρησιμοποιείται εις την Άμερικην διά τόν αυτόν σκοπόν τριαθανολαμίνη N (C₂H₅,OH)₃, εις διάλυσιν 50 % έν ύδατι. Η διάλυσις αύτη άπορροφά 70 όγκους CO₂, άναγεννάται δε δι' άπλης θερμάνσεως εις 100°. Επίσης έχει τó πλεονέκτημα νά διαλύη συγχρόνως και τó υδροθειον. Η παρατιθεμένη ει-

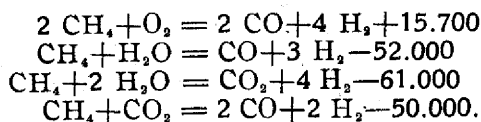


Εικ. 1.

κών παριστά σχηματικώς μίαν έγκατάστασιν παραγωγής υδρογόνου από υδραέριον.

Έφ' όσον παριστάται άνάγκη δύναται νά έπιτευχθή και άπομάκρυνσις των παραμενόντων μικρών ποσοστών CO με άμμωνιακόν διάλυμα χαλκού υπό πίεσιν.

Η παραγωγή υδρογόνου από μεθάνιον ή από άλλους άερίους υδρογονάνθρακας γίνεται δι' άτελους καύσεως τούτων με όξυγόνον ή διά διοχετεύσεως μίγματος τούτων μεθ' υδρατμών εις θερμοκρασίαν περί τούς 900° τή βοηθεία καταλλήλων καταλυτών. Εις την περίπτωσιν αύτην λαμβάνουν χώραν αί κάτωθι αντίδρασεις :



Αί καμπύλαι του λογκ των τριών τελευταίων αντίδράσεων συναντώνται εις τó αυτό σημείον εις θερμοκρασίαν όλιγον άνωτέρα των 800°. Τούτο όφείλεται εις τó ότι τά προϊόντα των αντίδράσεων CO₂, CO, H₂ και H₂O άντιδρουν

μεταξύ των κατά την αντίδρασιν του ύδραερίου, ή όποια, όπως είδομεν προηγουμένως, έχει τό σημείον της Ισορροπίας της όλίγον άνω των 800°.

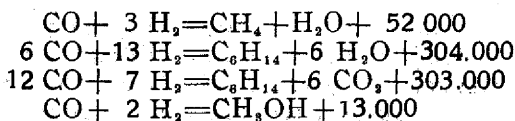
Αί αντίδράσεις αύται είναι όλα ένδοθερμικά, ή θερμική δέ οικονομία έπηρεάζεται άκόμη δυσμενέστερον λόγω της απαιτουμένης μεγάλης περισσειάς ύδρατμοϋ. Διά την έκτέλεσιν αύτων χρησιμοποιούνται πύργοι, φέροντες όπλισμόν εκ πυριμάχου ύλικου, επί του όποιου έχει άποτεθή καταλυτική μάζα εκ νικελίου και άργιλλίου. Η αντίδρασις έκτελείται μεταξύ 900 και 1200° και έφ' όσον, λόγω της άπορροφουμένης θερμότητος, πίπτει ή θερμοκρασία, αναθερμαίνουμεν περιοδικώς διά καύσεως μικρού ποσού άερίου έντός των πύργων. Τό παραγόμενον κατά την αντίδρασιν CO χρησιμοποιείται, ως έξετέθη προηγουμένως, επίσης προς παραγωγήν ύδρογόνου αλλά εις χωριστήν κατεργασίαν εις 450°.

Διά συνδυασμοϋ των άνωτέρω αντιδράσεων εις καταλλήλους καμίνοϋς, είναι δυνατόν να λάβωμεν άπ' εύθείας άπό πτωχά καύσιμα, (λιγνίτας κ.λ.π.) άέρια πλούσια εις ύδρογόνον και εις μονοξειδιον, τά όποια είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθώσιν άμέσως διά συνθετικούς σκοπούς.

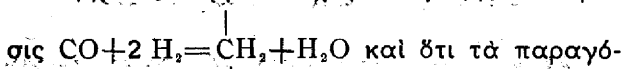
Πρός τόν σκοπόν αυτόν κατασκευάζονται ειδικά άεριογόνα εις τά όποια είναι δυνατή είσαγωγή άέρος ή ύδρατμοϋ ή και ή άναστροφή των παραγομένων άερίων άλλοτε εκ των άνω προς τά κάτω και άλλοτε αντίστρόφως, όποτε τό διάπυρον κώκ παίζει και ρόλον καταλύτου.

Συνθέσεις έξ ύδρογόνου και μονοξειδιου του άνθρακος.

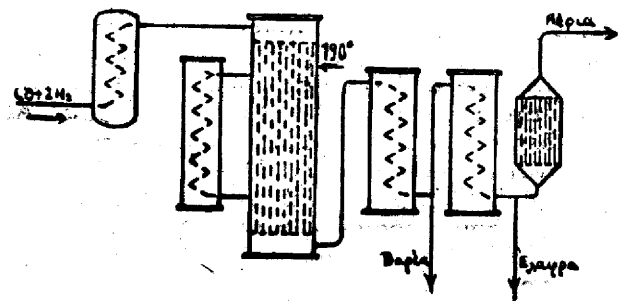
Είναι καταφανές ότι δι' άναστροφής της κατευθύνσεως των προηγουμένων αντιδράσεων δυνάμεθα να παραγάγωμεν ύδρογονάνθρακα άπό H₂ και CO. Επίσης δυνάμεθα να παρασκευάσωμεν και άλκοόλας. Αί αντιπροσωπυτικώτεροι αντιδράσεις δύνανται να θεωρηθούσιν ότι βαίνουν κατά τά άκόλουθα σχήματα.



Αί πρώται προσπάθειαι συνθετικής παραγωγής ύδρογονανθράκων έξ ύδραερίου άναγονται εις τό 1924 όποτε ένεφανίσθη ή μέθοδος Fischer-Tropsch. Δυνάμεθα να φαντασθώμεν ότι άρχικώς λαμβάνει χώραν ή έξής αντίδρα-



μασίας. Η έργασία έκτελείται υπό άτμοσφαιρικήν πίεσιν εις θερμοκρασίαν 190° περίπου και με καταλύτας έχοντας ως βάση τό νικέλιον και τό κοβάλτιον επί διαφόρων φορέων. Ο καταλύτης θερμαίνεται άρχικώς διά κυκλοφορίας θερμού έλαιου γύρω άπό τούς σωλήνας τούς περιέχοντας τουτον. Όταν άρχίση ή αντίδρασις τότε ή εκλυομένη θερμότης τεινει να άναβιβάση την θερμοκρασίαν και ή κυκλοφορία του έλαιου συνεχίζεται όχι πλέον διά να θερμάνη αλλά διά να ψύξη τόν καταλύτην. Λόγω της χαμηλής πιέσεως ή παροχή των έγκαταστάσεων αυτών είναι πολύ μικρά, περίπου 120 γραμμάρια ύγρων ύδρογονανθράκων κατά κυβικόν μέτρον καταλυτικής μάζης και ώραν, αλλά αντίθετως ή άπόδοσις εις έλαφρούς ύδρογονάνθρακας είναι πολύ Ικανοποιητική διότι έπιτυγχάνεται άπόδοσις 80% εις ύδρογονάνθρακα με σημείον βρασμοϋ κάτω των 200°. Διά μεταβολής των αναλογιών των αντιδρώντων άερίων και διά διαφόρων καταλυτών έπιτυγχάνονται και διάφορα προϊόντα. Η τεχνική των καταλυτών είναι πολυπλοκωτάτη και έχει μεγάλην σημασίαν διά την διάρκειαν τούτων και διά την άντοχήν των εις τά διάφορα δηλητήρια. Προς παράτασιν της ζωής αυτών είναι άπόλυτος άνάγκη, να γίνη πλήρης άπομάκρυνσις του θείου. Η παρατιθένη εικών 2 παριστά σχηματικώς μίαν έγκατάστασιν Fischer-Tropsch.



Εικ. 2.

Οί διάφοροι ύδρογονάνθρακες συμπεριφέρονται διαφορετικά υπό διαφόρους συνθήκας θερμοκρασίας, πιέσεως και καταλύτου. Διά τό είδος των εκάστοτε παραγομένων ύδρογονανθράκων δέν δύναται να γίνη άκριβής πρόβλεψις. Προς διευκόλυνσιν των προβλέψεων αυτών έμελετήθησαν, επί τη βάσει των θερμοδυναμικών δεδομένων, τά σημεία της Ισορροπίας των αντιδράσεων της γεννέσεως εκ των στοιχείων C και H₂ των διαφόρων ύδρογονανθράκων εις διαφόρους θερμοκρασίας. Εις τό έπόμενον σχήμα 3 περιέχονται αί καμπύλαι της τιμής log Kp διά μερικούς συνθεστέρον παραγομένους ύδρογονάνθρακα. Αί τιμαί λογ. Kp ύπελογίσθησαν διά του τύπου

$$\log Kp = \frac{Q}{4,57 \cdot T} - \frac{1}{4,57} \left[S + \sum n C_p (0,0007 \cdot T - 0,20) \right]$$

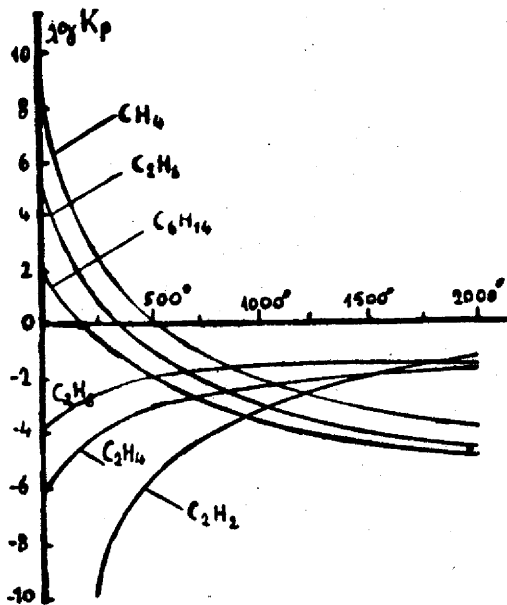
ένθα Q=θερμότης τῆς ἀντιδράσεως, T=ἀπόλυτος θερμοκρασία, S=ἄθροισμα τῶν ἐντροπιῶν τῶν λαμβανόντων μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν ἀερίων, Σπ Cp=ἄθροισμα τῶν μέσων εἰδικῶν θερμοτήτων. Γενικῶς οἱ παραφινικοὶ ὑδρογονάνθρακες γίνονται ἀσταθεστοὶ εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας, ἐνῶ ἀντιθέτως οἱ ἀρωματικοὶ καὶ

Ἐνώσεις C ἀλειφ.—C ἀλειφατικῆ	71.000	»
» C ἀρωμ.—C	80.000	»
» C ἀρωμ.—C ἀρωματικῆ	96.000	»
» H—H	100.000	»
» O—O	162.000	»
» C=O (εἰς τὸ CO ₂)	203.000	»

Ἡ θερμότης διασπάσεως τοῦ δεσμοῦ C—C εἰς τὴν ἀλειφατικὴν σειρὰν ἀνέρχεται εἰς 71.000 θερμίδας, ἐνῶ εἰς τὴν ἀρωματικὴν εἰς 96.000 θερμίδας. Ὅμοιως ἡ θερμότης διασπάσεως τοῦ δεσμοῦ C—H ἀνέρχεται εἰς μὲν τὴν ἀλειφατικὴν σειρὰν εἰς 92.000 εἰς δὲ τὴν ἀρωματικὴν εἰς 101.000 θερμίδας. Ἀποτέλεσμα τούτου εἶνε ὅτι οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες εἶνε σταθερότεροι τῶν ἀλειφατικῶν. Τὸν σχηματισμὸν βενζολίου ἐπακολουθεῖ διὰ περαιτέρω διασπάσεως ὑδρογόνου ἢ συμπύκνωσις περισσοτέρων πυρήνων, ὅποτε σχηματίζονται πολυπυρηνικαὶ ἐνώσεις καὶ διὰ περαιτέρω συμπυκνώσεως τούτων σχηματίζεται τελικῶς γραφίτης.

Ὡς γνωστὸν ἡ ξηρὰ ἀπόσταξις εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας δίδει κατὰ προτίμησιν ἀλειφατικὰς ἐνώσεις ἐνῶ εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας ὑπερτεροῦν αἱ ἀρωματικαὶ ἐνώσεις, αἱ δὲ πολυκυκλικά καρκινογόνοι ἐνώσεις αἱ περιεχόμεναι εἰς τὴν πίσσαν τῶν λιθανθράκων παράγονται εἰς θερμοκρασίαν γύρω τῶν 850°. Εὐρεῖα χρῆσις τῶν φαινομένων αὐτῶν γίνεται κατὰ τὴν πυρόλυσιν τῶν βαρέων συστατικῶν τοῦ πετρελαίου¹⁾.

Ἐάν ἡ ἀντίδρασις τῶν CO καὶ H₂ γίνῃ ὑπὸ



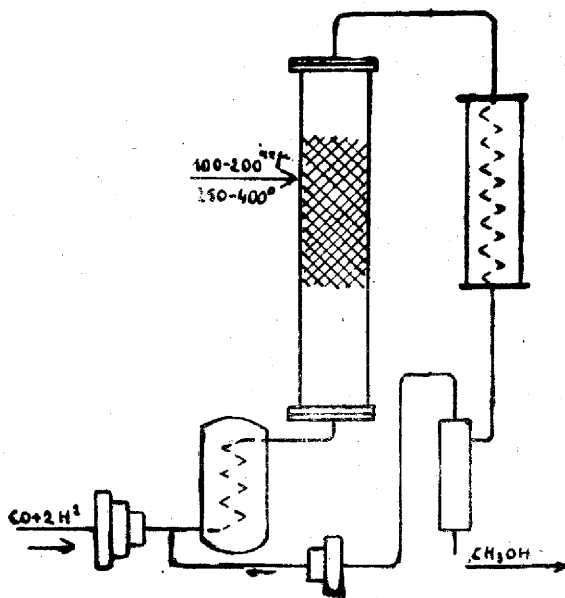
Εἰκ. 3.

οἱ ὀλεφινικοὶ (ἔχοντες ἀρνητικὴν θερμότητα σχηματισμοῦ) εἶνε εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας σταθερότεροι. Π.χ. εἰς θερμοκρασίαν 380° περίπου ἡ καμπύλη τοῦ ἐξανίου συναντᾷ τὴν καμπύλην τοῦ βενζολίου, δηλαδὴ εἰς ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν ἐμφανίζονται τάσεις μετατροπῆς τοῦ πρώτου πρὸς τὸ δεύτερον.

Ἡ θερμότης τῆς ἀντιδράσεως δὲν εἶναι δυνατόν, διὰ πολλὰς ἀντιδράσεις, νὰ μετρηθῇ διὰ τοῦ θερμοιδρομέτρου. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ θερμότης αὕτη ἀπὸ τοὺς ἀριθμοὺς τοῦ κατωτέρω πίνακος μὲ ἀρκετὰ καλὴν προσέγγισιν. Εἰς τὸν πίνακα αὐτὸν περιλαμβάνεται καὶ ἡ θερμότης ἐξαερώσεως τοῦ ἄνθρακος ἢ ὁποῖα καταναλίσκεται πάντοτε δσάκις ὁ ἄνθραξ μεταβάλλεται εἰς ἀέρια προϊόντα.

Π Ι Ν Α Κ Σ

Θερμότης ἐξαερώσεως C		150.000 θερμ.
Ἀλειφατικῆ ἐνώσις	C—H	92.000 »
»	C—O	92.000 »
»	C=O	188.000 »
»	C=C	125.000 »
»	C≡C	166.000 »
Ἀρωματικῆ	C—H	101.000 »
»	C—O	109.000 »



Εἰκ. 4.

ὕψηλὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν τότε ἀντὶ ὑδρογονανθράκων λαμβάνεται μεθανόλη. Αἱ πρῶ-

1) Βλ. Ὁ χημισμὸς καὶ ἡ τεχνικὴ τῆς πυροδιασπάσεως. Ὑπὸ Ν. Μπόμπου. Χημ. Χρον. 5A σελ. 52—59.

ται βιομηχανικαί προσπάθειαι πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτὴν ἀνάγονται εἰς τὸ 1913, σήμερον ὅμως ἡ σύνθεσις αὕτη ἐκτελεῖται βιομηχανικῶς εἰς μεγάλην κλίμακα. Ἡ ἐργασία ἐκτελεῖται εἰς πιέσεις κυμαινομένης μεταξύ 100 καὶ 200 ἀτμ. καὶ εἰς θερμοκρασίας μεταξύ 250 καὶ 400°. Ὡς καταλύται χρησιμοποιοῦνται ZnO , Cr_2O_3 , CuO καὶ χρωμικά ἄλατα ἐπὶ διαφόρων φορέων ἢ διὰ καταβυθίσεων τοῦ ἐνὸς ὀξειδίου ἐπὶ τοῦ ἄλλου. Διὰ τὴν ἀπαγωγὴν τῆς ἐκλυομένης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν θερμότητος ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰσάγονται τὰ ἀέρια εἰς τὸν θάλαμον τῆς καταλύσεως σχετικῶς ψυχρά καὶ ἀφ' ἑτέρου ἐπιδιώκεται ταχεῖα κυκλοφορία τούτων. Περαιτέρω ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας προκαλεῖ γέννεσιν ὑδρογονανθράκων. Τὸ σχῆμα 4 παριστάνει σχηματικῶς μίαν ἐγκατάστασιν παραγωγῆς μεθανόλης. Ὁ σωλὴν τῆς ἀντιδράσεως, διαμέτρου 210 χιλιοστῶν καὶ ὕψους 2 μ., περιέχει 2 χγρ. καταλύτου καὶ εἶνε εἰς θέσιν νᾶ κατεργάζεται 125 κ. μ. ἀερίου τὴν ὥραν. Ἐνα κ. μ. ἀποδίδει περίπου ἕνα λίτρον μεθανόλης περιεκτικότητος 97—98%. Εἰς ὑψηλότερας πιέσεις ἀντὶ μεθανόλης λαμβάνεται μίγμα ἀνωτέρων ἀλκοολῶν.

Ἡ τεχνικὴ ἐφαρμογὴ τῶν μεθόδων αὐτῶν προσέκρουσε κατ' ἀρχὰς εἰς τὴν ἔλλειψιν καταλλήλων μετάλλων δυναμένων ν' ἀνθέξωσι εἰς τὰς ὑψηλὰς αὐτὰς πιέσεις καὶ θερμοκρασίας ἐπὶ μακρόν. Ἡ πρᾶξις ἀπέδειξεν ὅτι οἱ συνήθως κατάλληλοι δι' ὑψηλὰς πιέσεις καὶ θερμοκρασίας νικελιοῦχοι χάλυβες εἶναι ἀκατάλληλοι διὰ τὰς ἀνωτέρω συνθέσεις διότι τὸ νικέλιον σχηματίζει εἰς τὰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας μὲ τὸ CO καρβονύλια, ὑποβοηθεῖ δὲ καὶ τὸν σχηματισμὸν καρβονυλίου τοῦ σιδήρου. Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι πτητικαὶ καὶ ὄχι μόνον φθείρουν τὸν χάλυβα ἀλλὰ ἀποτιθέμεναι ἐπὶ τοῦ καταλύτου δηλητηριάζουν τοῦτον. Ἐπίσης ἀπεδείχθη ὅτι τὸ ὑδρογόνον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ ἀνθρακος τοῦ χάλυβος διὰ σχηματισμοῦ ὑδρογονανθράκων, ἐγκαταλείπει δὲ τὸν σίδηρον ὑπὸ μορφὴν σπογγώδη μὴ παρουσιάζουσιν οὐδεμίαν ἀντοχὴν. Τὸ ζήτημα ἐλύθη σήμερον διὰ χρησιμοποίησεως κραμάτων μὲ περισσότερον χρώμιον καὶ ὀλιγώτερον νικέλιον (18% καὶ 8%) καὶ μικρότερα ποσὰ μαγγανίου, βολφραμίου κ.λ.π.