

年

卷

期

20

4

第

第

中國工程師學會會刊

工程

第 二 十 卷 第 四 期

中國工程師學會暨各專門工程學會台灣聯合年會論文專號(四)

目次

- 侯德榜 T. P. Hou 戰後美國合成氨工業之發展
The development of synthetic ammonia industry in the U. S. A. since the war
- 張明哲 M. C. Chang 台灣石油用於製造無水酒精之研究
松村元 H. Matsumure Azeotropic dehydration agent for alcohol from Taiwan crude oil
陳萬秋 W. C. Chen
- 張明哲 M. C. Chang 連續法自酒精製造醋酸
江輔濟 F. T. Kiang A Continuous method for preparation of acetic acid from ethyl alcohol
- 陳發清 F. C. Chang 關於脫水及脫氫觸媒之研究
賴永順 Y. S. La On dehydration and dehydrogenation Catalysers
吳 灶 T. Wu
- 朱光憲 K. L. Chu 由海水及關聯溶液抽出鉀之研究
林麗琨 L. K. Ling Research in potassium extraction from sea water and from its related solution
- 劉良樺 L. C. Liu 電解芒硝之初步報告
Report on Electrolysis of Sodium Sulphates
- 高國經 K. K. Kao 氧化高級脂肪酸之試驗
查國揚 K. Y. Char Oxidation of higher fatty acids
- 金松壽 S. S. King 銅鹽之鞣皮作用
The Tanning action of Copper salts
- 張志純 C. S. Chang 基本原子戰術
Fundamental Tactics on Atomic war

中國工程師學會總會發行

廣州教育路蔚興印刷場承印

廣州電廠

業務項目

電光

電力

電熱

總辦公處：廣州西堤大馬路二號

◎ 重要電話 ◎

本廠總機轉接各部份請撥.....	{ 11501 11502 11504 10422
報告電氣障礙及火箱洩電等請撥.....	17021
詢問業務事項請撥.....	{ 10424 10737
詢問總務事項請撥.....	{ 10460 12400

電報掛號：7193

臺灣電力公司

供電
普通

總管理處：台北市和平東路一段三九號

電話總機三：一〇一，三一〇二

三一〇三，三一〇四

總經理室：三一〇〇

協理室：四一四〇

電報掛號：七一九三

服務
週到

收費
低廉

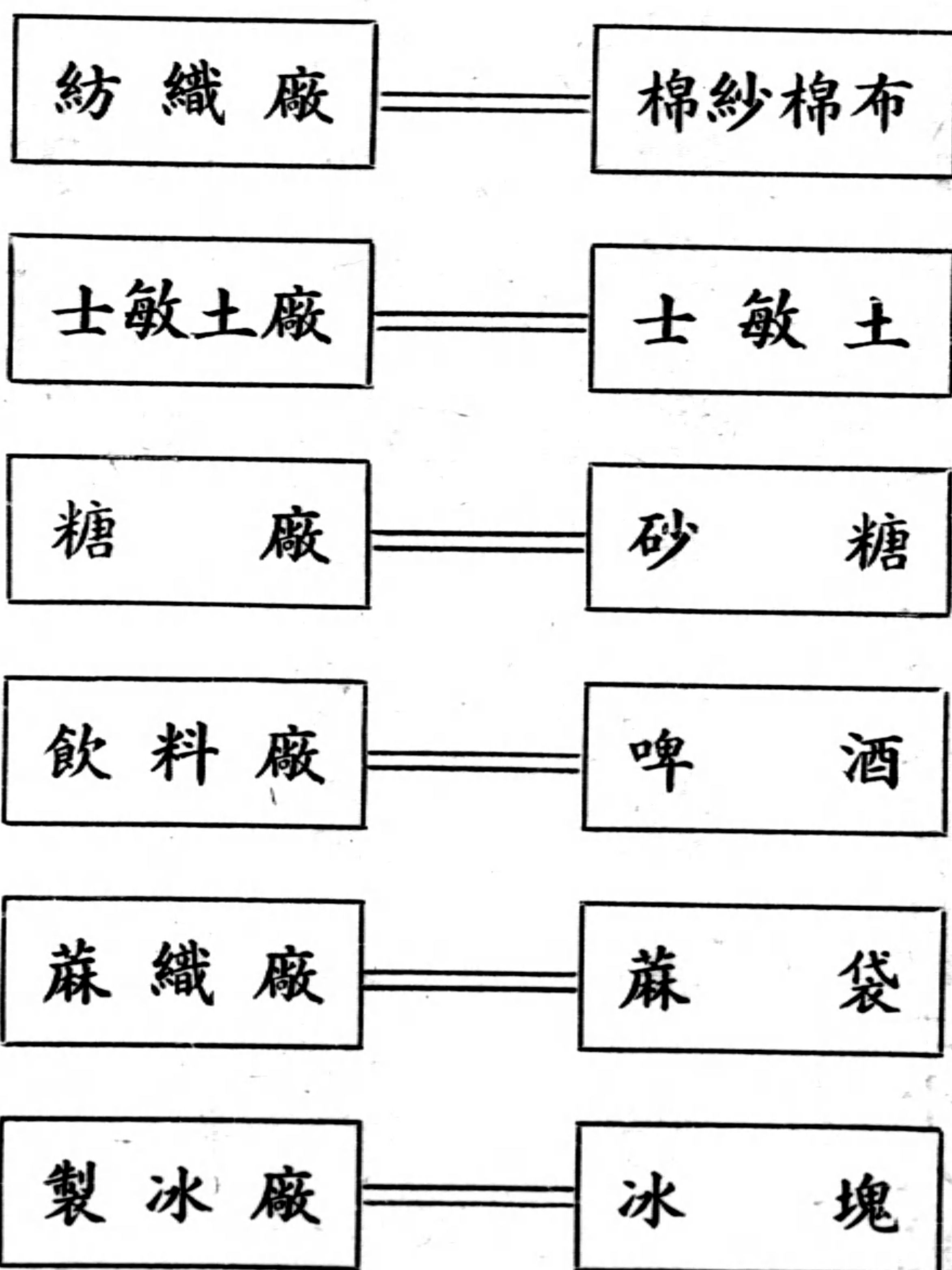
各區
管理處
台北 基隆
宜蘭 新竹 台中
彰化 嘉義 台南
高雄 屏東 東區等處

上海聯絡處：四川中路670號資源大樓

廣東實業公司

六大工廠榮譽出品

五羊牌



長堤七十九號建設大廈五樓

業務部電話：一二三六九

新昌營造廠

承建一切大小土木建築工程

恭祝中國工程學術建設無疆

地址：廣州十八甫路十八甫新街二十八號

電話：一一一五

中國工程師信條

- 一 遵從國家之國防經濟建設政策，實現 國義之宏業計劃。
- 二 認識國家民族之利益高於一切，願犧牲自由，貢獻能力。
- 三 促進國家工業化，力謀主要物資之自給。
- 四 推行工業標準化，配合國防民生之需求。
- 五 不慕虛名，不為物誘，維持職業尊嚴，遵守服務道德。
- 六 寧事求是，精益求精，努力獨立創造，注重集體成就。
- 七 勇於任事，忠於職守，更須有互切互磋，親愛精誠之合作精神。
- 八 嚴以律已，恕以待人，並養成整潔樸素，迅速確實之生活習慣。

總編輯啓事：

一、中國工程師學會三十周年紀念刊：

三十年来之中國工程

業已再版出書，所餘冊數不多，經本會議決作爲印刷基金，每部定價爲金圓券十元。並鑒於寄遞遺失之多，今後一律掛號，郵資在內，航寄外加三元，亦一律掛號。國外美金六元，掛號郵資在內，航寄外加美金二十元，亦一律掛號。

二、中國工程師學會「工程叢刊」：

本會現將前「會報」計十七卷及「工程」前十九卷中之重要論文，擇其有歷史性，及永久性者，編爲「工程叢刊」，先出十種，由各大書局承印，分期發行。

三、「工程師節與工程師」及「工程建國通論」：

本會及各地分會，紀念工程師節，暨歷屆年會，及各地分會，但導工程之一般通論，包括講詞。編爲「工程建國通論」及「工程師節與工程師」二種印行。

四、「中國工程師學會戰時年會報告彙編」：

戰時年會，自民二十七年重慶臨時大會，歷經昆、蓉、黔、蘭、桂、渝，各次年會，開會情況，至爲激昂，對抗戰建國，貢獻良多，並足爲今後辦理年會之參照，茲已彙編成冊，正在設法出版。

五、戰時刊物，如「工程」會務特刊「工程師節特刊」及其他報告，與美洲分會會刊等，尙有殘存。會員及各機關，願保存者，每份可附郵費一元，以便寄贈，贈完爲止。

六、本會「工程」復刊，力求質量提高，以符合國際工程學術標準，自第二十卷第一期起，以後按期出版，仍暫爲雙月刊，惟印費浩大，爲收回成本，達到自給，定價稍高，多盼各事業機構，予以刊登廣告之協助，尙祈鑒察。

THE DEVELOPMENT OF SYNTHETIC AMMONIA INDUSTRY IN THE U.S.A. SINCE THE WAR

By T. P. Hou

The Synthetic Ammonia industry started with the researches by Fritz Haber on gas equilibria between H_2 and N_2 forming NH_3 in 1903-1904. In 1909, the first pilot plant working on this synthetic process was built in Germany by Dr. Carl Bosch. In 1913 the plant was completed and put in operation, proving that the synthetic process was a commercial success. This was known as the Haber-Bosch Process for synthetic ammonia manufacture. Nations not possessing natural sodium nitrate or guano deposits, were then made independent of the foreign supply of nitrate. This had a great significance in the production of nitric acid for war needs. Germany therefore felt free to pursue a war without fear of being cut off from the sources of Chilean saltpetre supply by the British Navy.

After world war I, the Entente and Associated Countries appreciated the value of synthetic ammonia to a country during the War. The governments of these countries therefore started programs of researches on this Haber-Bosch process. Based on this, as many as six different modifications were developed, namely, the Claude, Casale, Fauser, General Chemical, N.E.C. and Uhde besides I. G. Farben. The essential difference among these processes was the pressure employed and these pressures are indicated as follows:

TABLE I

	<i>Operating Pressure Used in the U. S.</i>	<i>Source of Hydrogen Commonly Employed in the U. S.</i>
1. Claude Process	700 - 1000 atm.	Water Gas & Liquefaction of Coal Gas
2. Casale Process	600 - 700 atm.	Water Gas & Liquefaction of Coal Gas
3. Fauser Process	300 atm.	Electrolytic hydrogen and Water Gas
4. N.E.C. Process	300 - 350 atm.	Electrolytic hydrogen, water gas and natural gas reformed
5. I. G. Farben Process and General Chemical Process	250 - 300 atm.	Electrolytic hydrogen and Water Gas
6. Uhde (Mont Cenis)	50 - 100 atm.	Water gas and cracked natural gas

All of these used fused iron as catalysts promoted with small quantities of potassium and aluminum oxides, but the Uhde used iron cyanide.

In 1919, the U.S. Department of Agriculture established the Fixed Nitrogen Research Laboratory in Washington, D. C. which was both instrumental and fruitful in establishing the high pressure industry in the United States. Results of these researches were given to the public gratis and the American industry was greatly

benefited by the lead the U. S. Government took in this high pressure work. No patents were taken by the Government and all U. S. citizens could have free access to the results of these researches. The U. S. high pressure industry made a direct start from the data obtained in the Government Fixed Nitrogen Research Laboratory and many able men engaged later in the high pressure industries obtained their first training in this laboratory. (The synthetic methanol process, however, was originally developed in the Pittsburgh Station of the Bureau of Mines.) Soon the educational institutions like Yale University, University of Illinois, Massachusetts Institute of Technology and others followed, all contributing to the development of the high pressure syntheses in the U. S.

One distinguishing feature in the synthetic ammonia manufacture is the source of hydrogen employed, as hydrogen is the more expensive of the two gases required for ammonia manufacture. In the beginning, electrolytic hydrogen was used because of its purity, of its simplicity and of no need for purification. This hydrogen may be produced from electrolytic cells using caustic potash as the electrolyte, or a by-product from the various alkali-chlorine cells. The electrolytic hydrogen, however, is only used where power is very cheap and abundant, and generally on a small scale.

In the early days, hydrogen was mostly used for the hydrogenation of liquid cottonseed oils to give hard fats using finely divided nickel as the catalyst. The source of hydrogen was usually obtained by the reaction of steam on hot iron and reducing the iron oxide formed with CO from water gas. With the advent of synthetic ammonia industry, hydrogen from this source was also used to a certain extent.

The commonest large-scale production of hydrogen was, and still is, obtained from semi-water gas using mechanical water gas generators. With the hydrogen is also obtained CO in the molecular ratio, which CO is also convertible to hydrogen using a steam and an iron oxide base catalyst. Sometimes a gas producer such as the U.G.I., Wellman, Morgan or Galusha type is used to supplement the necessary nitrogen required in the composition. But by using blow-run gases from the water gas generators, a separate gas producer is not necessary and only the water gas generators are required to supply the semi-water gas required.

During World War II, natural gas was used as the source of hydrogen almost exclusively in the U. S. in the plants built to meet the war needs. As practiced in the U. S., the natural gas was generally reformed by means of steam using nickel catalyst at a temperature of 770-750°C. Prior to World War II, natural gas was used as a source of hydrogen in the Shell Chemical Plant located on the West Coast in California, but then thermal cracking only was employed.

Hydrogen gas may be obtained from partial oxidation of methane gas under medium pressure with oxygen or enriched air, or from the electric cracking of acetylene gas from calcium carbide or of acetylene gas as a by-product from Fischer-Tropsch process, or from complete gasification of non-coking coals in the Winkler or Lurgi generator. All these were used by the Germans successfully. But none of

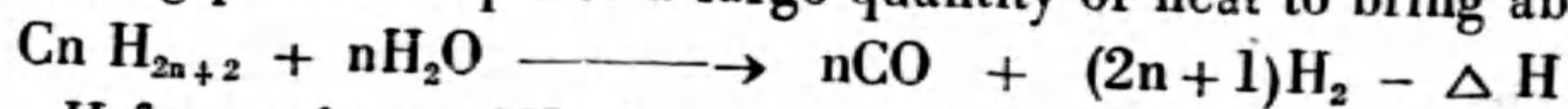
these processes were in use in the United States during World War II.

Prior to World War II, the United States was a small producer of synthetic ammonia, trailing behind Germany at a great distance. Moreover, in the production of ammonium sulfate, the United States was also behind Japan. When World War II, broke out, the United States Government went ahead building synthetic ammonia plants, having an increased capacity far greater than the total peace-time consumption for the whole country. People were wondering how such a large output of ammonia could be disposed of. Now, three years after V-J Day, since August, 1945, all of the ammonia plants have been in continuous operation at their maximum capacities. American people wished they had more ammonia plants, because of the world-wide shortage of food and the world-wide demand for chemical fertilizers. So great was the demand that the U. S. production alone of 1,430,000 tons of anhydrous ammonia during the year 1947 did not meet the demand.

Prior to World War II, the two major synthetic ammonia producers in the U.S. were the Du Pont Company at Belle, W. Va. and the Allied Chemical & Dye Corp. at Hopewell, Va. Today there are several large ammonia manufacturers outside of Du Pont and Allied Chemical & Dye Corporation. The net effect has been creating competition to the erstwhile two major manufacturers, which is consistent with the policy of the Democratic Party's Administration toward large businesses.

During World War II, new ammonia plants were built utilizing almost exclusively natural gas as the source of hydrogen. This has greatly reduced the cost of manufacture and represented a new departure from heretofore standard process for the production of hydrogen for the ammonia manufacture. This low cost of hydrogen as raw material for ammonia manufacture has created a serious competition and constitutes a challenge to the semiwater gas method from coke as employed by the Du Pont and Allied Chemical's Solvay Process plants.

Besides using natural gas as a cheap source of hydrogen, the greatest change in the fertilizer manufacture lies in the introduction of ammonium nitrate as a nitrogenous fertilizer in competition with ammonium sulfate. In the U. S. reforming of the natural gas is the method almost exclusively used, while in Germany partial oxidation by cheap oxygen under medium pressure was employed to great advantage. The reforming process requires a large quantity of heat to bring about the reaction:



where ΔH for methane (CH_4) is as much as 50,498 cal. per mol. Therefore, much natural gas, about 40% is burnt to furnish this endothermic heat of reaction, whereas in the partial oxidation method, the heats of reactions are balanced, i.e., the heat of oxidation is absorbed and utilised in furnishing heat to the endothermic reforming reactions.

The manufacture of ammonium nitrate has reached a stage of perfection in that it has become quite stable in the normal climate and by making into spherical balls, it has a minimum surface for moisture absorption and minimum surface of

contact for caking. Thus, it is no longer too hygroscopic to handle. Further, these spheres may be coated with a thin film of moistureproof materials such as petrolatum, oils or waxes. The only drawback inherent to the ammonium nitrate fertilizer is the explosive character, which until now is still not thoroughly understood.

The following table represents a list of the synthetic ammonia manufacturers in the U.S.A. after World War II.

<i>Company Name</i>	<i>Process</i>	<i>Designed By</i>	<i>Built By</i>	<i>Daily Capacity Short Tons</i>	<i>Remarks</i>
1 Solvay Process Co. Hopewell, W. Va.	Water Gas (General Chemical)	Solvay	Solvay	900	
2 Ohio River Ordnance Wks. West Hender- son Kentucky	Water Gas	Solvay	Solvay	200	Will be leased on long terms to solvay.
3 Buckeye Ordnance Wks. South Point, Ohio	Water Gas	Solvay	Solvay	660	Bought by Solvay Process Co. and partly operated as a methanol plant.
4 Du Pont Ammonia Co. Belle, W. Va.	Water Gas (Claude & Casale)	Du Pont	Du Pont	650	Partly a me- thanol plant.
5 Du Pont & Co. (R&H) Niagara Falls, H. Y.	Electrolytic Hydrogen	Nitrogen Engineer- ing	R&H Co.	40	
6 Morgantown Ord. Wks. Morgantown, W. Va.	Water Gas	Du Pont	Du Pont	750	Loased on long terms to Hey- ded Chemical Corp. and oper- ated mostly as a mothanol plant
7 Shell Chemical Co. Pittsburg, Calif.	Natural Gas Reforming by Shell Process of Cracking	Mont Cenis	Mont Cenis	280	Some methanol is also produc- ed
8 Midland Ammonia Co. Midland, Michigan	Electrolytic Hydrogen	Dow Chemical	Dow Chemical	40	Owned by Dow Chemical Co.
9 Mathieson Alkali Co. Niagara Falls, N. Y.	Electrolytic Hydrogen	Nitrogen Eng.	Nitrogen Eng.	20	

10	Penna. Salt Co. Wyandotte, Michigan	Electrolytic Hydrogen	Mont Cenis	Mont Cenis	35	
11	Dixie Ordnance Wks. (Commercial Solvents) Sterlington or Monroe, La.	Natural Gas Reforming by Shell Process from Shell Co.	Kellogg	Kellogg	180	Bought by Commercial Solvents Co. Essentially a methanol plant.
12	Mathieson Alkali Co., Lake Charles, La.	Natural Gas Reforming	Kellogg	Kellogg	180	Leased to the Mathieson Alkali Works.
13	Spencer Chem. Co. Pittsburg, Kans.	Natural Gas Reforming	Chemical Construction	Chemical Construction	400	Bought by Spencer Chem. Co. Operated partly as a methanol plant.
14	Lion Chemical Co. El Derado, Arkansas.	Natural Gas Reforming	-do-	-do-	450	Bought by Lion Oil Co. Partly a methanol plant.
15	Cactus Ordnance Wks., Etter, Texas.	-do-	-do-	-do-	220	Burnt down mostly will be leased on long terms to Spencer Chem. Co. Operated as a methanol plant.
16	T.V.A., Wilson Dam Ala.	Water Gas	Independent (C.O. Brown and J.G. Dely, etc)	Stone & Webster	180	Transferred to T.V.A.
17	Hercules Powder Co. Hercules, Cal.	Natural Gas (Claude, 1,000atm.)	Hercules	Air Liquide	30	1 unit
18	Hercules Powder Co. Louisiana, Mo.	-do-	-do-	-do-	150	5 units. Partially dismantled.
19	Dow Chemical Co. Pittsburg, Calif.	Natural Gas	Dow Chemical	Dow Chemical	10	
					Total	5,375 tons of ammonia per day.

From this must be deducted 150 tons capacity of the Hercules Louisiana, Mo. plant, which was dismantled. This gives a net total of 5,225 tons.

Another Ordnance plant (Alabama Ordnance Works) at Tallacoosa, Ala. with a projected capacity of 300 tons of ammonia per any was not completed before

the War ended. It is left uncompleted today even though some major equipment had been already installed there.

It is seen that the total potential capacity for ammonia production in the U.S.A. in 1947-1948 is well over 5,000 tons of anhydrous ammonia per day, or about 1.8 million tons a year. The actual production is considerably less, about 80% of potential capacity in 1947. The distribution of ammonia in the U. S. was approximately as follows in 1947 :.

TABLE III

DISTRIBUTION OF AMMONIA

For Export	22.2%
For Industrial Uses	33.3%
For Agricultural Uses	44.4%

When the plant is used for the ammonium nitrate production, it is utilized as a war standby to the best advantage, because ammonium nitrate could be immediately diverted from the manufacture of fertilizer to the manufacture of explosives.

Another new development of the American ammonia plants is the diversion of a part of its equipment to the manufacture of methanol. This is evidently prompted by the fear of overproduction of ammonia, if and when the world conditions return to normal. The following plants are being partially or completely converted to methanol production, or are already in production.

TABLE IV

CONVERSION TO METHANOL MANUFACTURE

<i>Plant</i>	<i>Extent of Conversion to Methanol Manufacture</i>
1 Commercial Solvents Co.'s plant at Sterlington, La.	Completely
2 Heyden Chemical Co.'s plant at Morgantown W. Va.	Completely
3 Spencer Chemical Co.'s plant at Etter, Tex.	Will be completed for methanol plant.
4 Solvy Process Co.'s plant at South Point, Ohio.	Partially
5 Lion Chem. Co.'s plant at El Dorado, Ark.	Partially
6 Spencer Chem. Co.'s plant at Pittsburg, Kans.	Partially
7 Du Pont Ammonia Dept. at Belle, W, Va.	Partially
8 Shell Chem. Co.'s plant at Pittsburg, Calif.	Methanol operation may be started soon.

It should be noted that one plant (DFC war plant at Louisiana, Mo.) has been converted entirely into a synthetic fuel pilot plant for testing Bergius Process and Fischer-Tropsch process by the Bureau of Mines.

It has been reported that Du Pont ammonia plant at Belle, W. Va. is planning to try continuous water-gas generator operation on the U.G.I. units using oxygen in the generators. This shows that continuous water-gas operation is receiving serious attention from conservative U. S. ammonia producers.

戰後美國合成氨工業之發展

侯 德 榜

合成氨工業肇始於一九〇三至一九〇四年德人哈伯氏之研究，用氫氣與氮氣以煤觸劑之助直接化合成為氨至一九〇九年德人包煦氏首建半工業式試驗室，落成啓用，始證明此法之功效，由是稱為哈伯包煦二氏合成氨法，從此世界國家凡未有天然硝酸鈉或硝酸鉀之蘊藏者可不賴舶來之硝石，仍能製造硝酸，此對於作戰火藥之需要，具有絕大意義，而德國自身即覺將來作戰可以不虞，英國海軍截斷其智利硝石之來源矣。

自第一次世界大戰告終，盟國與聯合國深知此法對於作戰之價值，故其政府爭相研究此法，為其準備，由是各國依據哈伯包煦二氏之原法加以研究另行變通，今除 I. G. Farben 原法外別有 Claude, Casale, Fouser General Chemical, I, N.E.C. Uhde 等等竟六七種之多，要其實皆根據德國原法大同小異，其不同者乃在其所用壓力而已，查此種壓力大都可列舉如下。

至其煤觸劑亦大都係熔結之鐵粒以鉀鋁為促進品祇有 Uhde 法用錳化鐵與鋁化合物而已。

第一次歐戰之後，一九一九年美國農部設立固定氮氣法研究室於華盛頓，乃確立美國合成氨工業之基礎，其研究結果公諸人民，凡屬美國公民均可仿用，由是美國高壓合成工業蒙其惠者至衆，蓋美國政府於此不求專利，使本國工業均得享用此不特創立美國高壓工業之基礎，實造就一班高壓技術人才分播全國，其造福工業至大，是後繼起者有耶魯大學，意大利諾大學，麻省理工大學等處，各分途研究，對於美國高壓工業均有其一部份之貢獻，至其合成甲醇製造法乃嗣後畢茨堡礦業試驗室所發展者。

氫氣為氫氮二氣中較貴重者，故合成氨製造法又可以氫氣取給來源區別之例如電解法，半水性炭氣法等，其初所需氫氣係由水中電解而來，蓋其氣純淨不需精製也，此種氫氣係用苛性鹼液電解而來，或由於鹼氣電解池利用其副產氫氣，但此法多沿用於電力價廉之處，而其規模素不甚大。

前此氫氣大都用於氫化棉子油，使變硬脂，其法用鎳粉為煤觸劑，此種氫氣來源多從鐵屑與蒸氣分解而來，然後將其氧化鐵用水性炭氣之 CO 還原，自有合成氨法後，此種氫氣間有採用者，但不多觀。

氫氣用於合成氨工業之最普通者，厥為半水性炭氣，用此法除得氫氣外，尚有 CO，此 CO 用蒸氣與氧化鐵質之煤觸劑，亦可轉變為氫氣，有時兼用氣發生爐，藉以調劑氮氣之成份，惟若用水性炭氣之吹風氣，亦可得相當氮氣，初不需要此炭氣發生爐也。

當第二次世界大戰時期，天然瓦斯有用作氫氣來源者，此在美國實最普通，依美國製法，此天然瓦斯可與蒸汽混合，通入鎳質煤觸劑，在攝氏溫度 720 乃至 750 度下分解之而得氫氣，此天然氣在第二次大戰以前固曾在加利福尼亞洲 Shell Chemical 工廠用過，但其法係用舊時之熱分解法耳。

氫氣之來源亦可由沼氣 CH_4 用氧氣局部分解而得，又可由乙炔 C_2H_2 用電熱分解或由 Fischer-Tropsch 法之副產而得，或可用煤炭在 Winkler 或 Lurgi 發生爐完全氣化而得，諸如此法，在德國戰時用之，成效卓著，但在美國當第二次大戰時期均未曾用及。

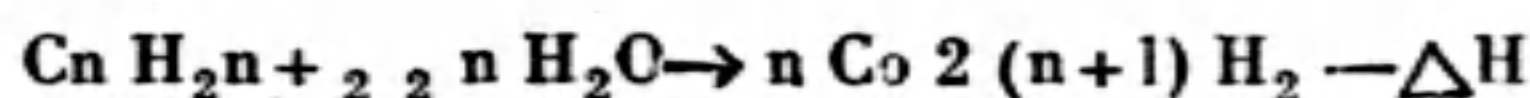
截至第二次大戰開始止，美國尚屬產生合成氨較少之一國家，比較德國實瞠乎後矣，即以硫酸銨生產而論，美國亦在日本之後，迨第二次大戰發生，美政府大量建造合成氨工廠多所，此時所增加產量已遠超過美國時所消耗之總量，不知者以為此種大規模產生氨將來究用於何處，而今勝利以後已三年矣，此三年中各該

廠均開製生產達於最高峰，而氮氣肥料仍感不敷分配，全世界農產均期待此化學肥料，藉以增加糧食，美國產量一九四七年一年中共產無水氨一百四十三萬七千噸之多，而仍感供不應求。

當第二次大戰以前，美國製造家大者如 Du Pont 公司（工廠設 Belle, W. Va.）及 Allied Chemical & Dye Corp（工廠設 Hopewell, Va.）大戰告終，美國除此兩大公司外竟有復起數家，產量或可與比肩，或竟超過之，其結果此後起公司竟成爲該兩大公司之勁敵，由是該兩大公司在化肥工業上失却壟斷能力，此亦美國民主黨當政之打倒少數大公司壟斷之作風也。

又此後起製造家大都用天然氣爲氨氣極廉原料，其影響則氨之製造成本減低，此法乃爲合成氨工業之破天荒廉價製造法，以之與 Du Pont 及 Allied Chemical 兩廠所用焦炭發生爐造氨氣法競爭，大可佔優勝之勢。

合成氨工業除用天然瓦斯爲氨氣廉價原料外，間有不用硫酸銨而製硝酸銨以代之者，此在美國亦頗著成效，惟其天然瓦斯用蒸汽轉變法 Reforming 仍不如德國所用氧氣局部氧化法 Partial Oxidation 在較高壓力之下爲經濟，蓋美國所用轉變法需要大量之熱力，庶得發生以下化學反應。



此A工熱量以 CH_4 論之，每克分子量，需50,498 Cal. 之多，是以往之此天然瓦斯用於燃燒之量，竟達40%之多，不經濟殊甚，若夫用局部氧化法則各種反應用熱量正負相抵，即氧化作用發生之熱量可用作分解作用需要之熱量，兩相抵消，用熱最爲經濟。

美國硝酸銨 $NH_4 NO_3$ 之製法已臻完善，此種化肥在通常氣候不虞潮濕，其法將此化肥製成球粒，經約一分，面積既少，吸收水份可以減低，而接觸之面既小，則其結塊之機會亦少，間有參入小量之石油膏與蠟之類，攪拌混合，塗抹粒顆外皮，以杜水份之侵入，雖存放短時期，仍不虞潮濕，頗便於運輸，不過此物時有爆炸之患，其爆炸原因安在，仍在研究之中。

美國各合成銨廠總容量每日應有五千三百七十五噸之多，除 Louisiana, Mo. 之 Hercules 廠一百五十噸產量業經折毀去外，應尙餘五千二百二十五噸之生產能力。

此外尙有 Tallapoosa, Ala. 之 Alabama Ordnance 廠一處，此廠原定計劃每日有三百噸氨產量，但其工程未落成而戰事已告終，故其廠始終未完成，今日設備恐亦已散失矣。

美國各廠無水合成銨依 1947—8年之產量每日可達五千噸以上，即每年可達一百八十萬噸之譜，究其實際生產以 1947年論之，僅合其八成，至其分配詳情依 1947 年有如下者。

出口	22.2%
工業使用	33.4%
製成肥料	44.4%

查銨廠若製造硝酸銨爲肥料，則其廠對國家軍備爲最合理想之處理，蓋若此其所產之硝酸隨時可由肥料改爲炸藥，便利甚多。

又美國合成銨工廠有多由製造氨轉製甲醇之趨向，其用意大部以爲若世界狀況正常之時，化肥需求必不至如目前之大，則其氨產生勢必過剩，爲準備過剩計，其廠設備即爲更改製造甲醇，蓋此種甲醇可用作溶化劑或用於油漆製造，或用於轉製甲醜。爲製造塑性品之用。

尙有美政府戰備工廠 Dpc 之 Louisiana, Mo. 一所，已改作合成燃料試驗所，作爲美政府礦業處試驗液體燃料之 Bergius 及 Fischer-Tropsch 製造兩法。

更有進者茲聞 Du Pont 之 Belle, W. Va 廠及 Allied Chemical 之 Hopewell, W. Va. 廠均在試驗水性發生爐之連續產氣法，用 C. G. I 發生爐通入氧氣與蒸汽，繼續不斷，此法在日本當大戰時期已經採用，美國穩重大公司此時亦在大規模試用此法。

AZEOTROPIC DEHYDRATION AGENT FOR ALCHOL FROM TAIWAN CRUDE OIL

(台灣石油用於製造無水酒精之研究)

Reported by

M. C. Chang (張明哲) H. Matsumure (松村元) W. C. Chen (陳萬秋)

As ethyl alcohol forms minimum boiling azeotropic mixture with water at 78.1°C (composition: 95.6% alcohol - 4.4% water), it is impossible to concentrate alcohol more than 96% simply by distillation or fractionation. Absolute alcohol is, therefore, produced by means of physical or chemical dehydration methods. The most common industrial process, hitherto known, are lime method (E. Merck), gypsum method (I. G. Farbenindustri A.-G.), salt process (alkali acetate being used, Hiag Co.), azeotropic distillation method (benzene being used; Melle Co.), azeotropic distillation under pressure (E. Merck), Drawinol method (azeotropic distillation with trichlorethylene) (Reichsmonepolverwaltung für Branntwein; Government administration of spirits monopoly, Germany) and so on.

In this laboratory, gasolines produced in Taiwan were tested for preparation of absolute alcohol by azeotropic distillation to find out the most suitable and effective gasoline fraction as dehydrating agent.

At first azeotropic distillation was tested by batch process using various gasolines of different boiling ranges and ternary azeotropic mixture produced was analysed for composition to compare the effectiveness of dehydrating agents tested.

Then distillation was also carried out in continuous process to find out the possibility to be practised industrially.

I. Apparatus

The apparatus used for batch azeotropic distillation consists of a glass distilling flash of 500 cc capacity connected with a column (length 100 cm, diameter 13 mm), which is packed with small glass rings and insulated with glass jacket. On the top of column a stillhead is attached, by which reflux is returned to the column.

For the continuous azeotropic distillation, the same distilling flash was used but a new stillhead was attached which is provided with effective inner cooler, separator, and feeding funnel.

II. Raw Materials

Grude alcohol from drum was once subjected to a simple distillation and used as raw material of this experiments.

Gasolines from Miaoli and Kaoshung Refinery were fractionated with iron fractionating apparatus of 3 meters height and once more with glass rectifying apparatus of 1 meter height. Each cuts obtained were used as dehydrating agents.

III. Procedure

(1) Batch azeotropic distillation

100 cc of crude alcohol were charged with definite quantity of dehydrating agent (gasoline) into the distilling flask and distillation was carried out cautiously. Distillate of ternary azeotropic mixture was collected until no more water distills over. Then receiver was changed and binary mixture of gasoline and alcohol was collected by further distillation until boiling point reaches to 78° , which indicated that gasoline had been completely distilled off. Then absolute alcohol was distilled at constant boiling point. These three parts obtained were separately analysed.

To control the operating condition and to ascertain the accuracy of analysis, pure benzene was used at first and the results were compared with known values and with those using gasoline fractions. Examples of experimental data are shown in Table I, II, and III.

(2) Continuous azeotropic distillation

Small quantities of alcohol and gasoline were charged to the flask and distillation was started under total reflux. After the equilibrium had been attained, raw alcohol, containing suitable amount of gasoline to supplement the gasoline consumed by dissolving into aqueous layer, was charged continuously at constant rate from the feeding funnel attached to the stillhead on the top of column. Vapors from the column were condensed and cooled in the specially constructed stillhead and separated in two layers. The upper layer which contains chiefly gasoline was returned to the column as reflux and the lower layer, consisting of water, alcohol, and small quantity of gasoline, was drained continuously. After all water contained in the crude alcohol had been distilled over, there was no more separation of two layers and a homogeneous binary mixture resulted, then the "hold-up" in the stillhead and column was further distilled over until boiling point reached 78° . At the moment, when pure alcohol began to distill, distillation was stopped and absolute alcohol was taken as residus, which was analysed for purity.

In this process also, pure benzene was tested for control and comparison. Examples of experimental data are shown in Tables IV, V, and VI.

TABLE I

Azeotropic Distillation of Alcohol with Benzene

Exp. No. R4-08-02

Date : 37. 4. 1.

Charge : 91% Ethyl alcohol
Pure Benzene100 g ; 125 cc }
100 g ; 115 cc } 240 cc

Method : Batch process

B.P.	Distillate				
	Upper	Lower			
64.0-64.0	20 cc				
64.0-64.3	20				
64.3-64.4	"				
64.4-64.4	"				
64.4-64.4	"				
64.4-64.4	"				
64.4-66.0	19 cc				
			135 cc		
			114.5g		
				Upper layer	
				120 cc	
				102 gm	
				89.9%	
					98 cc
					Benzene 84 g 73.9%
					Alcohol 18 g 15.9%
					B. 75.3%
					2.0 cc
					Benzene 1.5 g 1.4%
					Alcohol 1.5 g 1.4%
					Water 8.5 g 7.5%
				Lower layer	
				15.0 cc	
				11.5g	
				10.3%	
66.0-70.0	5.5	(5.5 cc)			
		(4.0 g)			
70.0-77.0	7.0	(7.0 cc)			
		(5.0 g)			
					Benzene 1.3g
					Alcohol 2.2g
					Benzene 3.0g 33.3%
					Alcohol 6.0g 66.7%
77.0-78.0	20				
78.0-78.0	20				
78.0-78.0	20	(71 cc)			
		(55.5g)			
78.0-78.0	11				
					88 cc ; 68.5g Absolute alcohol
					Yield 68.5%
Residue	17	(17 cc)			
		(13.0g)			

Ternary Azeotropic Part	Dehydr. Factor	7.5
	Sep. Factor	3.7
	Az. Dist. Alc.	17.2
	Agent Required	10.1
Binary Azeotropic Part:	Az. Dist. Alc.	66.7

TABLE II

Axeotropic Distillation of Alcohol with Gasoline

Exp. No. R4-08-12

Date: 37. 4. 16.

Charge : 91% Ethyl alcohol
65-95° Cut from Miaoli
gasoline .

100 g; 125 cc }
40 g; 54 cc } 179 cc

Method : Batch process

B.P.	Distillate	Upper	Lower					
1	55.0-62.5	20 cc	15-5	60 cc 47 g	Upper layer	(36 cc 26 gm 55.3%)	Gasoline 22g 46.8%	G. 52.1%
2	62.5-63.0	20	10-10					
3	63.0-66.0	20	10-10		Gasoline 25g 5.3%	Alcohol 6.9g 14.7%	Water 11.6g 24.7%	
4	66.0-77.0	20		(16 g 20 cc)				Gasoline 10 cc ; 7.5 g ; 46.9 %
5	77.0-78.0	20		85 cc 64 g	75 g Absolute alcohol		Yield 75.0 %	
6	78.0-78.0	20						
7	78.0-78.0	20						
8	78.0-78.0	25						
9	Residue	14		(14 cc 11 g)			W. 24.7%	
Total		179 cc						

Ternary Azeotropic Part	Dehydr. Factor	24.7
	Separ. Factor	1.8
	Az. Dist. Alc.	23.2
	Agent Required	2.1
Binary Azeotropic Part: Az. Dist. Alc.		53.1

TABLE III

Azeotropic Distillation with Gazoline by Batch Process

Exp. No. R4-08-B6

Date: 37. 7. 29.

Charge

Raw material	: 91% Ethyl alcohol	300 g; 372 cc
Dehydrating agent	: 65-95° Cut from	
	Miaoli geaoline	150 g; 203 cc
		575 cc

(1) Azeotropic Distillate

Boiling range : 54-66° C
 Amount : 240 cc; 190 gm
 Recovered agent : 108 cc; 80 gm
 Recovered alcohol from aqueous extract
 Boiling range : 78-80°
 Specific gravity d_4^{30} 0.8152.
 Content of alcohol: 88.5 %; 83 gm

Composition of Distillate

{	Agent	108 cc; 80 gm; 42.1 %
	Alcohol	104 cc; 83 gm; 43.7 %
	Water	29 cc; 27 gm; 14.2 %

(2) Hold-up and Intermediate

Boiling range : 66-78° C
 Amount : 146 cc; 117 gm
 Composition

{	Agent	61 cc; 48 gm; 41.0 %
	Alcohol	75 cc; 69 gm; 59.0 %

(3) Absolute alcohol

Yield : 122 cc; 96 gm; 32.0 %
 Specific gravity : d_4^{30} 0.7840
 Purity : 98.8 %

Total Yield

38.0 %

(4) Residue

Amount : 23 cc; 18 gm; 6.0 %

Remarks: Dehydrating agent used was too much and it caused poor yield.

TABLE IV

**Azeotropic Distillation with Benzene
by Continuous Process**

Exp. No. R4-08-41

Date: 37. 6. 30.

Raw material : 91% Ethyl alcohol

Dehydrating agent : Pure Benzene

Method & Apparatus : Continuous process with laboratorial apparatus

Charge	Initial charge	Continuous charge
Alcohol	20 gm; 26 cc	200 gm; 250 cc
Agent	30 gm; 36 cc	6 gm; 8 cc
	50 gm; 62 cc	206 gm; 258 cc

(1) Distillate (from lower layer)

Boiling point : 65.0° C

Amount : 64 cc; 53 gm

Recovered agent : 12.0 cc; 9.5 gm

Recovered alcohol from aqueous extract

Boiling range: 78-90°, Amount: 28 cc; 21 gm

Specific gravity d_4^{30} 0.8094

Content of alcohol 89 %; 18.8 gm

Composition of distillate

{	Agent	9.5 gm;	17.9 %
	Alcohol	18.8 gm;	35.5 %
	Water	24.7 gm;	46.6 %

(2) Hold-up and Intermediate

Boiling range : 65-78° C

Amount : 84 cc; 68 gm

Composition

{	Agent	30 cc; 23 gm;	33.8 %
	Alcohol	54 cc; 45 gm;	66.2 %

(3) Residue—Absolute alcohol

Yield 165 cc; 129 gm; 64.5 % on continuous charge
58.7 % on total chargeSpecific gravity d_4^{30} 0.7855

Purity 98.5 %

(4) Total and loss

Total amount 313 cc; 250 gm

Distillation loss 7 cc; 6 gm

Remarks :

TABLE V

**Azeotropic Distillation with Gasoline
by Continuous Process**

Exp. No. R4-08-50

Date: 37. 7. 16.

Raw material : 91% Ethyl alcohol

Dehydrating agent : 65-95° Fraction from Miaoli Gasoline

Method & Apparatus : Continuous process with laboratorial apparatus

Charge	Initial charge	Continuous charge
Alcohol	30 gm ; 37 cc	200 gm ; 250 cc
Agent	20 gm ; 30 cc	15 gm ; 23 cc
Total	50 gm ; 67 cc	215 gm ; 273 cc

(1) Distillate (from lower layer)

Boiling point : 59-61° C

Amount : 100 cc ; 83 gm

Recovered agent : 12 cc ; 8 gm

Recovered alcohol from aqueous washings

Boiling range : 78-90°, Specific gravity d_4^{20} 0.8302

Amount : 78 cc ; 64 gm

Content of alcohol 82 % ; 52.2 gm

Composition of distillate

{ Agent	8.0 gm	9.6 %
{ Alcohol	52.2 gm	63.0 %
{ Water	22.8 gm	27.4 %

(2) Hold-up and Intermediate

Boiling range : 61-73° C

Amount : 54 cc ; 42 gm

Composition

{ Agent	28 gm	66.6 %
{ Alcohol	14 gm	33.4 %

(3) Residue—Absolute alcohol

Yield 180 cc ; 140 gm ; 70.0 % on continuous charge
60.9 % on total charge (230)Specific gravity d_4^{20} 0.7894

Purity 98.5 %

(4) Total and loss

Total amount 334 cc ; 265 gm

Distillation loss 6 cc ; - gm

Remarks :

TABLE VI

**Azeotropic Distillation with Gasoline
by Continuous Process**

Exp. No. R4-08-54

Date: 37. 7. 28.

Raw material : 91% Ethyl alcohol

Dehydrating agent : 65-95° Fraction from Miaoli Gasoline

Method & Apparatus : Continuous process with laboratorial apparatus

Charge	Initial charge	Continuous charge
Alcohol	30 gm; 38 cc	400 gm; 500 cc
Agent	50 gm; 30 cc	20 gm; 45 cc
Total	50 gm; 68 cc	430 gm; 545 cc

(1) Distillate (from lower layer)

Boiling point : 59-61° C

Amount : 180 cc; 148 gm

Recovered agent : 33 cc; 22 gm

Recovered alcohol from aqueous extract

Boiling range : 78-95° Specific gravity d_4^{20} 0.8352

Amount : 130 cc; 105 gm

Content of alcohol : 80 %; 84 gm

Composition of distillate

{	Agent	22 gm	14.9 %
	Alcohol	84 gm	56.7 %
	Water	42 gm	28.4 %

(2) Hold-up and Intermediate

Boiling range : 61-78° C

Amount : 74 cc; 56 gm

Composition

{	Agent	20 gm	35.7 %
	Alcohol	36 gm	64.3 %

(3) Residue—Absolute alcohol

Yield 338 cc; 263 gm; 65.7 % on continuous charge
61.1 % on total chargeSpecific gravity d_4^{20} 0.7854

Purity 98.0 %

(4) Total and Loss

Total amount 592 cc; 467 gm

Distillation loss 21 cc; 13 gm

Remarks :

TABLE VII

Azeotropic Dehydration by Batch Process

Exp. No.	No. 1	No. 2	No. 24	No. 8	No. 15	No. 9	No. 16	No. 14	No. 4	No. 5	No. 11	No. 12	No. 13	No. 23	No. 21	No. 28	No. 25
Raw Alcohol	93%	91%	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	100g	100g	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Agent	Ben- zene	Ben- zene	Miaoli Gasol.	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Chu- tung	Kao- shung	"	"	"
Boiling range	80	80	60-70	65-85	70-85	75-82	85-90	90-100	95-100	100-105	65-90	65-95	70-85	60-70	70-85	85-100	65-90
Amount used gm	80	100	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	30	40	35	20	40
Ternary Az.																	
Amount gm.	96.0	113.5	58.0	46.0	46.0	61.0	62.0	62.0	75.0	76.0	53.0	47.0	54.0	75.5	71.0	62.0	66.0
B. P. °C.	64.5	64.4	52-64	55-64	56-64	59-69	63-66	66-69	67-70	68-73	55-64	55-66	59-64	51-68	54-66	65-72	53-67
Upper layer %	88.5	89.8	50.0	39.1	52.2	50.8	35.5	22.6	22.0	21.0	51.0	55.3	38.9	49.0	42.2	14.5	50.0
Agent %	71.9	73.9	44.8	38.1	47.8	42.6	30.6	21.0	21.3	18.4	45.3	46.8	37.1	45.7	38.0	14.5	45.5
Alcohol %	16.6	15.9	5.2	1.0	4.4	8.2	4.9	1.6	0.7	2.6	5.7	8.5	1.8	3.3	4.2	0.0	4.5
Lower layer %	11.5	10.3	50.0	60.9	47.8	49.2	64.5	77.4	78.9	79.0	49.0	44.7	61.1	51.0	57.8	85.5	50.0
Agent %	1.0	1.3	4.3	4.3	3.4	8.2	7.2	7.2	9.3	11.2	8.5	5.3	4.6	3.3	4.2	11.3	4.5
Alcohol %	2.9	1.5	20.3	32.9	26.7	23.4	43.4	58.1	52.6	51.8	15.2	14.7	35.9	30.0	40.9	57.6	29.6
Water %	7.6	7.5	25.4	23.7	17.8	17.6	13.9	12.1	15.9	16.0	25.3	24.7	20.6	17.7	12.7	16.6	15.9
Effectiveness																	
Dehyd. Factor	7.6	7.5	25.4	23.7	17.8	17.6	13.9	12.1	15.9	16.0	25.3	24.7	20.6	17.7	12.7	16.6	15.9
Sep. Factor	5.1	3.7	2.0	4.4	2.7	1.7	7.6	6.4	3.7	4.9	1.9	1.8	3.0	2.9	4.5	5.1	3.1
Az. Dist. Alc.	19.5	17.2	25.5	33.9	26.7	31.6	48.3	58.1	53.5	54.4	20.9	23.2	37.8	33.3	45.1	57.6	34.1
Agent Req.	9.6	10.1	1.9	1.8	2.9	2.9	2.7	2.3	1.9	1.8	2.1	2.1	2.1	2.8	3.3	1.6	3.1
Binary Az.																	
Amount gm.	8.4	9.0	11.5	27.0	27.0	13.0	26.0	27.0	29.5	40.0	23.0	16.0	12.0	20.0	7.5	8.0	9.0
Agent %	40.5	33.3	52.2	44.5	57.4	30.8	55.8	46.3	52.5	25.0	52.2	46.9	50.0	17.5	60.0	37.5	44.5
Alcohol %	59.5	66.7	47.8	55.5	42.6	69.2	44.2	53.7	47.5	75.0	47.8	53.1	50.0	82.5	40.0	62.5	55.5
Absolute Alcohol																	
Yield gm. (%)	68.0	68.5	69.5	64.5	61.5	59.0	50.5	42.5	28.8	19.0	73.0	75.0	41.0	46.0	46.0	50.0	62.0

(3) Analytical Method

Ternary mixture of gasoline, alcohol, and water was analysed by following method. The mixture was at first washed with aqueous salt solution to extract alcohol and water in the mixture. Remaining oil was regarded as gasoline contained in the mixture. Aqueous extract was then distilled with a rectifying apparatus until all alcohol contained in the aqueous solution was distilled over. The content of alcohol was determined by measuring the specific gravity of the distillate. The amount of water was obtained by difference.

Analysis of two components mixture of gasoline and alcohol was achieved merely by extraction of mixture with salt solution and measuring the amount of remaining gasoline.

Purity of absolute alcohol was determined by specific gravity.

IV. Results

The results of experiments made in batch processes using various gasolines of different boiling ranges were summarised and shown in Table VII. For comparison, pure benzene was also used and the result was attached in the same table.

On the standpoint of economy, the effectiveness of dehydrating agents was characterised by four factors. These are defined as follows:

(1) Dehydrating factor ("Wirtschaftliche Wasserentziehung")

This factor expresses the content (%) of water in ternary azeotropic mixture, i.d.

$$\text{Dehydrating factor} = \frac{\text{Content of water in the aqueous layer}}{\text{Total amount of ternary azeotropic mixture}} \times 100$$

The greater is the factor, the better is the dehydrating agent.

(2) Decantation factor or separating factor ("Wirtschaftliche Dekantation")

This is a rate of separating water into lower layer and defined numerally as follows:

$$\text{Decantation factor} = \frac{\text{Total amount of aqueous layer}}{\text{Content of water in aqueous layer}}$$

(3) Azeotropic distilling rate of alcohol

This is a percentage of alcohol distilled over as an azeotropic mixture accompanied with dehydrating agent and expressed by following formule:

$$\begin{aligned} &\text{Azeotropic distilling rate of alcohol} \\ &= \frac{\text{Content of alcohol in ternary azeotropic mixture}}{\text{Total amount of ternary azeotropic mixture}} \times 100 \end{aligned}$$

If this factor is of smaller value, it shows a better dehydrating agent.

(4) Amount of dehydrating agent required

This is the amount of dehydrating agent required for removing unit amount of water in the alcohol as azeotropic mixture. This is, therefore, formulated as follows:

$$\begin{aligned} &\text{Amount of dehydrating agent required} \\ &= \frac{\text{Content of dehydrating agent in ternary azeotropic mixture}}{\text{Content of water in ternary azeotropic mixture}} \end{aligned}$$

The values defined by these four terms were also shown in the Table VII. Besides these factors the specific heat and latent heat of agent should be considered, but in this study these thermal properties were neglected.

As shown from the tables, 65-95° out from Miaoli gasoline is most effective and economic as dehydrating agent. In this case the composition of ternary azeotropic mixture is shown as follows:

Gasoline	52.1 %
Alcohol	23.2 %
Water	24.7 %

The results of continuous azeotropic distillation are shown in Table VIII. In the continuous distillation the composition of overhead distillate is, of course, not the same as that of true ternary azeotropic mixture, because more alcohol should be distilled over in order to remove excess of dehydrating agent so as to keep residue free from agent and water. In these continuous operations also 64-95° cut from Miaoli gasoline was shown to have excellent ability as dehydrating agent.

V. Conclusion

Gasoline containing aromatics can be used as dehydrating agent in stead of benzene for the preparation of absolute alcohol by azeotropic distillation. 65-95° fraction from Miaoli gasoline, which contains 25% of benzene, was found to be most effective and economic both in batch and continuous operations. Its application in industrial plant may be realized.

TABLE VIII

Azeotropic Dehydration by Continuous Process

Exp. No.	41	44	50	48	51	49	53	46	45	47	54	Ex. 2
Raw Alcohol	91%	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Initial charge gm.	30	20	"	"	"	"	"	"	"	"	30	30
Continuous charge gm.	200	200	"	"	"	"	"	"	"	"	400	200
Agent	Ben- zene	Miaoli Gasol.	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Boiling range	80	65-95	"	65-75	"	75-82	"	70-80	80-90	90-100	65-95	"
Amount used gm.												
initial	30	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
continuous	6	20	15	30	15	30	20	30	80	40	30	15
Overhead Temp.	65	59-53	59-61	57-59	59-58	62-63	62-63	60-63	64-66	67-69	59-61	59-61
Distillate from												
Lower layer												
Amount gm.	53	103	83	105	75	102	87	120	112	166	148	91
Agent %	17.9	15.5	9.6	11.4	9.3	21.6	19.5	24.2	28.6	14.5	149	15.4
Alcohol %	35.5	62.2	63.0	66.7	59.4	56.3	54.1	51.6	50.9	66.2	56.7	57.1
Water %	46.6	22.3	27.4	21.9	31.3	22.1	26.4	24.6	20.5	19.3	28.4	27.5
Hold-up and												
Intermediate												
Amount gm.	68	37	42	66	50.5	42	61	32	44	83	56	35
Agent %	33.8	48.6	66.6	57.6	59.4	71.4	37.7	65.6	40.9	42.2	35.7	60.0
Alcohol %	66.2	51.4	33.4	42.4	31.3	28.6	62.3	34.4	59.1	57.1	64.3	40.0
Residue												
Abs. alc.												
Yield gm.	129	127	140	112	134	132	118	128	123	45	263	138
" %	56.0	57.7	63.6	50.9	60.9	60.0	53.6	58.1	55.9	20.4	61.1	60.0
Purity %	98.5	98.5	98.5	98.5	98.0	98.5	98.0	98.0	97.5	98.5	98.0	98.5

Literatures

- (1) K. R. Dietrich: Neuzeitliche Herstellungsverfahren für absoluten Alkohol. *Z. angew. Chem.*, **43**, 40 (1930).
- (2) J. L. Gendre: Die Bedeutung der Wasserentziehungsmittel bei dem azeotropischen Verfahren der Alkoholentwässerung. *J. prakt. Chem.*, **130**, 23 (1931).
- (3) R. Fritzweiler und K. R. Dietrich: Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols. *Z. angew. Chem.*, **45**, 605 (1932); **46**, 241 (1933).
- (4) Y. Tanaka and T. Kuwada: Minimum boiling azeotropic mixture of ethyl alcohol and petroleum hydrocarbons. *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **29**, 162A (1926); **30**, 404 (1927).
- (5) S. Nakamura: Method of preparing absolute alcohol. *J. Fuel Soc. Japan*, **14**, 1326-38 (1935).
- (6) S. Hanada: Absolute alcohol for use of fuel. *J. Fuel Soc. Japan*, **14**, 1339-50 (1935).
- (7) K. Kurono: "Alcohol and absolute alcohol" (written in Japanese). Published from Maruzen Co. Tokyo, Japan (1937).

A CONTINUOUS METHOD FOR PREPARATION OF ACETIC ACID FROM ETHYL ALCOHOL

連續法自酒精製造醋酸

Reported by

M. C. Chang, F. T. Kiang,

張明哲 江輔濟

Vast amount of works have been done on the preparation of acetic acid from ethyl alcohol. Direct conversion either by vapor phase or liquid phase oxidation (11,12,13) had also been studied, but no successful commercial processes have been so far developed. In the two-step process, ethyl alcohol is first partially oxidized to acetaldehyde, then the acetaldehyde is further oxidized into acetic acid. Many workers have reported on the partial oxidation of ethyl alcohol (2,3,4,5,9) and claimed a yield of 77.0% (3) or 70.2% (9) using copper gauze or turnings as catalyst; 66.9% (4) using copper oxide on pumice; 80.6% (3) using silver gauze; and 76% (3) using an alloy of 90% Cu and 10% Ag based on dehydrated alcohol. Oxidation of acetaldehyde, has been carried out successfully in the liquid phase by batch process. Yield of acetic acid is approximately 90% (10) or above 95% (7). Well established industry, such as the acetic acid plant in the Shawinigan Chemicals Ltd. (14), employs a process by leading air through a solution of acetaldehyde in acetic acid containing cobaltous or manganous acetate as catalyst.

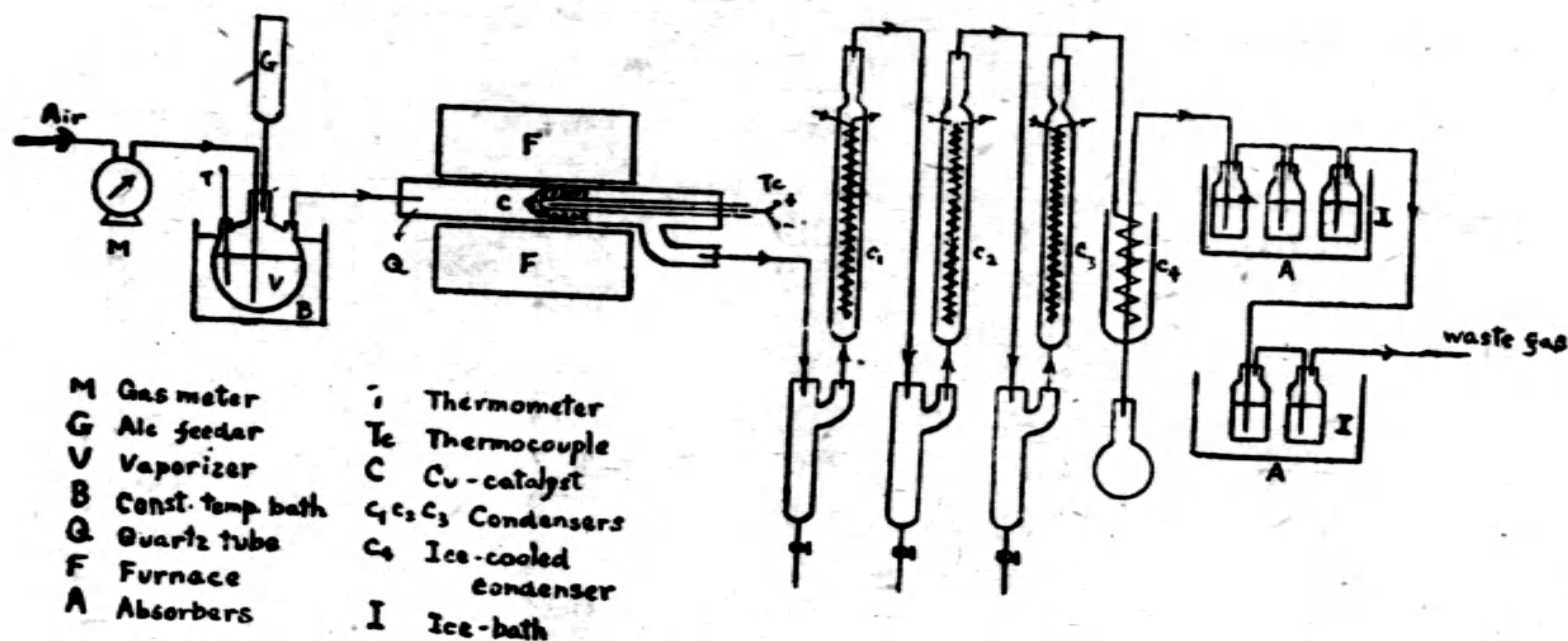
The oxidation of acetaldehyde by air is a gaseous-liquid reaction. Gaseous-liquid reactions are always preferably operated in packed towers where thorough contact of the two reacting components are available. Another advantage of the application of packed towers is that the operation can be made into a continuous one. Therefore, if an apparatus for oxidation of acetaldehyde employing packed towers is installed and linked with that for oxidation of ethyl alcohol, the continuous preparation of acetic acid from alcohol is possible without condensing the acetaldehyde as an intermediate product. This paper is to test the feasibility of such a process.

(I) Partial Oxidation of Alcohol:

Keyes apparatus (3) was simplified as in figure 1. Acetaldehyde and other liquid products were condensed in three water condensers and another ice-cooled condenser. Part of acetaldehyde failed to condense was absorbed by water in five widemouth bottles immersed in brine bath. Acetaldehyde in the condensates and absorbers was separated from water and unchanged alcohol by fractional distillation. Gaseous products and acids produced were not analyzed. The acetaldehyde produced was the amount actually obtained from fractional distillation.

Figure 1

Apparatus for Partial Oxidation of Alcohol



90% (by wt.) alcohol was used as raw material. Catalyst was a piece of 60 mesh copper gauze rolled in cone shape. Length of the cone was about 22 cm. The catalyst was reactivated after each experiment by heating the gauze in a reducing flame. Results are shown in table I. An average yield of 56.1% (air ratio: 3-5 approx.) was obtained, which was lower than that obtained by Keyes.

TABLE I
Oxidation of Alcohol in Quartz Tube
(diameter of tube: 3.14 cm)

Expt. No.	Air feed rate 1/min.	Air mole ratio	Temp. (ay.)	Alc. used gms.	AcH prod. gms.	Yield mole-%
3	3.72	7.30	614	285	76	27.7
10	3.50	6.45	636	296	135	49.3
4	3.00	6.26	589	240	107	46.6
1	3.71	4.74	609	390	207	55.2
6	3.44	3.44	631	442	239	56.6
9	3.53	3.07	631	474	233	51.4
8	3.50	3.01	628	479	275	60.0
7	3.53	2.88	636	434	237	57.1

The optimum conditions for the oxidation of ethyl alcohol in quartz tube were summarized as follows: (1) starting temperature of the catalyst is 370-400°C.; (2) preheating temperature is about 200-350°C.; (3) air mole ratio is about 3-5; and (4) space velocity is approx. 660 cc. of mixed vapor per square centimeter per minute.

As iron tubes are usually used as oxidation tubes in industrial applications, the experiments were repeated by substituting the quartz reaction tube with an iron tube of similar diameter. The results are listed in table II.

TABLE II

Oxidation of Alcohol in Iron Tube
(diameter of tube - 3.40 cm.)

Expt. no.	Air feed rate l/min.	Air mole ratio	Temd. (av.)	Alc. used gms.	AcH prod. gms.	Yield mole-%
28	5.10	6.15	529	374	107	29.9
25	5.19	5.75	542	370	128	36.2
36	5.39	5.68	591	363	125	36.0
21	5.11	5.30	483	523	146	29.2
20	5.06	5.25	407	523	149	29.8
27	5.19	4.95	514	417	124	31.1
35	5.55	4.94	624	357	113	33.1
11	4.38	3.22	534	623	192	32.2
14	3.71	3.10	509	602	157	27.3
12	4.09	3.06	487	597	182	31.8

A close examination of the oxidation temperatures (figure 2) shows that a part of alcohol was oxidized by the action of iron before the mixed vapors reached the copper catalyst. If the iron tube was not insulated, and the heat of oxidation was quickly removed so that the part of iron tube before the copper catalyst could not reach the temperature (about 400°C.) at which iron began to catalyze the oxidation, the reaction took place wholly in the position of copper catalyst, and it was very smooth and constant as in the case of using quartz tube (figure 3).

Figure 2

Temperature Curve of EtOH Oxidation
in Insulated Iron Tube

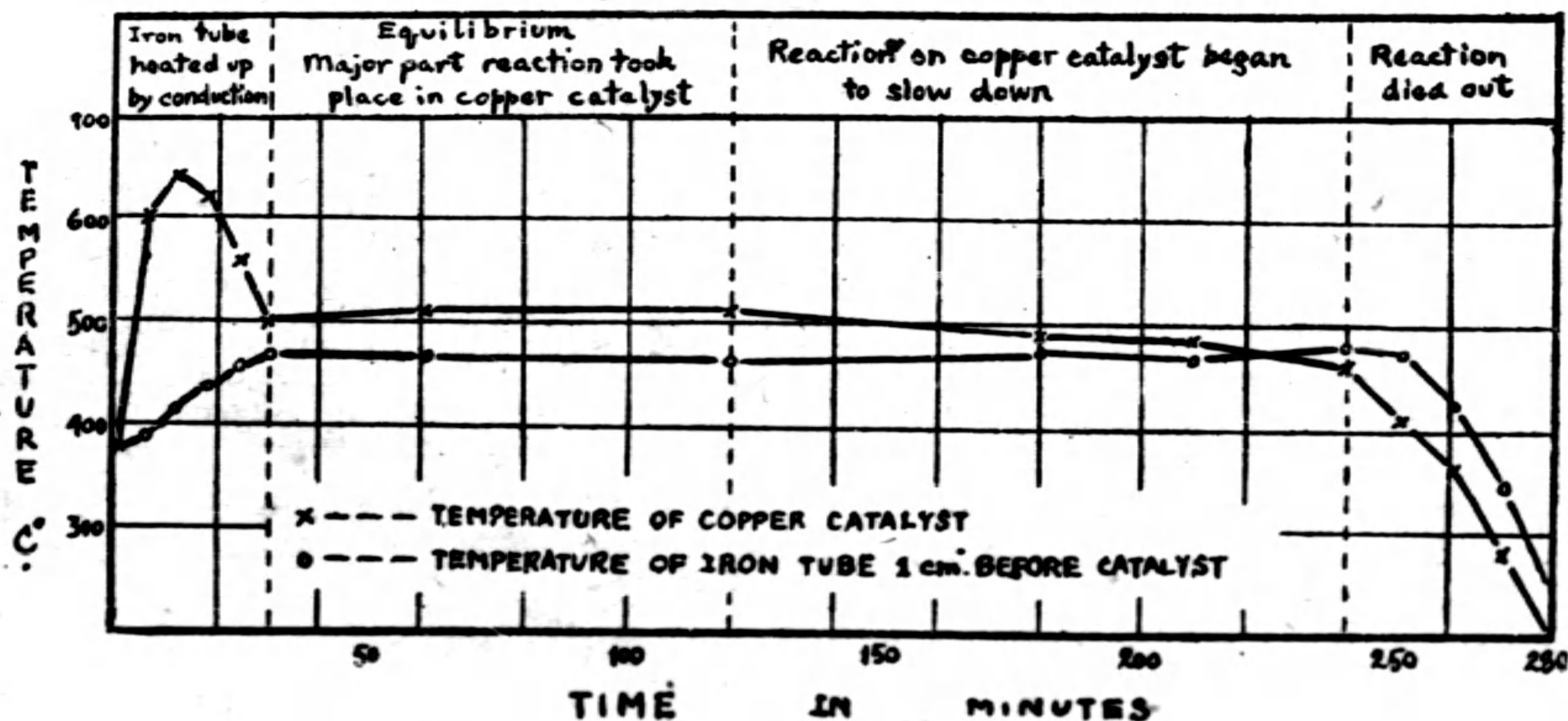
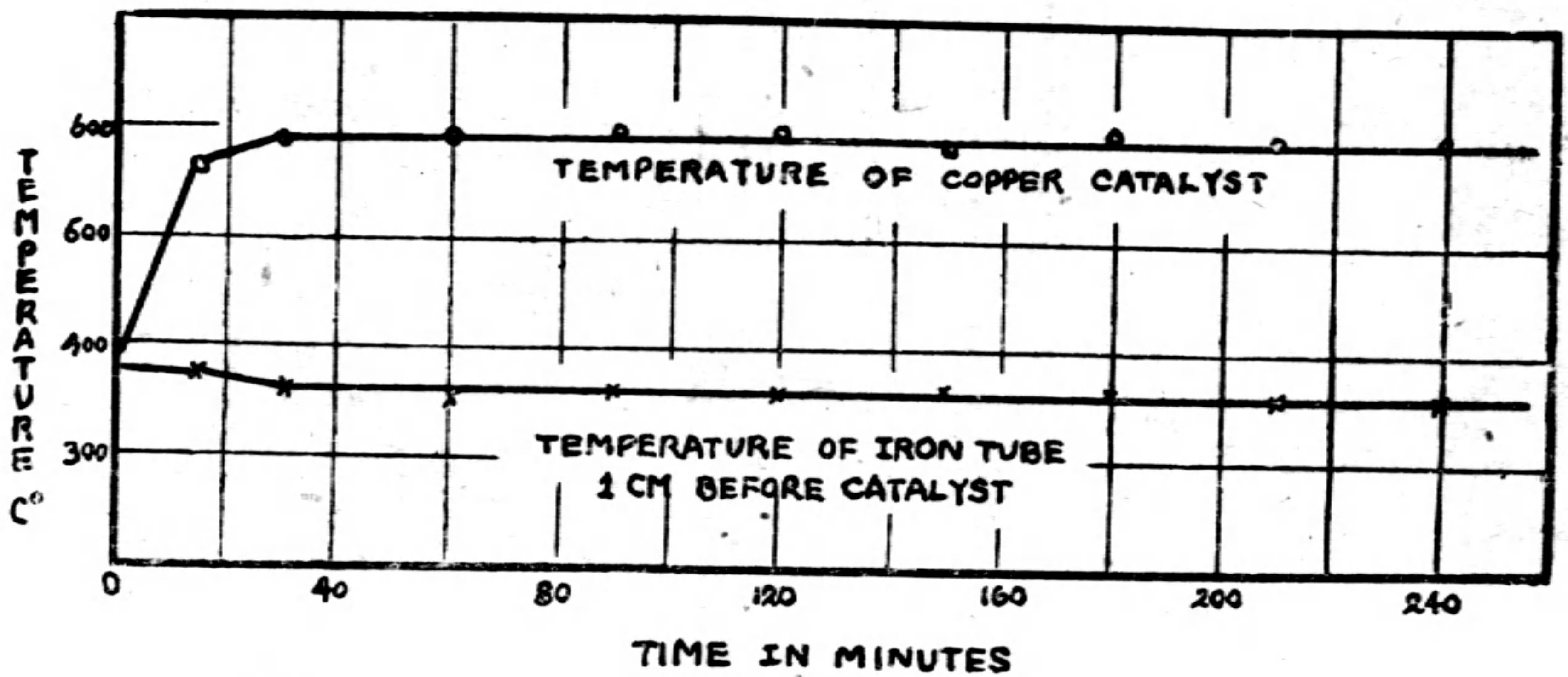


Figure 3

Temperature Curve of EtOH Oxidation
in Non-insulated Iron Tube



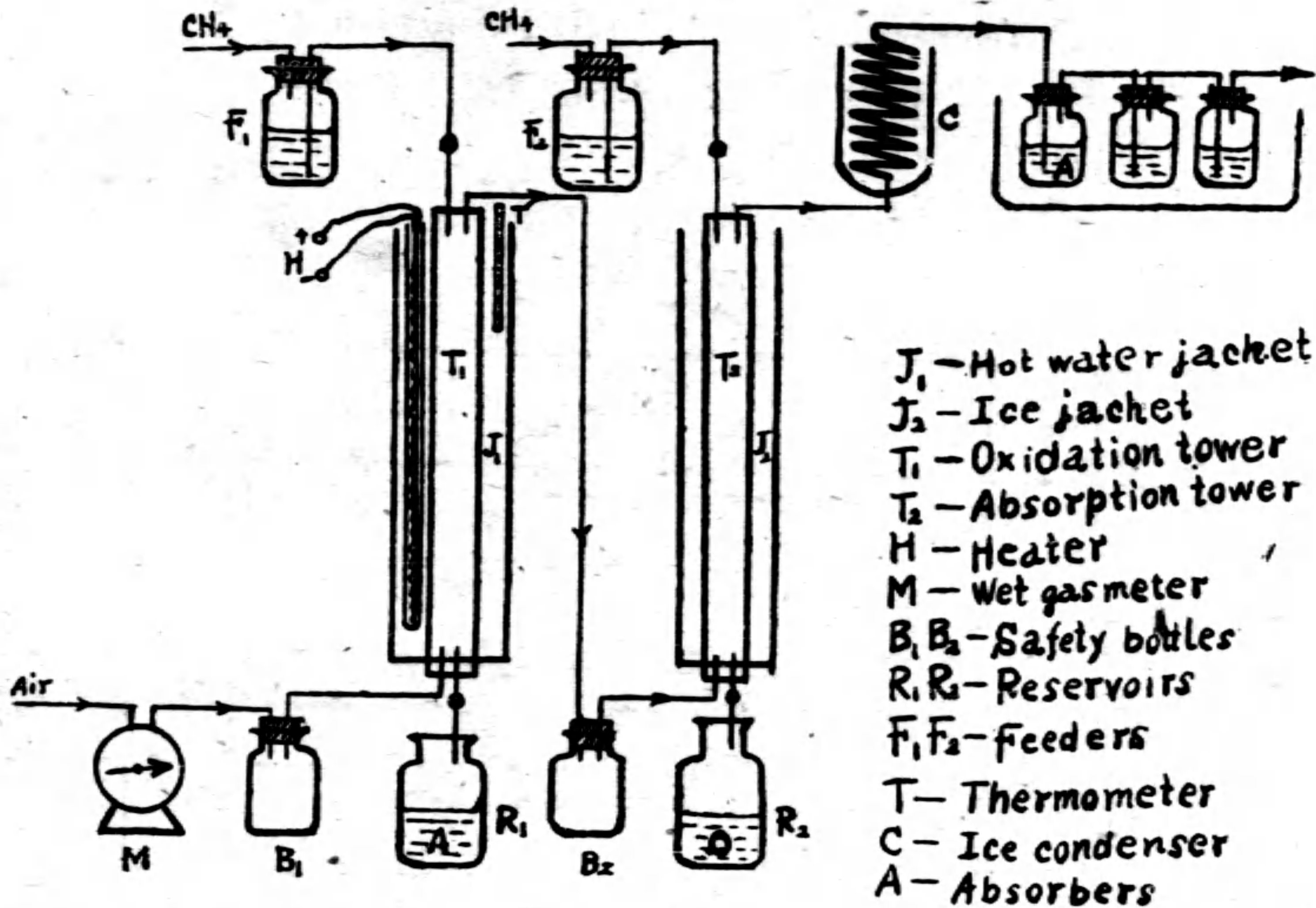
The average yield for experiments employing iron tube was about 31.8%, which was lower than experiments employing quartz tube. The defect for the application of iron tube was therefore: (1) iron would also catalyze the oxidation of alcohol and (2) iron would decompose acetaldehyde and alcohol at a temperature above 505°C.

(II) Oxidation of Acetaldehyde in Packed Towers :

A saturated solution of cobaltous acetate in acetic acid (at room temp.) was first analyzed for acid content and total acidity was calculated. 2,000 grams of this solution was taken and divided into two portions: 1,500 grams for preparing acetaldehyde mixture to be oxidized and 500 grams for preliminary absorption use. Known weight of acetaldehyde was added to the first portion and the mixture was shaken for complete solution.

Figure 4

Apparatus for Continuous Oxidation of Acetaldehyde



The packing of the towers were wetted by the cobaltous acetate solution. The stopcocks at the bottom of the towers were kept opened for 10 minutes for complete drainage. This operation was repeated at the end of each experiment, so that nearly equal amount of liquid would be held up in the towers. The temperatures of all parts were brought to the desired levels and the whole set of apparatus was tested for tightness.

Air and the liquid mixture were started to feed into the towers. The rate of feeding in the absorption tower was same to that in the oxidation tower. The stopcocks (s_3, s_1) were so adjusted that there were always a length of liquid column maintained in the towers to keep them sealed. When the acetaldehyde-acetic acid mixture run through the oxidation towers, part of acetaldehyde was oxidized and part was absorbed again in the absorption tower. Liquid drained from the oxidation tower (designated as A) containing a small percentage of acetaldehyde was transferred to the feeding vessel on the absorption tower and used further as an absorbing agent; while liquid drained from the absorption tower (designated as O) was transferred to the feeding vessel on top of oxidation tower and rerun for further oxidation. This operation was continued until analysis showed no increase of acid content in liquid A. Then the part of operation on absorption tower was discontinued and remainder liquid O was run through the oxidation tower. The total volume of liquid mixture was weighed, and analyzed for acid content and the total acidity calculated. The increase in total acidity was taken as the acetic acid produced. The absorbers were also weighed, analyzed and some amount of acetaldehyde separated out by fractionation.

TABLE III

Oxidation of Acetaldehyde Using One Tower

Expt. no.	Air feed rate l/min.	No. of runs	Tower temp.	AcH used gms.	AcOH prod. gms.	Yield mole-%
9	3.05	7	40.2	93	117	92.1
8	2.97	6	40.2	140	121	63.4
10	3.00	6	40.8	141	105	54.6
14	3.21	7	42.0	140	109	57.2
12	2.90	7	41.2	190	148	57.2
13	2.95	7	42.1	202	183	66.4
15	3.11	7	49.3	272	235	63.3
11	2.85	7	41.5	274	254	68.0

Results are shown in tables III and IV (see page 9). Yield of acetic acid is 61.9% in average. Rate of oxidation was greatly increased with the increase of tower temperatures. (shown in table V on page 9)

(III) An Example for the Continuous Process for Preparation of Acetic Acid from Ethyl Alcohol:

Apparatus was a combination of the two as described in part I and part II. Absorbers in part I were removed; the acetaldehyde vapor produced together with other gaseous substances were led into the absorption tower surrounded by an ice jacket, in which acetaldehyde was absorbed by acetic acid solution of cobaltous

TABLE IV

Oxidation of Acetaldehyde Using Two Towers

Expt. no.	Air feed rate l/min.	No. of runs	Tower T ₁	temp. T ₂	AcH used gms.	AcOH prod. gms.	Yield mole-%
19	3.01	6	46.0	44.4	296	217	53.8
18	2.77	6	46.0	46.0	288	188	47.9
17	3.36	6	49.7	48.1	281	217	56.6
23	1.49	5	45.5	43.9	213	178	61.2
22	1.06	5	44.1	43.0	202	134	48.6
24	1.48	4	62.8	60.1	198	171	63.3
21	1.82	4	47.1	44.0	191	189	72.8
20	1.90	6	39.7	42.8	177	156	64.6

TABLE V
An Example of the Rate of Oxidation

Experiment no. 21 bath temp. 45.6°			Experiment no. 24 bath temp 61.5°		
	AcCH %	Rate oxid.		AcOH %	Rate oxid.
start with	79.3		start with	79.0	
1st run	81.4	2.1%	1st run	81.7	2.7%
2nd run	85.9	4.5	2nd run	89.1	7.4
3rd run	88.0	2.1	3rd run	88.6	0.0
4th run	89.0	1.0			
5th run	88.9	0.0			

acetate and the other gaseous substances were passed through a water scrubber into air. Then the mixture of acetaldehyde and acetic acid containing the catalyst was runned into the two oxidation towers successively to be oxidized by a procedure similar to part II.

3,000 grams of saturated cobaltous acetate solution in acetic acid was taken as starting material. After taking up acetaldehyde and being oxidized, it was recycled till the end of the experiment. The products, acetic acid and acetaldehyde, were obtained from the acetic solution, the absorbers and the condensates. A small amount of ethyl acetate was also produced and its quantity was neglected in this experiment. Unchanged alcohol was separated from water and acetaldehyde from the condensates by means of fractional distillation. Results are shown in table VI. (see page 11)

(IV) Discussions :

Owing to lack of suitable apparatus such as acetic acid pumps, etc., the recycling of the catalytic solution was operated by pouring the solution from one vessel to another in the oxidation of acetaldehyde to acetic acid in part II and part III. Handling loss was considerable due to high vapor pressure of acetaldehyde and acetic acid. So the results of acetic acid yield in these parts were low.

According to literatures, yield of acetaldehyde from dehydrated alcohol using copper catalyst is 70% and yield of acetic

TABLE VI
An Example for the Continuous Method of
Preparation of Acetic Acid from Ethyl Alcohol

Time on tests	65 : 40 hrs.			
Temp. of Cu Catalyst	730°C.			
Temp. of oxid. tower	62.6°C.			
Air-feed-rate for oxid. of alcohol	2.54 l/min.			
Air mole ratio for oxid. of alcohol	3.75			
Air-feed-rate for oxid. of acetaldehyde	1.01 l./min.			
	<u>Alc. cont.</u>	<u>AcH cont.</u>	<u>AcOH cont.</u>	<u>Total wt. increase</u>
in AcOH soln.	—	—	522	805
in absorbers	—	126	194	328
in condensates	414	148	—	2554
Total	<u>414</u>	<u>274</u>	<u>716</u>	<u>3687</u>
Alcohol (90%) added	3807 grams			
Alcohol recovered	414 grams			
Alcohol actually used	3193 grams			
Yield AcH (mole-%)	8.97 %			
Yield AcOH (mole-%)	17.19 %			
Yield total (mole-%)	26.06 %			

acid from acetaldehyde by batch oxidation process is 90%, so an overall yield of 63% acetic acid from dehydrated alcohol is possible. According to the experiments in this paper, the acetaldehyde yield from alcohol (90% by wt.) is 56.1%, i.e. about 62% on the base of dehydrated alcohol. Acetic acid yield from acetaldehyde is only 62%, which could be improved to above 90% by estimation, if loss is prevented by suitable apparatus making the automatic control of the recycling of the catalytic solution in closed system possible. In view of this, an overall yield of 50-35 mole-% of acetic acid from dehydrated alcohol is not difficult to attain.

Since alcohol and molasses are abundant in Taiwan, the continuous process may be applied as a profitable commercial method for production of acetic acid. Calcium carbide is another source of acetaldehyde, and it is also in large scale production in this province. So the continuous production of acetic acid by oxidation of acetaldehyde in packed towers is highly recommended and more experiments on this topic are worthwhile trying.

LITERATURES

- (1) D.B.Keyes: Ind. Eng. Chem., 21, 1227 (1929)
- (2) D.B.Keyes: Ind. Eng. Chem., 23, 561 (1931)
- (3) D.B.Keyes: Ind. Eng. Chem., 23, 1260 (1931)
- (4) F.R.Lowdermilk and A.R.Day: J.A.C.S., 52, 3535 (1930)
- (5) R.M.Simington and A.Adkins: J.A.C.S., 50, 1449 (1928)
- (6) D.B.Keyes: Ind. Eng. Chem., 29, 1255 (1937)
- (7) Tadahumi Yano: J.Soc.Chem.Ind.Japan, 42, 297-8 (1939)
- (8) T.P.Hilditch: Catalytic Processes in Applied Chemistry, p. 381 (1937)
- (9) T.S.Tso: Report on preparation of acetic acid, this institute, (1947)
- (10) A.L.Klebanskii: Khim. Referat Zhur., 3, 86 (1940) (C.A. 36, 2520, 1942)
- (11) D.C.Hull: U.S. Pat. 2,237,803 and 2,333,157 (1943)
(C.A. 37, 138 and C.A. 38, 5386)
- (12) Wm.O.Kenyon: U.S.Pat. 2,184,556 (C.A. 34, 2395, 1940)
- (13) Ho-Ling Chang: Chemistry (China) 94-6 (1942)
- (14) A.F.Codenhead: Chem. and Met. Eng. 40, 184-88 (1933)

關於脫水及脫氫氣觸媒之研究

(第1報)

醋酸與3-甲基丁醇之氣相脂化

國立台灣大學理學院有機化學研究室 陳發清 賴永順

台灣化學工業製藥公司 科學研究所 (所長杜聰明博士) 吳灶

1. 緒 言

不均一系接觸反應於近日之有機化學合成上可稱非常發展,故其應用於工業界者甚多矣。在來 Alcohol 與有機酸之 Ester 化最普通者皆以濃硫酸為觸媒之液相反應也。但吾人此次所研究之方法係用固體觸媒氣相反應也。*

本研究之主要目的即

- (1) 求排除在來之 Ester 化之欠點。
- (2) 用後記之裝置,經觀察試料之通過速度,反應溫度,觸媒之影響及 Ester 之收量,等項目以資確立本法之良好條件。以下擬報告至現在所得之結果,惟尙有不備之點待後日補充。

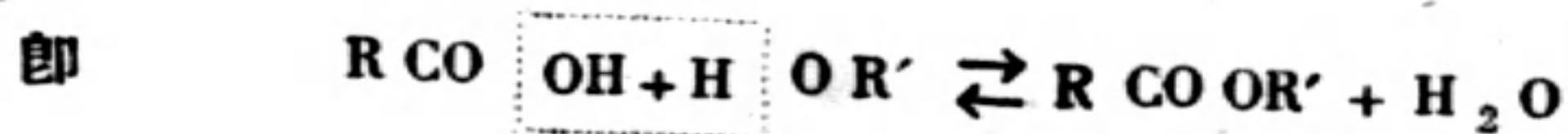
2. 液相下之 Ester 化

吾人先記過去四十餘年間各國之關於是項研究概況**以資觀察其發展趨向。

關於 Ester 化之機構有下列二說即



在來因由 Mercaptan 反應大約推定為 (a) 也。〔1〕到近年由 Robert, Urey, 〔2〕 Mumm 〔3〕 諸氏利用含有重氧 [O¹⁸] 之木精之 Ester 化研究實驗之結果,重氧盡入於所生成之 Ester 之事實,得以證明本反應之機構為 (a) 式。



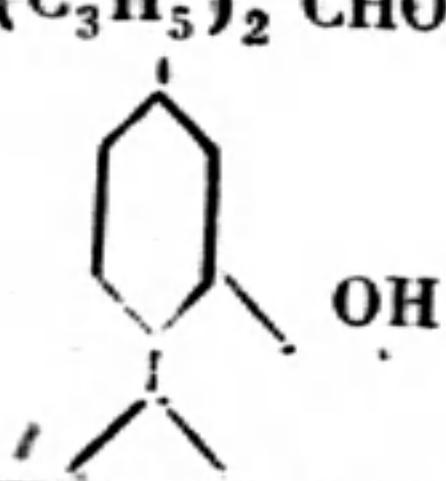
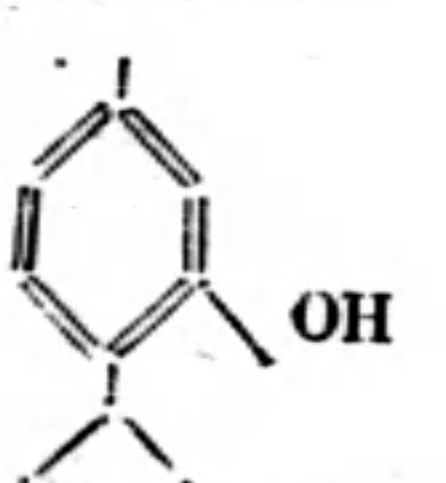
註.*. 在來因濃硫酸比較低廉,故被使用,而只為促進反應速度而已。除驅逐生成水或 Ester 於反應圈外以外, Ester 化 Limit 全無變化也。以下指出使用強酸之弊害。

(1) 腐蝕容器。(2) 發生染色及碳化。(3) 於高溫度下同時發生脫氫氣反應。(4) 異性化之發生。特於如 Linalol 之第3級 Alcohol 時即發生分解等等。

** 關於 Ester 化之研究報告及專利計共有 460 餘篇。

此反應為可逆反應，故雖由何端出發皆可得一定之平衡也。要達其 limit 普通約要 100~200 小時。於 155°C 溫度下之醋酸與種種 Alcohol 之 Ester 化限度及其平衡恒數 K 以第一表表示於下〔4〕〔5〕

第一表 醋酸與種種醇類之 Ester 化比例及其限度(在 155°C)

	Alcohol		Percent	Conversion	K
			1 時間後	limit	
第一級醇	Methyl	CH ₃ OH	55.59	69.59	5.24
	Ethyl	C ₂ H ₅ OH	46.95	66.57	3.96
	Propyl	C ₃ H ₇ OH	46.92	66.85	4.07
	Butyl	C ₄ H ₉ OH	46.85	67.30	4.24
	Allyl	CH ₂ =CH·CH ₂ OH	35.72	59.41	2.18
	Benzyl	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	38.64	60.75	2.39
第二級醇	Dimethyl carbinol	(CH ₃) ₂ CHOH	26.53	60.52	2.35
	Methyl ethyl carbinol	(CH ₃)(C ₂ H ₅)CHOH	22.59	59.28	2.12
	Diethyl carbinol	(C ₂ H ₅) ₂ CHOH	16.93	58.66	2.01
	Methyl hexyl carbinol	(CH ₃)(C ₆ H ₁₃)CHOH	21.19	62.03	2.67
	Diallyl carbinol	(C ₃ H ₅) ₂ CHOH	10.31	50.12	1.01
	Menthol		15.29	61.49	2.55
第三級醇	Trimethyl carbinol	(CH ₃) ₃ C·OH	1.43	6.59	0.0049
	Dimethyl propyl carbinol	CH ₃ ·CH ₂ CH ₂ ·C(CH ₃) ₂ OH	2.15	0.83	0.00007
	Phenol	C ₆ H ₅ OH	1.45	8.64	0.0089
	Thymol		0.55	9.46	0.0192

由上表可知第一級 Alcohol 大約相同。其中木精之 Limit, clinitial velocity 最大也。不飽和 Alcohol(allyl alcohol) 比較含有同數之碳之飽和 Alcohol (Propyl Alcohol) 其 Limit, K 其小也。苯基有阻礙 Ester 化之趨向。總括之 Ester 化之順序即如第三級 < 第二級 < 第一級。醋酸與 alcohol 之反應速度, 時間, 溫度, Ester 化%, 亦以第二表〔5〕〔6〕

第 二 表

室 溫	15 年 間	65.2 %
100°C	200 時間	65.6
170°	24 時間	66.5
200	24 時間	67.3

此結果由 Uanit Hoff [7] Thomsen, [8] Urech 諸氏之討論皆認與質量作用定律一致矣。

雖由添加強酸(如硫酸, 鹽酸等) Ester 化之速度大有被促進, 但同時可發生加水分解, 故其反應限度以無加強酸時無大差別也。如增加酸之用量亦不發現 Ester 化 % 之特別增加也。(試看第三表)

第 三 表	100°, 10 時間反應		
	0.67 %	HCl	67.6 %
	4.50 %	HCl	68.8 %

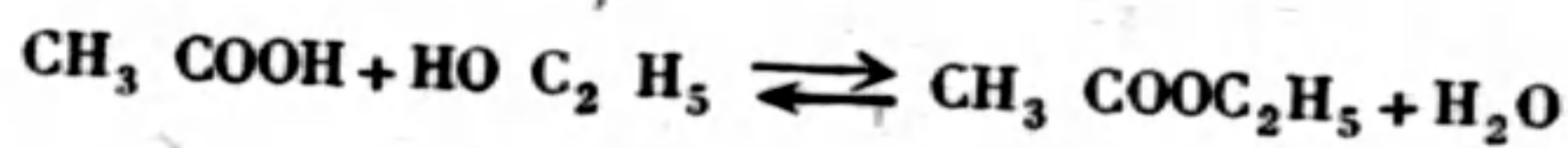
依乙酸甲酯 (Methyl acetate) 之加水分解之研究結果, 吾人可知添加酸時之反應促進作用係由氧離子之故也。故可知酸性鹽類亦有同一作用。其中鹽酸最大。

因使用鹽酸, 硫酸等強酸有上述種種弊害故過氯酸 (Perchloric acid), 磷酸, [11] 磺酸類 (P-toluene sulfonic acid 甲苯磺酸), [12] Twitchells 試藥, dodecanesulfonic acid, [13] 硼及氟化矽類 (Boron and Silicon fluorides), [14] Dihydroxyfluoboric acid, [15] Acid chlorid, [16] 酸式硫酸鉀, 強酸與弱鹽基之鹽 [17] Zn Cl₂, Ca Cl₂, Al Cl₃, Fe Cl₃, Mg Cl₂ 等以代試用。

此外尚有如金屬皂 (Co, Pb, Mg, Sn, Zn,) 金屬之粉末 (Sn, Mn, Bi, Pb, Ag, Cu, Zn, 其中 Zn 最佳), 金屬之氧化物 (Al, Pb, Mg)* Silicagel** 等皆特有專利已資實用, 又屬學術上有興趣者如紫外線, [20] 音波, [21] Electrical vibration, [22] 交流, 吡啶 (Pyridine), [23] 加壓 (Limit 不變) 等。待將來研究者有如使用 Esterases 等。

完 全 Ester 化

取例於乙酸乙酯 (Ethyl acetate) 以說明此問題本反應屬於可逆反應其反應到 66.7 % Ester 化之時則既再進行, 若要其再進行反應須將所生成之水 (或 Ester) 全部逐出, 其時可得達 82.1 % Ester 化, 再將水驅出理論上可得達近 100% 之成績也。



$$K = \frac{[\text{Ester}] \times [\text{Water}]}{[\text{Acid}] \times [\text{Alcohol}]} = 3.96$$

註. *. 作用為 Base exchange materials.

** 尚有議論之餘地

由本反應所生成之水可得依下列方法驅出也。

- (1) 在高溫度下送不反應氣體如二氧化碳 (CO_2) [26] 以資搬運水分。
- (2) 在減壓下使其反應。
- (3) 使用過剩之試料使其一面流出一面搬運水分。
- (4) 添加 Benzol, Toluene, Chloroform, Ethylenchloride, CCl_4 等。
- (5) 由使用 Betz—Holden 器得因水之自動驅除而無觸媒之存在亦可製造。

Iso amyl acetate 與水之二成分系在 93.8° (含有 H_2O 36.2%) 下則溜出。Iso amylacetate, Iso amyl alcohol 與水之三成分系在 93.6° (各含 24.31.2.44.3 % 之成分比例) 可使其溜出, 故先使此等溜出, 然後再使其反應則得其收量增加。使 Ester 化%增加之另一方法即增加 Alcohol (或酸) 之使用量, 例如用醋酸 1 mol Alcohol 5 moles 則其 Ester 化%依理論上則 94.5 %。Berthelot 氏等在 100°C 下於 83 小時之反應後得 96.6% 之結果矣。(附. Ester 化%與 Alcohol 之 mol 曲線表)

3. 在氣相下之 Ester 化

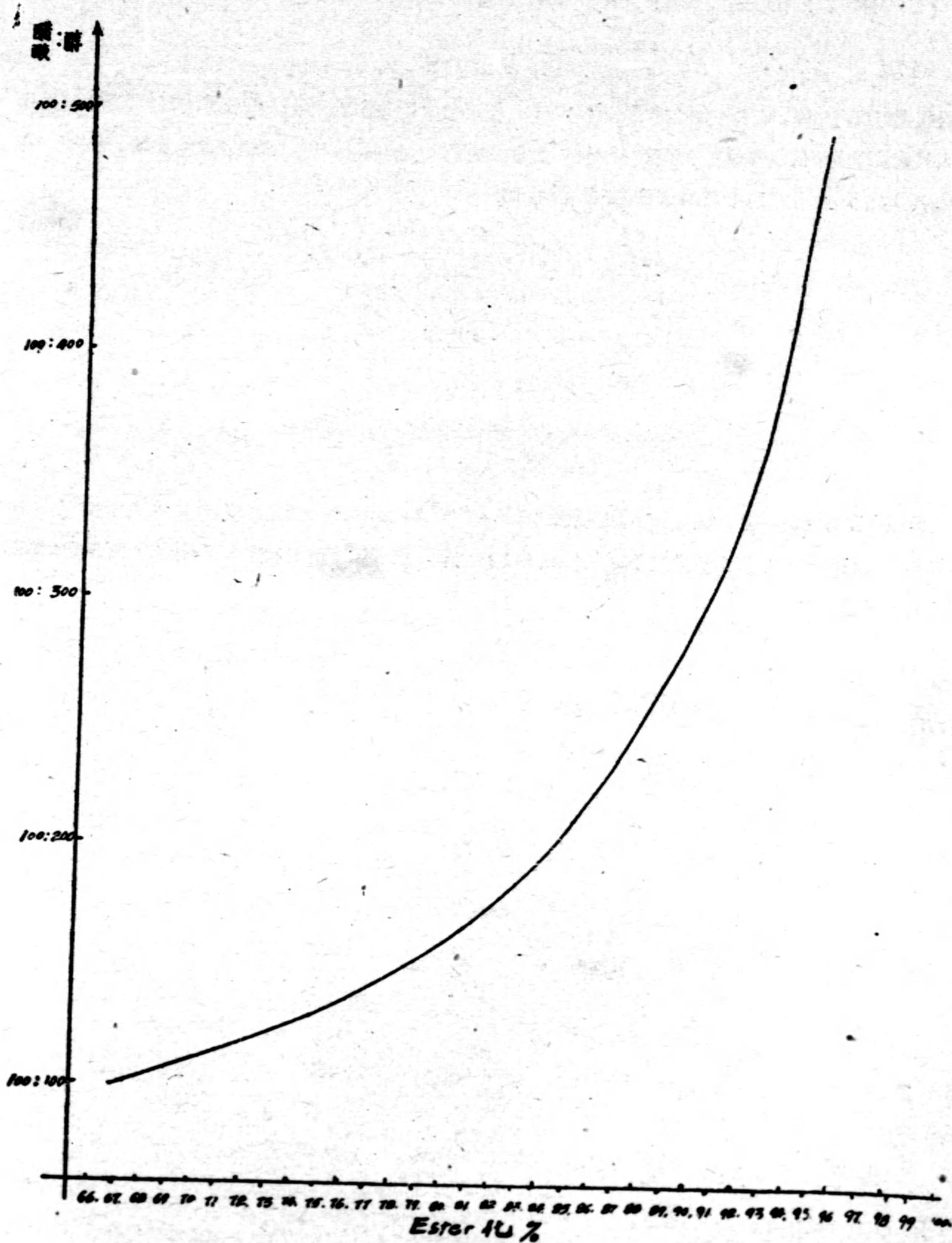
Berthelot, Pean de St Gilles [28] 於 1863 年使 1g 之試料 (Alcohol + 酸) 放於容量 5cc, 25cc, 62c 之容器內在 200°C 下使其反應各 20 小時各得 66.4%, 72.9%, 78.4% 之 Ester 化, 又在非常大之容量下使其反應時只得 49 % 之 Ester 化。依最近 Jatkar [29] 氏之報告其 Ester 化成績在 260°C 下得 75% 也。又 Essex, Clark [30] 諸氏已完成其熱力學之研究。

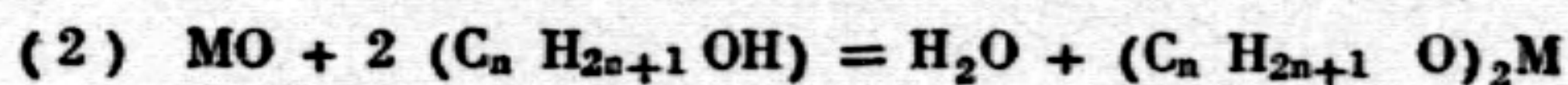
又近年來氣相下之 Ester 化比較在液相下之 Ester 化因有非常之差故引得衆人之注意。即液相 Ester 化之 limit 不由反應時之溫度而變故在 20°C 和 200°C 之時其 limit 無大差別。然在氣相下之 Ester 化則不得如此, 其 limit 依溫度之高低有甚大之差別, 例如在 300, 150, 76, 40 [31] 之 K 各 8.8, 30.0, 40.8, 122.0 也。氣相下之 Ester 化雖於 250°C 以上之溫度亦甚困難, 由少量之脫水觸媒之存在得容易到達其 limit。普通所使用之觸媒有 Silicagel, 金屬酸化物, 鹽類, [32] 25% 磷酸含有活性炭素, [33] 近來酸性白土, 活性白土也被使用也。(但不見詳報)

氣相下之 Ester 化雖有下列缺點, (1) 反應速度小, (2) 要大容量等也。但由觸媒之活性得使其一被解除, 即可提高其平衡又無如使用強酸時之短處, 故使其利用於工業上製造 Iso amyl acetate 也。即使用 ZrO_2 為觸媒於 240° 反應也。[34]

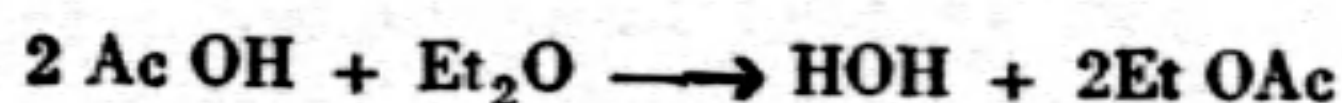
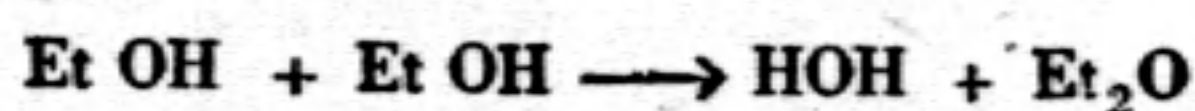
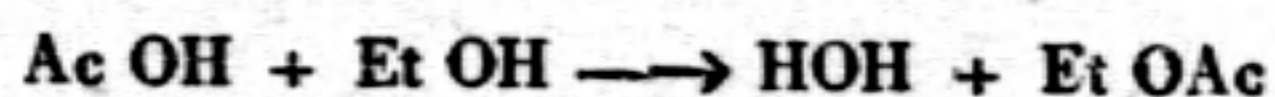
吾人選用 ZrO_2 以外之觸媒 (十數種) 其中特選可容易得到之本省產酸性白土 (北投產) 以資研究是次反應。

關於觸媒之活動機構雖有種種假設, 惟現在一般所認定者即 Alcohol 和無水酸化物之觸媒之間可生成一種不安定之中間生成物也。





茲因觸媒可以再生做，可再度使用。若得使 (1), (3)a 不得發生其反應即限於 (3)b 做其力得以提高。要如此吾人只使其溫度較低及避酸之分解及 Alcohol 之單獨脫水即可達其目的也。最近由無水鹽類 (例如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 之 Ester 化反應中有確認下列三種 [32] 即



4. 實 驗 裝 置

雖因本實驗屬於預備工作故在中途有種種之改造，但大畧使用如第一圖之裝置，反應管 (內經 17mm 外經 21mm 全長 100 cm) 之溫度到予定點之時，由定速度滴下裝置滴下所定速度之試料，然後使其於予熱部蒸發再使過通觸媒

5. 實 驗 操 作

試料： 下記之醋酸，3-甲基丁醇〔1〕各 1 mol 之混液。

(1) 醋酸，係由市販冰醋酸之再溜而得其沸點 117°C。

(2) 3-甲基丁醇 (Iso amyl alcohol)，係由市販 Fusel oil 用濃食鹽水洗後分別蒸溜而得。

含有成分

(1) 100° 以下(主溜分 93°)	36.1	n-Propyl alcohol
(2) 100~125	9.2	iso-Butyl alcohol
(3) 125~128	5.2	sec. butyl carbinol
(4) 128~129	3.5	„ CH ₃ ·CH·C ₂ H ₅ CH ₂ OH(128°C)
(5) 129~130	3.7	sec butyl carbinol
(6) 130~132	33.2	iso-amyl alcohol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} (130^\circ\text{C})$
(7) 132 以上高溜分	9.0	n-amyl alcohol, methylamyl carbinol (CH ₃ CHO HC ₅ H ₁₁) methyl heptylcarbinol, Phenyl ethyl alcohol, (CH ₃ CHOHC ₇ H ₁₅) (C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH)

本實驗中專使用 129~130°之溜分。

觸媒： 使金屬氧化物 (如Ti O₂, Zn O, MgO, CaO, Al₂ O₃, Al(OH)₃,) Silicagel, 活性白土, 台灣產酸性白土, 混之以水(不得過多)然後用成型機製成如薔。其長約 1~2 cm 再使其風乾, 白土先使其活性化(詳細待後報)然後與上次同樣處理。

6. 實 驗 結 果 (附關於 Amylene 生成之說明)

用北投產酸性白土為觸媒反應結果如第四表

No	反應溫度	滴下速度	溜出量				減量 cc	殘存酸定 量 N/10 NaOH cc	反應%		水洗除酸後			由加水分解所求之%			備考					
			第一受筒		第二受筒				理論上之%	粗製品(含有醇)	由理論上 所求之%		粗製品	純品								
			上層	下層	上層	下層					cc	g							D	cc	g	n
1	300	30/30	26.0	23.3	0.9	—	4.0	1.3	17.9	17.9	16.1	13.7	1,392	15.23	7.4							
2	"	"	25.5	22.2	0.87	3.3	1.2	4.0	13.87	13.81	16.3	13.8	"	15.80	9.5							
3	"	"	26.5	23.7	0.89	1.2	2.3	7.8	13.50	13.47	18.0	15.3	"	15.83	9.7							
4	"	"	28.0	25.5	0.90	0.8	1.2	4.0	16.60	16.60	18.5	15.7	1,394	15.80	8.2							
5	350	"	26.5	23.6	0.89	1.0	2.5	8.1	14.85	15.10	16.4	13.8	1,393	15.6	9.0							

反應溫度 300°C, 流速 1cc/1 分鐘, 試料使用量每回 30cc, Ester 化 % 45 ~ 54%, 理論上反應率 68 ~ 83% 尚使其流速減少和提高溫度 (350 ~ 400) 想了增加。

減量……係由被觸媒吸收, 及低溜分 (Amylene) 之飛散, 與溜帶於容器所致, 特因第一回之減量很多故由第二回以下始施行酸之定量。
反應%……反應後減少之酸看做全部為 Ester 化所消費故由其殘量之定量依 Curve 1 求之。

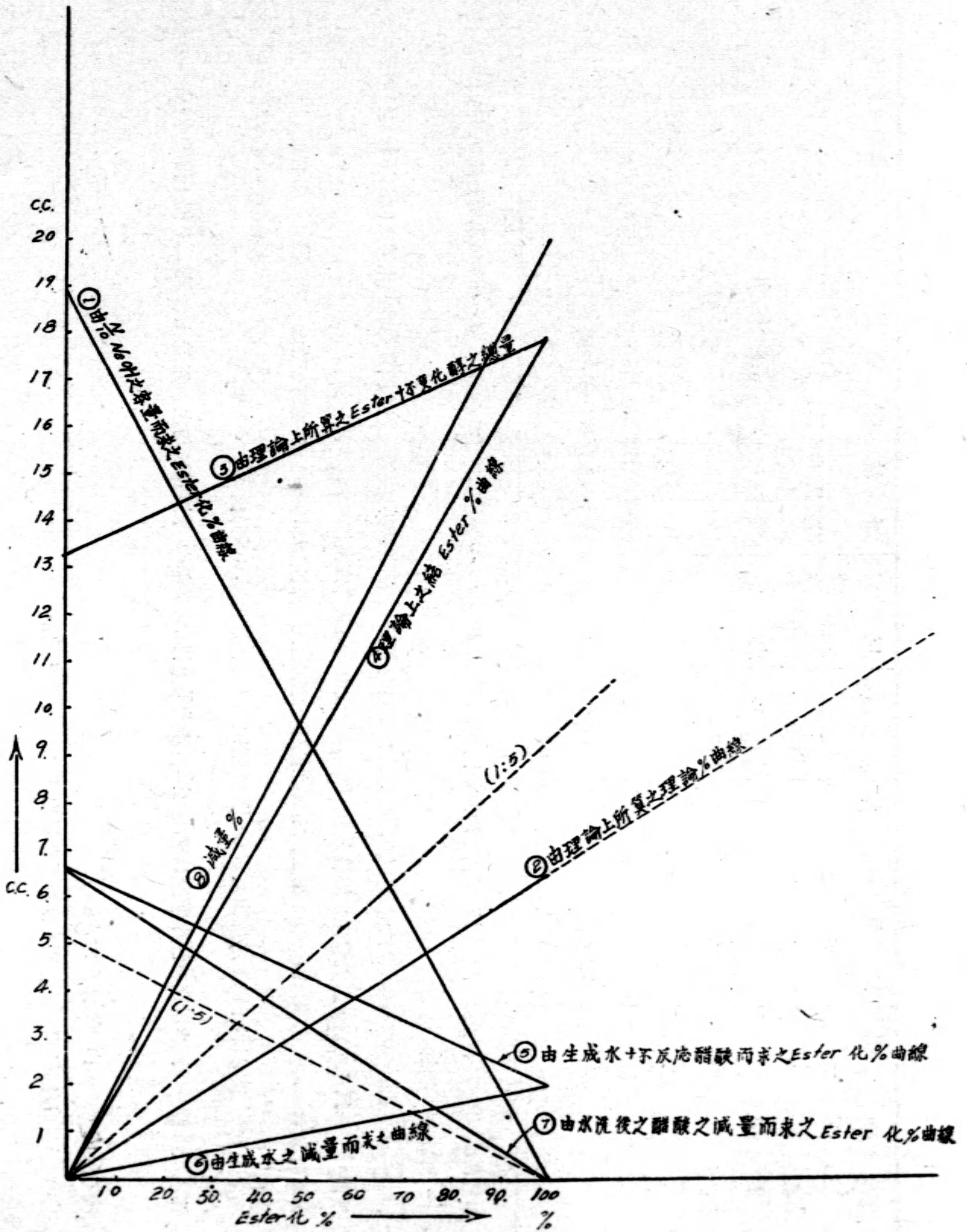
殘存酸定量……反應後反應液分二層故取上層之液體洗之以水 (每回用水 100cc) 然後與下層合一起取其 1cc 再加水 10cc 後用

$\frac{N}{10}$ NaOH 滴定, 對平衡上之理論上 Ester 化 % 假定到達平衡狀態為 100% 由 Curve 2 求之。

粗乙酸戊酯……減少酸之百分率看做反應 % 之時, 水洗後應得之。Ester + 未反應烷基之 cc 理論上 (但假二者都不溶於水) 由 Curve 3 求之。

純乙酸戊酯……由 Curve 4 求之。

Curve 5 即反應結果水洗後應有之減量曲線由 Curve 6, 7 求之。



第五表 由北投產酸性白土為觸媒之脂化成績

No	反應溫度	滴下速度	溜出量				減量		殘存酸定量		反應%		水洗		除酸後		由加水分解所求之%			備考	
			第一受筒		第二受筒		cc	%	N/10 NaOH	cc	由減少量所求 2%	理論上之 %	粗製品	含有醇 n	由理論上所求之%	粗品	純品				
			cc	g	D	cc															
							上層	下層													
6	300	30	12.5	11.0	0.88	9.6	7.9	26.5				10.8	10.0	1.387							
7	"	30	23.5	19.7	0.86	4.5	2.5	8.2	15.28	15.00	49	13.7	11.7	1.392	15.60	8.9					
8	"	"	24.5	21.0	0.86	4.3	1.2	4.0	15.05	15.15	49	14.5	12.4	"	15.60	8.9					
9	"	"	27.0	24.0	0.89	2.7	0.3	1.0	15.20	15.10	49	13.7	11.6	"	15.60	0.9					
10	"	"	28.0	25.6	0.92	2.1			14.78	14.69	51	15.5	13.2	"	15.70	9.1					
11	"	"	27.3	24.2	0.38	2.4	0.3	1.0	14.69	15.16	48	17.0	14.5	1.393	15.55	8.7					
12	"	"	27.6	25.2	0.91	1.7	0.7	2.3	15.89	15.38	48	17.5	14.5	1.392	15.55	8.7					
13	"	"	25.8	22.2	0.89	1.6	2.6	8.7	12.89	12.84	57	15.8	12.5	"	16.00	10.2				鼠色着色	

反應溫度 300° C 流速 1cc/1分鐘, 脂化率 48~57% 對平衡狀態所算之理論上 %68~83% 雖因時間之經過不發現觸媒能力之降下, 總共 13 回之反應後所得之低溜分 (即只由脫水而生之 Amylene) 9.5 cc

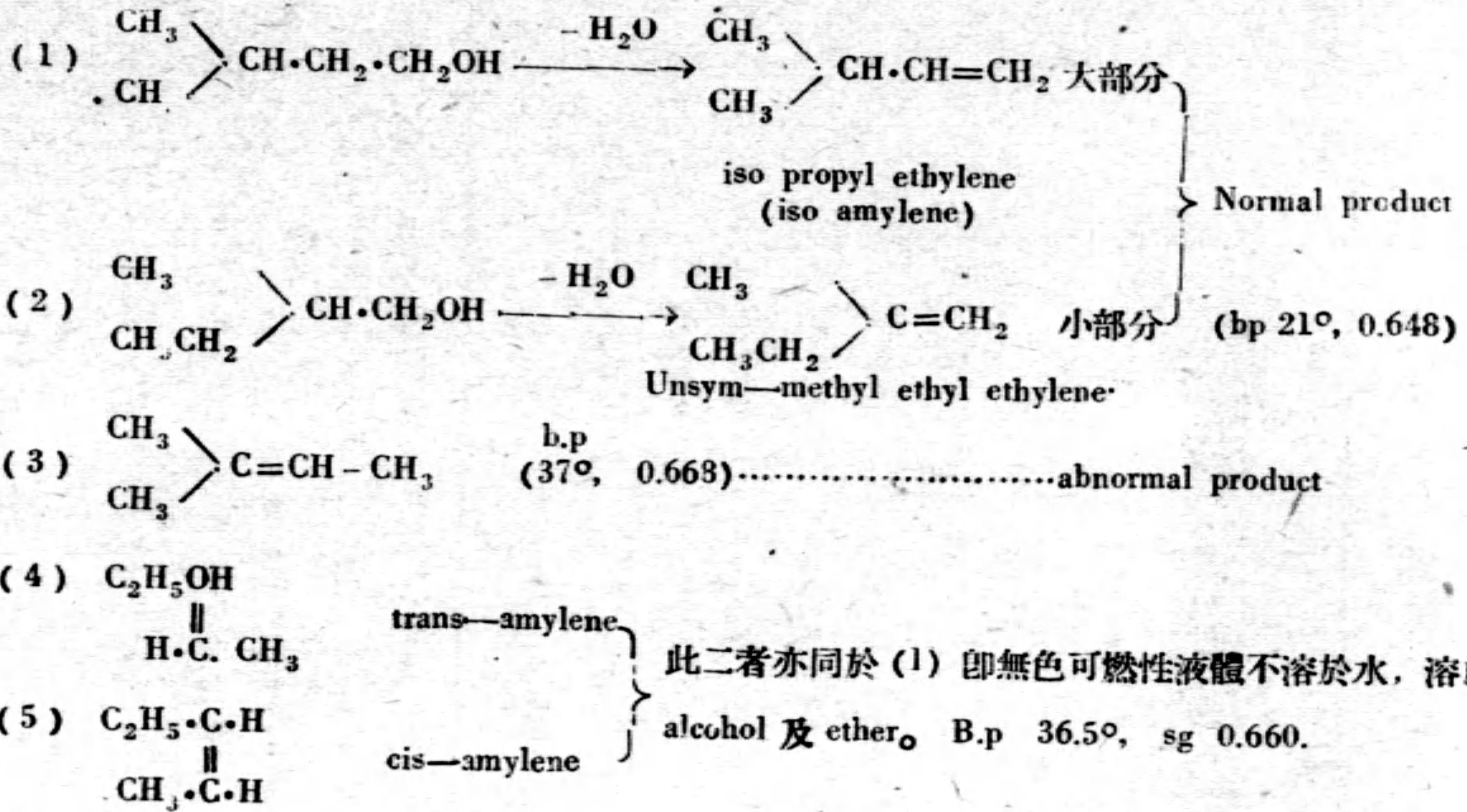
捕集於 2, 3 的受器

夫夫 5 cc 3.5.....s.g. 0.70
4.5 cc 2.8 0.62

對使用 Alcohol 之百分率是 4.2%。

關於溜帶於 R₂ 之揮發性液體

3-甲基丁醇 (Amyl alcohol) 於 350° 以上之溫度下會發生脫水反應而生成 Amylene (理論上有五種之異性體) 本研究所用之 3-甲基丁醇 (Amyl alcohol) 是沸點 130° 之溜分故其成分是 Iso butyl carbinol (大部分 B.p 130°C) 及 Secondary butyl carbinol (小部分) 之混合物。故脫水反應後應生成 Iso amylenes (大部分) 及 Asymmetric amylenes (小部分) 倘因 Abnormal Product 之生成 Trimethyl ethylene 也得存在。



第六表 解 媒

No.	反應溫度	滴下速度	溜 出 量				減 量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ -NaOH c.c.	反 應 %		水 洗 除			酸 後		由加水分解所求之%			備 考	
			第一受筒		第二受筒				由減 少量 所求 之%	理論 上之 %	粗製品 (含有醇)	n	粗製 品	由理論上 所求之%	粗製 品	純品				
			c.c.	gr.	D	c.c.														
14	300	30cc 30分	27.0	24.2	0.90	0.5	2.5	12.5												
15	"	"	30.0	26.5	0.88	—	—	—												
16	"	"	29.0	25.0	0.86	1.5	—	—												
17	"	"	25.5	22.3	0.89	—	4.5	22.2												
18	"	"	28.5	24.9	0.87	1.1	0.4	2.0												
19	"	"	27.0	23.3	0.86	2.0	1.0	5.0												
20	"	"	28.0	24.7	0.88	2.1	—	—												
21	300	30cc 30分	25.7	22.3	0.87	2.2	2.2	11	7.55	7.40	7.6	11.6	21.3	18.1	1.396					
22	"	"	26.5	24.3	0.91	1.4	2.1	10.5	10.00	10.00	6.7	10.2	21.9	18.5	"					
23	"	"	22.5	26.0	0.88	0.6	—	—	11.62	11.66	6.1	9.4	21.5	18.2	"					
24	"	"	30.0	27.0	0.90	0.4	—	—	13.05	12.90	5.7	8.7	23.6	20.0	1.397					

以上茲因想求之於蒸溜曲絲故附於蒸溜(成績待後報)

10 分間 300°C 加熱後再繼續

第九表 觸媒

No.	反應溫度	滴下速度			溜出量			減量 c.c.	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應%		水洗除酸後			由加水分解所求之%			備考		
		第一受筒	第二受筒		第一受筒	上層	下層			粗製品(含有醇)	由理論上 所求之%	粗製品	純品	c.c.	gr.	n	由理論上 所求之%		粗製品	純品
			c.c.	gr.																
25	300	30cc	29.3	26.0	0.89	0.6	0.1	12.32	10.30	5.8	8.9	22.3	18.9	1.397						
26	"	30分	28.5	2.45	0.86	1.6	—	10.55	10.55	6.5	10.0	22.5	19.0	1.396						
27	"	"	28.5	24.5	0.86	1.6	—	9.37	8.69	6.9	10.6	22.8	19.2	1.398						
28	"	"	28.0	24.3	0.87	2.2	1.0	7.80	6.51	7.5	11.5	23.2	19.7	1.396						
29	"	"	27.0	23.6	0.87	2.0	—	8.53	9.30	7.2	11.0	22.0	18.6	—						

TiO₂ 此 ThO₂, ZrO₂, ZrO₂ 更優秀在 300°C 30cc/30 分之流速下得 61~76% (理論上 91~116%) 之 ester 化% 將流速降抵到 1cc/3 分之程度想得更好之成績(有再試之必要)

第七表 觸媒 (無)

30	250	30cc	28.7	25.4	0.88	1.3	4.3	20.02	20.03	17	20	21.0	17.7	1.398				
31	300	"	29.3	25.8	0.88	0.7	2.3	20.52	20.56	18	24	19.6	16.5	1.399				
32	350	"	29.8	26.5	0.89	0.2	0.7	20.30	20.40	19	23	21.2	17.9	1.397				
33	400	"	30.0	26.8	0.89	—	—	19.61	19.00	20	31	20.2	17.0	1.397				

第八表 觸媒 Al₂O₃ (反應前加熱於 300°C 達 2 小時)

34	300	20cc	15.5	13.5	0.87	4.5	22.0	11.22	11.24	41	62	9.7	8.0	1.399	15.2	7.40
35	"	62分	19.5	17.0	0.87	0.5	2.5	13.01	13.02	32	49	13.5	11.2	1.398	14.8	5.80
36	400	"	19.5	17.0	0.87	—	—	12.27	12.32	36	55	10.1	8.5	—	15.0	6.50
37	"	"	19.8	17.2	0.87	—	—	12.88	12.85	33	51	10.4	8.7	1.399	14.85	5.95
38	450	"	15.0	12.8	0.87	3.3	17.0	13.20	13.14	31	49	6.5	5.4	—	14.80	5.60

300°C, 20cc/60 分 Ester 化 % 31~36. 由理論上算之則 42~55%
理論值與實驗值之差甚大, 想因 amylene 之生成乎, (400°, 450°C)

39	300	20cc 60分	16.5	14.2	0.85	0.4	3.1	15.0	10.03	10.17	47	10.7	8.9	1.399	15.50	8.50
40	"	"	19.5	17.0	0.87		0.5	2.5	11.68	11.62	39	13.0	10.8	"	15.15	7.15
41	350	"	19.3	17.0	0.87	1.0	—	—	12.88	12.98	32	1.10	9.0	1.398	14.80	5.80

於300°, 350°C之溫度下 Ester 化 % 即 32~39%. 由理論上算之則 49~60% 也。

第十表 觸媒, Silicagel (武田製) 重量 20g 全長 35cm

42	300	20cc 60分	10.7	9.6	0.9	3.3	6.0	30.0	10.70	10.69	44.0	—	5.5	4.6	1.399	15.35	7.95
43	"	"	20.0	17.5	0.88	—	—	—	13.15	13.10	13.10	48	14.3	11.9	1.398	14.80	5.80

Silicagel 雖頗被一般利用, 但於本實驗其成績只 31.5% (Ester) 由理論上算之則 48% 而已。使溫度提高達 400°C 或施行 Silicagel 之活性化時想得提高其成績。

第十一表 ZnO (提前處理 4 小時於 150~200°) 重 60g 全長 26cm

44	300	20cc 60分	16.1	14.0	0.87	1.0	2.9	14.0	—	—	—	—	—	—	1.394	—	—
----	-----	-------------	------	------	------	-----	-----	------	---	---	---	---	---	---	-------	---	---

因反應管不通故不得中途而止矣。

第十二表 MgO, 重量 40g, 全長 46cm

45	300	20cc 60分	9.5	8.0	0.84	1.5	9.0	—	1.58	1.60	92.5	7.5	6.2	1.399	16.65	—
46	"	"	15.5	13.0	0.84	0.3	1.2	6.0	3.25	3.34	83.5	12.7	10.5	1.396	15.00	—
47	"	"	19.8	15.5	0.80	0.2	—	—	4.79	4.72	75.0	16.7	13.7	"	16.80	13.50
48	"	"	17.6	14.9	—	—	2.4	12.0	4.40	4.47	78.0	14.5	11.9	1.397	16.95	14.05

Ester 化 % 75~83.5%。由理論上算之則 107~125% 也。

第十三表 觸媒

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量				減量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應%		水洗除酸後			備考
			第一受筒		第二受筒				由減少量 所求之%	理論 上之%	粗製品(含有醇)			
			上層		下層						c.c.	gr.	n	
			c.c.	gr.	D	c.c.			c.c.	粗製品				
49	300	$\frac{20cc}{60分}$	6.5	4.8	0.74	2.7	0.48	0.44	93.5	4.7	3.7			
50	"	"	9.7	7.9	0.81	2.7	2.42	2.53	8.70	8.6	6.8	15.65		

減量甚多,又成績不良,(要改良)。

第十四表 活性白土, (舊品)

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量	減量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應%		水洗除酸後			備考					
		第一受筒		第二受筒		由減少量 所求之%	理論 上之%	粗製品(含有醇)								
		上層		下層				c.c.	gr.	n		由理論上 所求之%				
		c.c.	gr.	D	c.c.	c.c.	粗製品					純品				
51	300	$\frac{20cc}{60分}$	3.5	2.2	0.63	3.1	13.4	67.0								
52	"	"	8.0	5.5	0.70	8.2	3.8	19.0	15.08	15.16	21	32	6.0	3.8	14.30	3.80
53	"	"	8.0	5.5	0.70	8.9	3.1	19.0	18.31	18.21	5	25	6.0	4.2	13.55	0.90

減量甚多,成績不良(特於水洗後) (想舊白土之品質不良乎)。

第十五表 MgO 重量 40g, 全長 46cm

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量	減量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應%		水洗除酸後			備考					
		第一受筒		第二受筒		由減少量 所求之%	理論 上之%	粗製品(含有醇)								
		上層		下層				c.c.	gr.	n		由理論上 所求之%				
		c.c.	gr.	D	c.c.	c.c.	粗製品					純品				
54	300	$\frac{20cc}{60分}$	9.5	8.2	0.86	1.1	9.4	47.0								
55	"	"	16.5	14.1	0.86	0.3	3.2	16.0	5.95	5.85	69	10.5	12.5	10.3	16.50	12.40
56	"	"	18.0	15.0	0.83	0.3	1.7	8.5	4.0	4.0	79.5	12.0	15.2	12.5	19.00	14.35
57	"	"	17.0	14.5	0.85	0.3	2.7	13.5	5.3	5.0	73.5	11.0	13.0	11.1	16.15	13.13
58	"	"	11.0	9.3	0.85	0.3	8.7	4.30	3.6	3.6	81.5		8.7	7.5	17.15	14.70

(水洗除酸後收量較少,與理論值不一致) 收量 69~75.5%

由理論上算之則 105~120%也。

第十六表 觸 媒

No.	反應溫度	滴下速度	溜 出 量			殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應 %		水 洗 除			酸 後		由加水分解所求之 %			備 考	
			第一受筒		第二受筒		減 量	由減少量所求之 %	理論上之 %	粗製品(含有醇)	由理論上所求之 %	粗製品	純品					
			上 層	下 層														c.c.
59	300	20cc 60分	10.0	3.0	0.80	3.5	6.6	33.0	6.80	6.89	7.3	5.6	16.30	11.30				
60	"	"	18.7	15.8	0.84	1.5	—	—	9.70	9.70	14.1	11.3	15.60	8.95				
61	"	"	19.2	16.5	0.86	0.8	—	—	10.40	10.30	23.3	10.7	15.45	8.35				
62	"	"	19.5	16.7	0.85	0.8	—	—	10.78	10.40	13.8	11.1	15.45	8.35				
63	"	"	19.2	16.7	0.86	0.3	0.5	5.0	10.00	10.00	14.7	12.2	15.55	8.70				

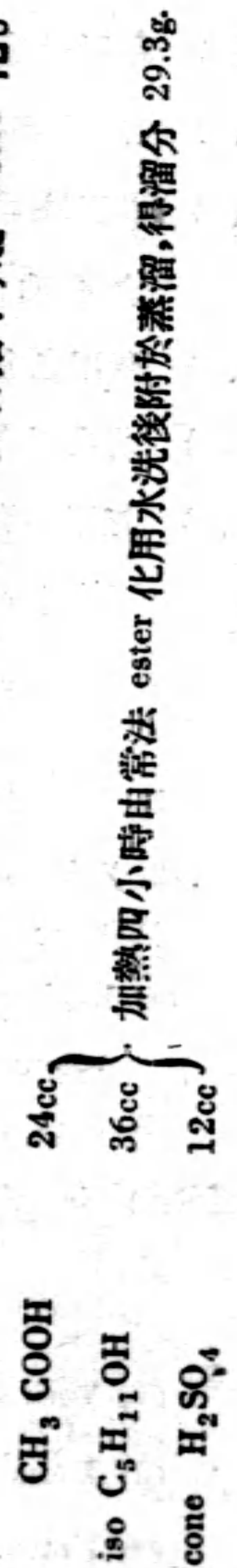
Ester化% 45.8~49.5%，由理論上算之則 70~75%
較無處理(即活性化)之 Al_2O_3 更佳。

Ester 加水分解百分率之測定

試驗番號 64. 用純 Iso amyle acetate 26g 與水 36g 同時送入反應裝置(第一圖觸媒)流速 $1^{\circ}C/3$ 分間。反應液分二層，上層 25.2g 下層 2.1g 照前同樣處理後用滴定法定量，其 Hydrolysis 成績 2.4%。

試驗番號 65. 用純 Iso amyl alcohol 9.0g 與水 1.2g 照前同樣操作得上層 8.7g. 下層 1.0g 滴定結果 Hydrolysis % 1.5%。即在 $300^{\circ}C$ 之溫度下(無用觸媒)所生成之 Ester 之加水分解只 1.5~2.4% 也。

關於普通法(以硫酸為觸媒在液相下)之 Ester 化。



(1) 72~100°C	1.3.....4.4%	
(2) 100~130	2.3.....7.8%	
(3) 130~135	2.0.....6.8%	
(4) 135~137	2.4.....8.2%	} 72.1%
(5) 137~139	7.8.....26.6%	
(6) 139~141	6.8.....23.2%	
(7) 141~142	4.3.....14.7%	
殘渣	2.3.....7.8%	

7 總 括

- (1) 利用醋酸與 3-甲基丁醇於觸媒之存在下研究氣相下之 Ester 化反應。
- (2) 在 300°C 之反應時試料之滴下速度 1cc/1 分對收量之方面看來頗不適當。
- (3) 普通法 Ester 化之粗 Amyl acetate 之收量對其試料 (醋酸) 所算之%為 62.1 (對平衡狀態時之理論上之%為 94.6%) 又純 amyl acetate 之收量者 45.0% (對平衡狀態時之理論上% 68%) 也。
- (4) 所用之金屬氧化物觸媒與其反應%如下。(表畧)
- (5) 北投產白土, 氧化鎂俱有優秀之脫水觸媒之性質, 得與 TiO_2 , [24] (ZrO_2 , ThO_2) 並肩。
- (6) 無用觸媒時之 Ester 化反應之逆反應, 即 Ester 與水通於 300°C 之反應管內, 得發現其加水分解百分率在 1.5~2.4% 之範圍內。

Litelatue Cited

- (1) Reid, Am Chem J., 43, 489 (1910)
- (2) Robert, Urey, J.A.C.S. 60 2391 (1938)
- (3) Marum, Ber., 72, 1874 (1939)
- (4) Knob' ich, Z. physik. Chem, 22 268 (1897)
Swietoslawski, J. Phy. Chem, 37 701 (1933)
- (5) Reid, Unite processes in org, Synthesis, 621 (1947)
- (6) Menshutkin, Ann, 195, 334 (1379); 197 193 (1879)
Ber, 13, 162 (1880); 42 4020 (1909)
Z, physik Chem, 1 611 (1889); 1 237 (1892)
- (7) Varit Hoff, Ber., 10 669 (1877)
- (8) Thomsen, Ber., 10 1023 (1877)
- (9) Urach., Ber., 19, 1700 (1886)
- (10) Ostwald, J. prakt. Chem, (2) 28 449 (1883); 30,93 (1884); 35 122 (1887)
- (11) Smith, Orton, J. Chem. Soc., 95 1060 (1906)

- Trimble, Risherdsen, J.A.C.S. 62 1018 (1940)
- (12) Zaganianis Varsaglis, Ber. 69, 2277 (1936)
- (13) Bun. I. Toi, J.E.S. Japan, 61, 1279 (1940)
- (14) Newand et al., J.A.C.S. 57, 1549 (1935); 58 271, 786 (1936):
Toole, Sowa, J.A.C.S. 59 1971 (1937).
Kästner, Angew, Chem., 54 273 (1941)
- (15) Kroeger. ploe. Indiana Aed. Sei., 46, 115 (1937)
- (16) Freudsuburg. Ber., 74. 1001 (1941)
- (17) Senderens, Compt rend., 154 1671 (1855) 153 881 (1911); 155 168, 1254 (1912) 158 581 (1914)
- (18) Kroeger, ploe; Indiana Acad. Sei, 50 106 (1940)
- (19) Shen, Kus, Chem Abst, 31 3308 (1937)
- (20) Palladina „ 33, 9469 (1939)
- (21) Stormer. Ber, 47 1803 (1914)
Flosdorf, J.A.C.S. 55 3051 (1933)
- (22) Forjaz, Compt rend 197, 1124 (1933)
- (23) Bailay: J. Chem. Soc. 1928 1204, 3256
Schelsinger, Ber. 69 1479 (1927)
Smith, J. C. Soc., 95, 1060 (1906)
- (24) Cohem, Z. physih., Chem., 89, 338 (1918)
Newitt et al, J. Chem. Soc, 1937 876, 1938 784.
- (25) Diatz, Z. physiol: Chem. 52 279 (1907)
Fabisch. Biochem. Z. 234 84 (1931) 154, 292 (1924), 217 34 (1930). 221, 281, 223, 130 (1930) 129
268 (1922)
- (26) Bellueii. Chem. Ztg. 35, 669 (1911)
- (27) Liston, Dehn: J.A.C.S. 60 1264 (1938)
- (28) Belthelot et al., Ann, Chem., 68 274 (1863)
- (29) Jather J.A.C.S. 59 793 (1937)
- (30) Essexetal J.A.C.S. 54 1290 (1932)
- (31) Swietoslawski, J. Comp. rend, 199 1303 (1934)
- (32) Dolion et al. proc. Indiana Acad. Sai., 42, 101 (1933), C.A. III II 492
- (33) Turona et al. J. Applid Chem. (U.S.S.R.) 7 1454 (1934)
- (34) Mailhe et al. Bull. Soc. Chem. (4) 29 (1921) 101
- (35) Sabatier, Compt. rend, 152 (1911) 358.

(第2報)

醋酸與 3-甲基丁醇之醚化(台灣產白土之觸媒能力)

緒 言

茲因在來之關於液相亦氣相下之脂 (Ester) 生成之研究, 專試用 $C_2H_5OH-CH_3COOH$ 系統化合物, 故其他之化合物例如脂肪屬或芳香族系統之化合物之研究可稱為不充分也。

著者等於第一報 (1) 即關於 3-甲基丁醇 (1) (Isoamyl alcohol) 與乙酸之脂化之豫備實驗之研究時確認台灣產白土與氧化鎂皆帶有如氧化鈦之良好脫水性矣。

於本報擬繼續報告以台灣產白土為觸媒之研究結果, 吾人之目的者即求節約在來法之濃硫酸之多量浪費以及使高價之乙酸得充分反應以資減低生產費也。

1. 關於脂化用觸媒

關於利用觸媒由 $C_2H_5OH-CH_3COOH$ 製成 $CH_3COOC_2H_5$ 之研究既被許多之學者試用矣。即在來於脂肪屬酸, 醇之脂化時被使用之觸媒者如下記之化合物也。

1921 年	Silicagel [2]
1924 年	ZrO_2 , [3] ThO_2 , ZrO_2 , TiO_2 [4]
1926 年	MgO , MnO_2 [5]
1929 年	alkali and alkaline metal's comp. [6]
1930 年	ZrO_2 , [7] V_2O_5 , Co-oxide, CeO_2 , Silicagel. [8]
1935 年	450°C 下之 HCl [9] 等也。

在 1936 年以磷酸滲入活性碳為觸媒用於乙 = 醇與乙酸之脂化反應矣。

使醇類脫氫氣而製成脂類時被使用之脫氫氣觸媒者如下也。

1924年	WO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 , Silicagel, [10] CuO [11]
1928~1932年	Zr, Cr, Mn, Ce, V, W, U, Cu, Cd, Pb 等之氧化物 [12][13]
1936~1938年	Cu-Zr [14]
1939年	$Cu(NO_3)_2-Mn(NO_3)_2$ [15] 等也。

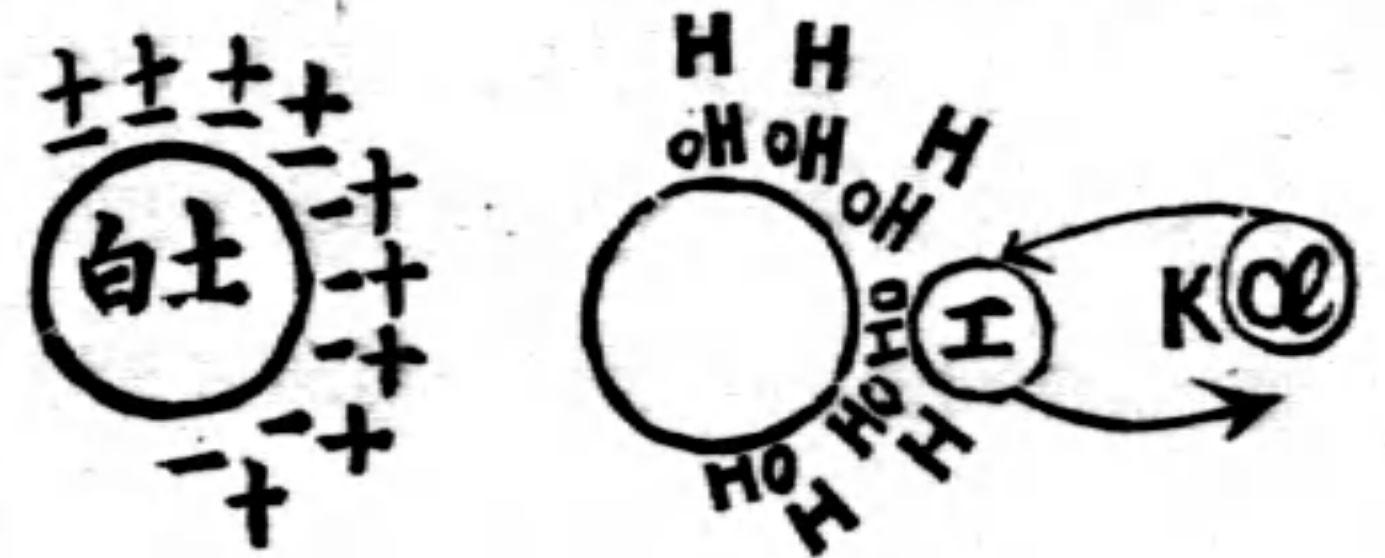
為以製造不飽和脂肪酸之脂類之觸媒者 MnO_2 , H_3PO_4 [16] (1939年), alkali, 或 alkaline earth metal 之氫化物 [17] 等也。

2. 關於酸性白土及其活性化

酸性白土者產於日本各地之粘土之一也。其甚多之點類似英國之 Fuller's earth [18] 德國之活性白土, 美國之 Florida 土也。依其 X 線之廻折圖觀察則知其本質者混合膠質珪酸之含水矽酸鋁之一種, [19] 而再含有其

他金屬之氧化物，即結晶性含水矽酸氧化鋁與帶有非晶體 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ 即 $\left(\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right) Al_2Si_2O_6$ 而成也。其平均組成者 SiO_2 60~72, Al_2O_3 13~20, Fe_2O_3 2~4, CaO 0.5~2, MgO 1~5, $K_2O + Na_2O$ 0.5~1.8, 灼熱減量 17~15% 也。比重 2.4~2.7, 粒子之大小 (依 X 線週折圖推測) 約 $10^{-5} \times 2$ 之陰性 Sol (活性矽即陽性) 而其 1 gr 之總表面積約 10 平方公尺也 (活性矽即其 10 倍)。

其被稱為酸性者即置其小片於小青色素紙上而以水濕時限於白土直接接觸之部分有赤變之故也。關於此原因有 Helmholtz 之二重層說，吸着說，自己酸性說，鹽基置換說等之學說，想與遊離酸全無關係也。依田中博士等之說明 [20] 即白土對 OH ion (離子) 有選擇之吸着力故有如此性質也。(下圖) 換言之則對陰離子，陰性原子團有強大之吸着力，例如選擇吸着水，醇等之 OH ion 也。尚有對種種之氧化酵素之呈色反應。例如與 Indophenol 之反應，與碘化鉀之反應，對 Molachite green 之 リッコ 鹽基之反應，與氨基聯苯 Benzidine) 之反應，[21] 1, 2, 3 三羥基苯 (Pyrogallol) 之氧化反應，[22] 蔗糖之轉化反應，[23] 澱粉之變化為麥芽糖之反應 [24] 等亦皆視為酸性白土之對 OH ion 之選擇性吸着之故也，

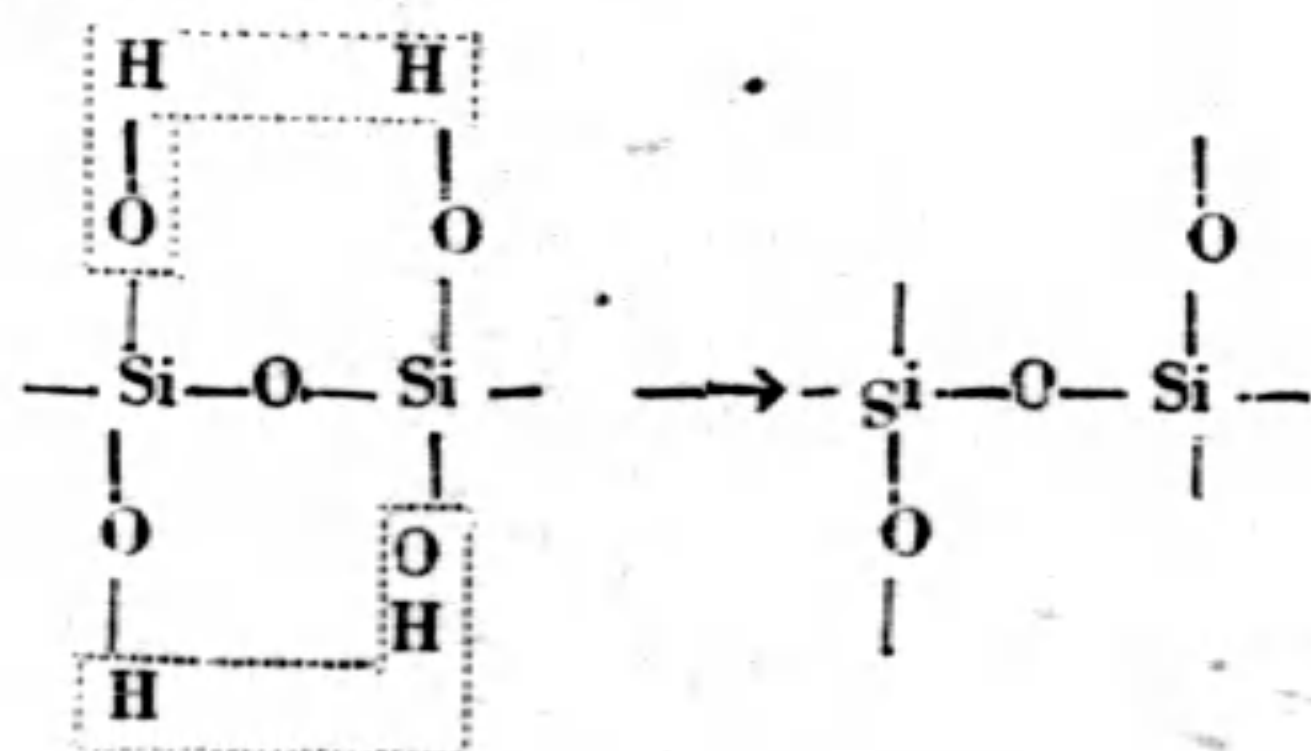


3. 白土之活性化

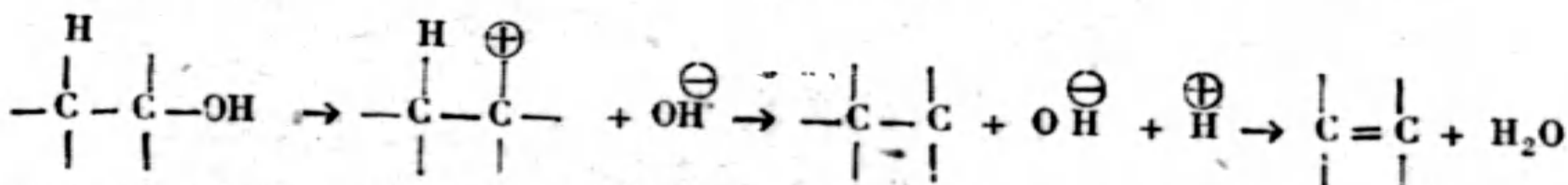
白土可以酸處理而提高其活性度，通常用 2~3 倍量之 3~5 N HCl 或 3~5 N H_2SO_4 於 103~110° 下作用 3~5 小時然後以水洗之再經 120~200°C 之乾燥，或於 90°C 以上之溫度下與含有小量之 HNO_3 之 HCl 加熱攪拌數小時等也。於 300°C 以上時因發生構造轉移而晶成故其不取之故也。

雖依酸處理其結晶構造亦無轉移，只其表面被分解而生成非晶質之含水矽酸已。其觸媒能者專賴其表面之活性矽酸 gel 也。即由其表面之活性能分配吸收水蒸氣，水而由溫度之上昇有如濃硫酸，由有機物脫離其氧，氫於水之形體之接觸性脫水作用也。故得由醇與有機物生成脂 (於 440°C) 或由 2 分子之醇生成醚 (550°) 也。

雖活性 gel 之皮膜構造仍有不明之點頗多，但得推想不同於結晶構造而有特種之配列。即可思為有如下記之活性矽酸 gel 之考察圖之原子配列之矽酸 gel，因乾燥而失水分同時形成所謂 free bond 或不飽和之觸手致發生活性也。

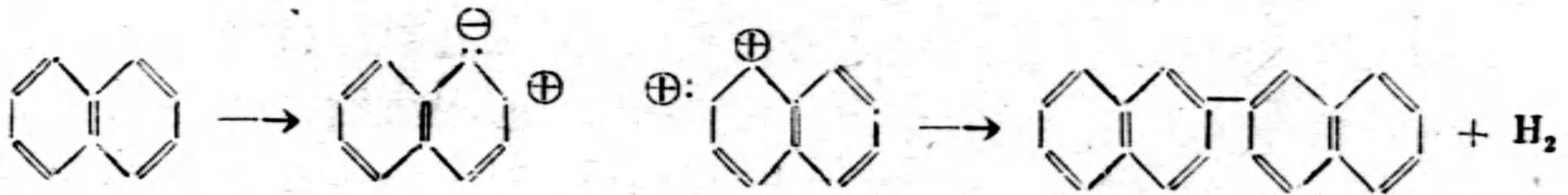


擬依電子說說明脫水現象。則有機化合物被酸性白土着吸時，最先如 OH 之陰性團被白土強引，而 ion 化，繼而分離為陰離子，其結果分子之殘部被荷電為 \oplus 。若含有 H 原子時放出陽電子而安定也。被放出之陽電子立刻與 OH 之陰離子結合遂生成水之分子也。 [25]



尙萘 (Naphthalene) 之粉末與白土混合於封管中在 300°C 之溫度下加熱時即生成 $\beta\beta'$ -Dinaphthyl

[26] 其機構亦得同樣說明。即白土有牽引電子之本性故 Naphthalene 分子被吸着則分極，其結果如 Pauling 教授所說 [27] 分子中之 C 原子被荷電為 \ominus ，而其他之 C 原子被荷電為 \oplus ，如此分極後之 Naphthalene 分子之力場內如有其他之分子接近，則新到之分子亦發生分極，其結果陽電子與陰離子氫氣遂被放出，由此二者之結合則生成 H_2 也。Naphthalene 分子被分極時被荷電為 \ominus 之位置有 α 亦 β 。但因其機會同數，故不得決定其一。然而 α 一位置有空間障礙故生成 $\beta\beta'$ -Dinaphthyl 也。



即白土為觸媒之本質者在其對電子之牽引性也。被吸着物質分子內之一對非共有電子(unshared electron)被配位於荷電為 \oplus 之白土表面(或帶有 \oplus 之性質)之某中心。其中心想是酸性白土之主成分 Si 原子或 Al 原子。簡而言之白土之根本性質者使被吸着物質分子內荷電為 \oplus 也。[25]

4. 以台灣產白土為觸媒之脂化及醚化反應(脫水反應)

關於台灣產粘土及白土之成分與其利用之研究雖稱頗多，但利用以為脂化，醚化反應之觸媒者尚未聽過也。

著者開始實施研究雖尚未可稱十全但得完成所期之研究，而關利用問題亦得見曙光故擬報告其結果。

吾人所使用之觸媒因鑒於實際利用之條件故選用產量豐富而容易入手之粘土矣，即台灣產粘土有北投粘土，恒春漂布土，七星白土，北投酸性白土，大坑粘土等而被使用於本研究者七星白土也，倘此等之効力比較即用珪藻土，CaO, TiO 等也。其中大坑粘土者其成分如下記，近於美國之 フロリダーアス。由中性鹽類溶液呈發性反應等點得稱為酸性土壤，而七星白土之組成由下記觀之知有不同之點也。

大坑粘土	七星白土
灰白色	白色
SiO ₂62.85	SiO ₂17.76
Al ₂ O ₃22.60	Al ₂ O ₃32.87
Fe ₂ O ₃ 2.80	Fe ₂ O ₃ 1.32
CaO..... 0.29	CaO..... 1.50
MgO..... 0.30	MgO..... 1.70
Na ₂ O..... 0.51	SO ₃28.33
K ₂ O..... 1.06	

[II] 實驗及考察

本實驗所用之裝置，實驗操作法，試料等大凡皆於第一報實驗結果記於第 1~ 第 10 表。

第一表 觸媒 No.2

重量 42g, 全長 17cm.

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量				減量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應 %		水洗除		酸後		由加水分解所求之 %			備考
			第一受筒		第二受筒				理論 上之 % 由減 少所 求之 %	粗製 品 n	由理論上 所求之 %	粗製 品 n	粗製 品 n	粗製 品 n	粗製 品 n	粗製 品 n	粗製 品 n	
			cc	gr	D	cc												
66	300	20cc 60分	14.9	12.8		3.4	5.80	70.0	107	12	10.0	16.6	12.1					
67	"	"	19.7	17.2		—	7.05	63.0	97	15.7	13.0	16.2	11.8					
68	"	"	19.6	17.0		—	6.80	65.0	100	15.3	12.4	16.3	11.7					

使用 TiO₂ 時於 20cc/60min 300° 之狀態 理論上得 97~100% 之脂化反應

第二表 同上 繼續

69	300	20cc 60分	17.4	15.2	0.87	1.0	5.60	7.15	109.5	14.0	11.8	16.65	12.85	0.4369	4.12	71.17		
70	"	"	19.2	16.8	0.88	0.6	6.50	6.70	102.5	D=85 15.5	13.0	16.40	12.00	0.3937	4.50	73.38		
71	"	"	19.4	17.1	0.88	1.0	6.00	6.90	106.0	D=84 16.0	13.5	16.50	12.45	0.3288	4.91	75.44		
72	"	"	19.0	16.4	0.87	0.6	6.05	6.95	107.0	D=84 15.6	13.1	16.55	12.50	0.3710	4.59	73.37		
73	"	"	19.4	16.7	0.86	0.6	5.95	6.95	107.0	D=85 15.8	13.5	16.55	12.50	0.3449	4.85	73.23		

使用 TiO₂ 以第一表同條件之下操作得 Ester 化 % 102~109 而其成績差不多一樣, 因時間之經過亦不發現觸媒能之降下, 故於同一滴下速度之下只變其反應溫度繼續實驗以資發見最適反應溫度。

第三表 同上 (續第二表)

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量				減量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應 %		水洗除			酸後		由加水分解所求之 %			備考		
			第一受筒		第二受筒				cc	%	理論 上之 %	粗製品(含有醇)			由理論上 所求之 %		粗製品	純品			
			上	下	上	下						cc	gr	n	粗製品	純品					
74	150	$\frac{20 \text{ cc}}{60 \text{ 分}}$	19.8	17.4	0.87	0.2	11.80	11.80	38.5	59.5	15.6	12.7	15.1	6.90	0.3377	6.49	40.15	上升 20分			
75	150~ 200	"	19.3	17.5	0.88	0.2	12.85	12.90	32.5	50.0	14.1	11.7	14.85	5.80	0.3160	6.90	31.08	17分			
76	200	"	19.6	17.4	0.89	0.4	14.05	14.00	26.0	40.0	13.6	11.7	14.55	4.73	0.3539	6.75	30.85	2分			
77	200~ 250	"	20.0	17.8	0.89		12.95	13.18	31.5	43.5	14.1	12.1	14.80	5.65	0.3267	6.79	32.50	40分			
78	250	"	20.0	17.8	0.89	2滴	12.18	12.30	36.0	55.5	14.3	12.2	14.95	6.95	0.3647	6.42	35.77	45分			
79	250~ 300	"	19.9	17.8	0.83	2滴	9.75	10.00	49.0	76.0	14.7	12.5	15.60	3.82	0.3267	6.79	48.05				
80	300	"	19.2	16.1	0.89	0.3	6.55	6.75	66.0	101.5	15.2	13.0	16.38	11.50	0.3380	5.14	63.25				
81	300~ 350	"	17.8	15.6	0.88	1.5	5.40	5.40	72.5	111.5	14.6	12.1	16.70	12.95	0.3375	6.35	30.13				
82	350	"	18.3	15.6	0.85	1.5	4.90	4.90	75.0	115.0	15.6	13.2	16.80	13.50	0.3510	6.62	33.90				
83	350~ 400	"	17.0	14.3	0.85	2.4	6.00	6.01	69.0	106.0	13.3	11.0	16.50	12.42	0.3166	6.35	44.02				
84	400	"	15.0	12.5	0.84	2.5	6.20	6.25	67.5	104.0	11.3	9.2	16.45	12.10	0.3482	5.98	43.05				

滴下速度 200cc/60分於150, 200, 250, 300, 350, 400°C 之溫度之反應結果300°C 之成績照理論上計算其 Ester化%115%可

稱最佳也。

400°C 以上時其減量甚多故不適用。

第四表 觸媒 No.2.

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量				減量	存酸殘定 量 $\frac{N}{10}$ -NaHO c. c.	反應%		水洗除 製品粗(含有醇)	酸後		由加水分解所求之%				備考		
			第一受筒		第二受筒				由減 少量 所求 之%	理論 上之 %		粗製 品	由理論上 所求之%	粗製 品	純品	5.38	61.23		61.23	
			c.c.	gr.	D	c.c.														c.c.
85	400	$\frac{22cc}{60分}$	16.0	13.3	0.83	3.0	1.0	5.0	8.55	55.7	86.0	11.6	9.6	15.90	10.00	0.3472	5.38	61.23	61.23	下降 15分
86	400~ 350	"	17.8	15.4	0.86	1.5	0.8	4.0	5.65	71.0	109.0	14.7	12.5	16.60	12.80	0.3400	5.48	78.50	78.50	20分
87	350	"	18.5	16.0	0.86	1.1	0.4	2.0	5.55	71.8	110.0	15.3	12.9	16.65	12.92	0.3559	4.61	76.06	76.06	25分
88	350~ 300	"	17.7	15.6	0.88		2.3	11.5	7.50	61.5	95.0	13.4	11.4	16.18	11.05	0.3390	4.12	90.76	90.76	22分
89	300	"	20.0	17.4	0.87				9.05	48.2	74.5	15.0	12.6	15.58	8.60	0.3146	4.41	89.40	89.40	
90	300~ 250	"	18.0	15.8	0.88		2.0	10.0	10.90	43.0	66.0	13.3	11.0	15.38	7.70	0.3495	4.17	87.20	87.20	
91	250	"	19.6	17.1	0.88		0.4	2.0	13.00	32.5	50.0	13.8	11.6	14.85	5.85	0.3674	4.11	83.95	83.95	
92	250~ 200	"	18.8	16.4	0.87		1.2	6.0	13.05	32.0	49.5	13.1	10.9	14.80	5.70	0.3327	4.24	78.03	78.03	
93	200	"	20.0	17.6	0.87				14.45	24.42	32.0	13.8	11.8	14.45	4.35	0.3395	6.71	33.05	33.05	

與第三表同一條件所得之 Ester 化%

由上表觀察得知與第三表同樣理論上 Ester 化%最高之溫度者 350°C 也。其由理論上所算之百分率者 110% 也。

故於 20cc/60min. 之條件下 No.2 之最適反應溫度者 350°C 也。

第五表 觸媒 No. 11.

No.	反應溫度	滴下速度 20cc 60分	溜出量				減量 c.c.	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ -NaHO c. c.	反應%		水洗除酸後			由加水分解所求之%			備考	
			第一受筒		第二受筒				由減少量所求之%	理論上之%	粗製品(含有醇)			粗製品	由理論上所求之%	粗製品		由理論上所求之%
			c.c.	gr.	D	c.c.					c.c.	gr.	n,					
94	300		19.0	16.6	0.87	0.5	9.00	9.05	83.0	14.1	13.2	15.78	9.50	0.3687	5.18	61.75		
95	"	"	19.3	16.8	0.88		9.00	9.00	83.0	14.3	13.4	15.78	9.50	0.3337	5.39	62.99		
96	"	"	18.0	15.4	0.86	1.0	9.00	9.00	83.0	13.6	11.3	15.78	9.50	0.3325	5.08	70.79		
97	"	"	18.5	16.4	0.89	0.8	9.60	9.60	77.0	13.8	11.4	15.65	9.05	0.3483	5.03	68.62		
98	"	"	18.5	15.9	0.86	1.0	8.85	8.90	84.5	13.6	11.3	15.85	9.80	0.3385	5.14	68.15		
99	"	"	18.8	16.1	0.86	0.7	8.50	8.45	86.5	13.6	11.3	15.90	10.05	0.3450	5.01	69.71		
100	"	"	19.5	17.2	0.87	0.6	9.35	9.30	80.0	14.7	12.0	15.72	9.35	0.3327	5.30	65.71		
101	"	"	18.4	15.9	0.86	0.6	8.85	8.65	84.5	13.8	11.3	15.85	9.80	0.3427	5.02	69.92		
102	"	"	18.0	15.4	0.86	1.5	8.40	8.35	87.0	13.5	11.1	15.95	10.01	0.3296	5.09	71.14		
103	"	"	19.5	16.8	0.87	0.5	8.65	8.65	85.0	14.6	11.3	15.87	9.90	0.3373	8.18	67.50		

台灣產白土為觸媒時於 300°C 20cc/60min 之條件下最高脂化百分率者 87% 而通常即 85% 內外也。

第 六 表 No. 12.

No.	反 應 溫 度	滴 下 速 度	溜 出 量				減 量	殘 存 酸 定 量 N NaOH 10 c. c.	反 應 %		水 洗 除 酸 後	由 加 水 分 解 所 求 之 %			備 考				
			第 一 受 筒		第 二 受 筒				由 減 少 量 所 求 之 %	理 論 上 之 %		粗 製 品 (含 有 醇)				粗 製 品	由 理 論 上 所 求 之 %		
			c.c.	gr.	D	c.c.						c.c.	%	c.c.				gr.	n
104	300°	20cc 60分	15.4	12.5	0.81	4.0	0.6	3.0	9.95	9.95	48.5	75.0	11.7	9.2	0.3707	3.75	90.53		
105	"	20cc 70分	17.5	14.6	0.83	2.4	0.1	0.5	9.15	9.20	52.5	81.0	13.6	11.0	0.3451	4.30	85.22		
106	"	"	17.0	14.2	0.84	2.5	0.5	2.5	8.75	8.80	54.5	84.5	13.1	10.6	0.3393	4.40	84.45		
107	"	"	17.8	15.1	0.84	2.3	+0.1	+0.5	8.00	8.80	58.8	91.5	14.0	11.3	0.3229	4.42	88.27		
108	"	20cc 60分	18.7	16.2	0.86	0.7	0.6	3.0	8.25	8.30	57.0	88.0	14.0	11.6	0.3323	5.10	70.33		
109	"	"	17.7	15.2	0.86	1.8	0.5	2.5	8.50	8.50	56.0	86.5	13.5	11.1	0.3225	4.86	75.79		
110	"	"	18.6	15.9	0.85	1.0	0.4	2.0	8.50	8.50	56.0	86.5	14.1	11.6	0.3255	5.10	71.80		
111	"	"	19.2	16.4	0.86	0.8	-	-	8.50	8.50	56.0	86.5	14.5	12.1	0.3590	4.98	69.62		
112	"	"	18.9	16.2	0.86	0.7	0.4	2.0	8.50	8.45	56.0	86.5	14.5	12.1	0.3390	5.00	71.17		

第 七 表 No. 11-B.

113	300	20cc 60分	20.0	17.2	0.86	0.6	+0.6	+30	9.85	9.90	48.8	75.5	14.6	12.0	0.3429	68.60
114	300	"				0.6			10.00	10.11	48.3	74.5	14.3	11.7	0.3278	61.17
115	300~ 400	"	14.5	13.3	0.95		5.5	27.5	15.09	15.18	20.5	31.5	4.9	3.9	0.4047	67.61
116	400	"	8.8	8.7	1.0		11.2	55.1	8.20	8.20	57.7	89.0	油狀			

本觸媒於 20cc/60min 之滴下速度時達 300°C 以上即減量甚多，同時發生分解，(脫水過多而生成 Amylene.) 故其成績不得稱佳。

第八表 No. 13.

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量			減量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應%		水 洗 除 粗製品(含有醇)	酸 後		由加水分解所求之%	備 考	
			第一受筒		第二受筒			由理論 少量 所求之%	由理論上 所求之%		粗製 品	純品			
			上 層	下 層											
		c.c.	gr.	D	c.c.	c.c.	%	由減 少量 所求之%	理論 上之 %	c.c.	gr.	n			
117	300	$\frac{20\text{cc}}{60\text{分}}$	6.5	4.9	0.75	6.7	6.8	34.0	13.10	13.10	4.5	3.3	4.80	5.65	
118	"	"	11.2	8.6	0.76	5.5	3.3	16.5	11.80	11.80	8.2	6.0	15.10	6.95	
119	"	"	11.5	8.9	0.78	6.0	2.5	12.5	13.15	13.20	8.4	6.3	14.77	5.55	
120	300~ 350	"	8.5	7.5	0.88	7.9	3.6	18.0	18.00	17.95	6.0	4.0	13.55	0.9	
121	350	"	7.5	5.6	0.74	7.2	5.3	26.5	19.00	19.00	4.3	3.5	—	—	

為檢聽本觸媒是否適於 Ester 化, 而施行也。

實驗結果: 有脫水過多之趨向。同時有發生醚化之傾向(詳細待後報)。

反應溫度於 350°C 時即分解為 Amylene。

故本觸媒可稱不適用於 Ester 化也。

第九表 No. 14.

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量			減量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	反應%		水 洗 除 粗製品(含有醇)	酸 後		由加水分解所求之%	備 考	
			上 層	下 層	第二受筒			由理論 少量 所求之%	由理論上 所求之%		粗製 品	純品			
		c.c.	gr.	D	c.c.	c.c.	%	由減 少量 所求之%	理論 上之 %	c.c.	gr.	n			
122	300	$\frac{20\text{cc}}{60\text{分}}$	13.7	11.3	0.83	2.2	4.1	20.5	0	0	12.2	9.9	0.3210	7.32	20.61
123	"	"	15.5	12.7	0.83	1.1	3.4	17.00	0.5	0.5	13.8	11.6	0.30102	7.18	22.56
124	"	"	16.4	13.9	0.85	0.6	3.0	15.00	3.75	3.75	13.7	11.2	0.3475	6.99	26.21

成績不良。殘存酸之減少者想因由 Ca 之消失乎?

故本觸媒不適用於 Ester 化也。

第十表 No. 2.

No.	反應溫度	滴下速度	溜出量				減量	殘存酸定 量 $\frac{N}{10}$ NaOH c. c.	應反%		水洗除酸後			備考
			第一受筒		第二受筒				由減少量 所求之%	理論 上之%	粗製品(含有醇)		由理論上 所求之%	
			c.c.	gr.	D	c.c.					c.c.	gr.		
125	3000	20cc 60分	19.7	16.2	0.82	0.3	1.5	0.15	0.15	18.7	D=82	15.3		Acid 1 Alc 5
126	"	"	19.5	15.9	0.81	0.5	2.5	0.2	0.2	18.5	15.1			
127	"	"	19.8	16.2	0.82	0.2	1.0	0.15	0.15	0.82	1	15.4		
128	"	"	18.5	15.4	0.83	1.5	7.5	0.89	0.87	17.0	14.2			Acid 1 Alc 2
129	"	"	19.0	16.0	0.34	1.0	5.0	1.30	1.30	0.83	14.8			
130	"	"	9.3	7.7	0.82	10.7	53.5	0.70	0.73	0.83	6.8			
131	"	"	18.5	17.1	0.85	1.5	7.5	0.6	0.65	8.1	14.0			Acid 1 Alc 3
132	"	"	20.0	16.6	0.83	—	—	0.45	0.45	0.84	15.3			
133	"	"	20.0	16.8	0.84	—	—	0.65	0.65	19.0	15.3			
134	"	"	19.2	15.9	0.83	0.8	4.0	0.4	0.45	0.83	15.4			
135	"	"	20.0	16.6	0.83	—	—	0.45	0.40	17.8	14.8			Acid 1 Alc 4
136	"	"	20.0	16.6	0.83	—	—	0.65	0.65	19.1	15.9			
137	"	"	18.8	15.4	0.83	1.2	6.0	0.2	0.2	0.83	16.0			
138	"	"	19.6	16.1	0.83	0.4	2.0	0.05	0.05	17.7	14.7			Acid 1 Alc 8
139	"	"	19.7	16.1	0.83	0.3	1.5	0.05	0.05	0.83	15.8			
140	"	"	19.1	15.6	0.82	0.9	4.5	0.05	0.05	18.8	15.6			
141	"	"	20.0	16.4	0.82	—	—	0.05	0.05	0.83	15.0			Acid 1 Alc 10
142	"	"	17.2	14.2	0.82	2.8	14.0	0.05	0.05	19.7	16.1			
										0.82	1.35			
										0.82				

爲求 Ester 之收量之提高,得增加與反應有關之要素之 1 則可達成者,既於第一報記述矣。尙求使 CH_3COOH 全部 Ester 化,以乙酸 1: Isoamyl alcohol 5 mol 之比例使時反應時則多滿足之結果矣。即 97.5~96.5% 由理論上算之則 103.5~104.5% 也。

總 括

- (1) 台灣產白土爲觸媒而研究 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{iso C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 之氣相脂化。其効力比較以 TiO_2 , 珪藻土 CaO 等爲標準。
- (2) TiO_2 之脂化最適溫度者 350°C 也。由得量觀察其收量之程序如下。即 $350^\circ > 300^\circ > 250^\circ > 200^\circ > 150^\circ$ 而 400° 以上時分解甚多,由得量看之可稱不適合也。
- (3) 台灣白土(無處理)爲觸媒時 300°C 20cc/60 分 之條件下
脂化%最高 87%, 平均即 83% 內外也。
在 300°C 以上分解減量甚多,故不適合也。
- (4) 台灣產白土(稀硫酸處理)爲觸媒時最高 91.5% 平均 86% 內外也。
- (5) 台灣產白土(濃硫酸 400°C 處理)可稱爲優良之脫水觸媒而最適酸化但不適脂化反應。
- (6) 珪藻土, 珪藻土 + CaO 爲觸媒時其結果不良
珪藻土比白土電子牽引力較弱觸媒作用薄弱之點與石村博士之報告相同。〔28〕
- (7) 用醋酸 1mol 3-甲基丁醇 5mol 之試料時 (TiO_2 爲觸媒 300°C 20cc/60 分) 所用之醋酸之脂化%近 100% (96.5~97.5%) 故對之酸之完全利用之點可稱最佳也。即合於理論值(第 1 報即述)

(1) 陳賴吳 本誌 卷 頁

(2) Milligan, Reid Scaicece 53, 576 (1921)

(3) Edgar, Schuttyler. J. A. C. S, 46 64 (1924)

(4) Mailhe, J. usines gaz, 48 17~21 (1924)

(5) Consartinm für Electrochem. Ind Ges, Brit P. 282, 443 (1926)

(6) Dreyfus, I lid, 335, 631 (1929)

(7) Frolich, Carpenter, Knox, J. A. C. S. 52 1562~70 (1930)

(8) Sandor, Maggar Chem. Foly airat 33 1~8 (1932)

(9) Klosky, J. phys. Chem, 34 2621 (1930)

(10) Brown, Reid, J, phys, Chem, 23 1067 (1924)

(11) Legg, Bogin, U. S. Pat. I. 580, 143 (1925)

(12) Lazier, Brit. P. 313, 575 (1928)

(13) Lazier, U. S. Pat. I, 857, 927 (1932)

(14) Dolgow, Koton, Leltschuk, C 1936 II 1898, 1937 I 4086

G. Mell, J.P. 124364 (1938)

- (15) Wasskewitch, Bulanowa, C 1939 1, 2401
 (16) Distillers Co; Brt; P. 507778 (1939)
 (17) E. I. du Pont de Nemours & Co. U. S. P. 2158071 (1939)
 (18) 山本, 日工化 33 69, 307 (紹 5)
 (19) 山本, 日工化 34 244 B, 36 38B, 460B, (紹 8)
 (20) 田中, 桑田, 日工化 32 290B, 田中, 桑田, 古田 日工化 35 224B (紹 7)
 (21) 小林 日工化 26 29B
 (22) 金子 日工化 45 189
 (23) 奥野 日工化 28 407
 (24) 加藤 日釀造學會誌 2 1023
 (25) 石林: Bull, Chem Soc, Jap.16 196 (1941)
 (26) 井上, 石林: I bid 9 432 (1934)
 (27) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond" 1940, 152
 (28) 石林: Bull Chem. Soc. Jap. 9 498 (1934)

石林: Rep. Tokyo Imp. Ind Reserch 36 No.8, 14 (1941) 昭和 6

資 源 委 員 會
 臺 灣 省 政 府

▲ 是 商 船 隊 溫 牀 台 灣 造 船 有 限 公 司 是 造 船 業 巨 擘 ▲

◎ 主要產品 ◎

修 造 船 舶
 修 造 鍋 爐
 修 造 動 力 機
 其 他 機 械 修 造
 鑄 鋼 鐵

◎ 主要設備 ◎

25000
 船 塢 { 15000 } 噸
 5000
 四噸電氣煉鋼爐
 1—5 噸熔鐵爐

總 公 司

臺灣隆基市和平島: 電話基隆 58 號

業 務 處

上海四川路 670 號: 電話 12387 號

由海水及關聯溶液抽出鉀之研究

Research in Potassium Extraction from Sea Water and from its related solution

台灣工業試驗所鹽鹼工業研究室

朱光憲 林 嚴

摘 要

本研究試用有機沉澱試藥從海水，鹹水，苦汁等提取鉀鹽，所用試藥為 Soluble dipicrylamine 使成 Potassium dipicrylamine 次以酸液（為提 KCl，使用 HCl），及 Acetone 水溶液處理，分出 KCl（溶液），dipicrylamine 成沉澱收回，溶液蒸發收回 Acetone，再蒸發乾涸，得純度 99.2% 之 KCl。試藥之調製，使用後之回收率與損耗量，各種原料液得以得提取之鉀鹽之量及純度，經實驗一一闡明，並綜括結果製成由海水提取 KCl, 1,000 Kg 之工程表。

第 一 章

論 總

鉀鹽為肥料中具有重大意義，且在化學工業上，亦不可缺少之物質。世界最有名之產地為歐洲之岩鹽礦床，其他為鹽水泉，海水湖，及海水等之製鹽副產物，可供提製。

亞洲之鉀鹽資源並不豐富，僅可例舉四川省之鹽水泉及華北，遼東半島海岸一帶之晒鹽苦汁而已。但將目標轉視大洋，即有無限的資源，惜其經濟價值及工業化操作，尚有許多問題待解決。

關於由海水，鹹水，及苦汁，抽出鉀鹽之方法，研究者頗多鉀鹽工業與經濟問題及其他關聯化學工業具有密切關係，凡研究此問題者均所熟稔。

筆者等，暫不顧及經濟關係，專意研究其化學操作方法，並已完成三種具有可能性之鉀抽出法，即（一）Phase Rule 法，（二）Dipicrylamine 法，（三）Perchloric acid 法等三法。

本報告，專述 Dipicrylamine 鉀抽出法。至於四川省鹽水泉鉀鹽之分離操作，因其成分與海水成分有甚大之差異，即 Ca 替代 Mg 為作成苦汁之主，故依據相律經簡單之操作即能分離鉀鹽，抗戰期間筆者之一在自貢會指導副產品廠多間，大量提製氯化鉀供給後方，茲不另述。

普通苦汁分離鉀鹽方法，亦向依 Phase Rule 法，該法雖然簡單，但實際操作上，難于達到理論收量。即 Van't Hoff 氏在提出之著名的海鹽五成分系平衡圖與實際上之平衡圖關係不同，幾無法明瞭鉀鹽分離操作時之溫度，時間，苦汁來歷與一定之平衡圖關係，故由於操作之些小差異，鉀鹽抽出率即受極大影響。

筆者等在此概念下進行研究，結論尚可稱滿意。(詳細內容請參閱工業研究月刊創刊號)

近來，有機化學工業日益發達，有機沈澱試藥，已能供作工業原料之使用。

鉀沉澱之有機試藥種類雖多，然能供給工業上用者祇有 Dipicrylamin. Na-5-Nitro-6-chlor-Toluene-3-Sulphonate 而已 Diliturte acid 亦能使用，且可得溶解度更小之鉀鹽，惟雖於將所得鉀鹽分解而使 Dilituric acid 再生，如能解決此缺點，可能為實用上更有效之沉澱試藥。

原料海水及其他鹽水，苦汁之性質擬先畧作檢討。

海水組成依地域雖有微小差異，但大洋海水組成地球上任何地方均有一定根據 G. Lyman. R. H. Fleming Composition of sea Water T. marine Research 3 (1940) 134-146, 海水 1 Kg 中之含鹽類量如次：-

海水 1 Kg 之含鹽類量表 (Cl=19%)

Na Cl	Mg Cl ₂	Na ₂ SO ₄	Ca Cl ₂	KCl	KHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	Sr Cl ₂	NaF	共 計
23.447	4.981	3.917	1.102	0.664	0.192	0.096	0.026	0.024	0.003	34.482 gr

即海水一噸可得 KCl 724gr, 換言, 欲得 KCl 一噸需要海水 1381 噸。

在海鹽製造鹽田, 將海水濃縮作成飽和鹹水, 此時比重為 Be 24°, 即約濃縮為 + 一倍以上, 故將該飽和鹹水作原料時, 需要約 120 噸之鹹水。離臺南縣安平一哩之海水分析結果如次表:

Cl	NaCl	CaSO ₄	MgSO ₄	KCl	MgCl ₂
1.0253	2 6176	0.1410	0.2217	0.0725	0.3274

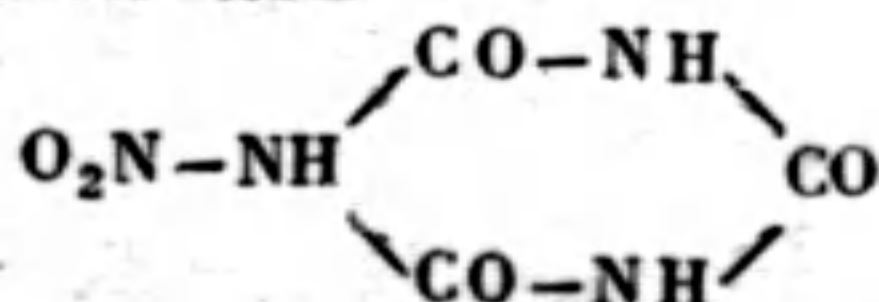
(表列數字示 100 gr 中之 gr 數)

即與 G. Lyman R. H. Fleming 氏等發表結果殆相一致。至製鹽殘液之苦汁共分析結果如次：-

鹽田名稱	比 重	MgCl ₂	KCl	NaCl	MgSO ₄	MgBr
烏 樹 林	1.309	15.20	2.08	6.70	9.31	0.32
北 門	1.295	11.30	2.22	7.40	9.59	0.30
布 袋	1.292	12.40	2.66	7.20	9.48	0.29
鹿 港	1.247	9.80	2.30	9.93	7.72	0.25
安 順	1.237	6.70	1.51	15.73	4.47	未測定
安 順	1.243	6.13	1.35	16.55	3.93	"
安 順	1.243	5.45	1.26	17.35	3.79	"

(表列數字示 100 gr 中之 gr 數)

註: Dilituric acid = 5-nitro-barbituric acid =



即苦汁之成份，由於其濃度各有不同，但將 100 gr 中之 KCl 含量假定為 2gr 時，製造 KCl 一噸，即需苦汁 50 噸。

以上畧述原料之性狀，茲將海水，鹹水，苦汁之者之長短述及于後：-

- (一)海水：- 產量無限，任何地方可獲得，惟由此抽取鉀鹽時需用有機試藥 (Dipiorylamine)，且其處理量極大，故須規模甚大之工廠。
- (二)鹹水：- 自鹽田採取，濃度居苦汁與海水之中間，與海水同樣亦用 Dipiorylamine，處理容積約能減少為海水之 $\frac{1}{11}$ ，同時又可縮小工場規模，然受地域的限制。與苦汁作比較，其處理量二倍以上，但實際上在鹽田不易蒐集苦汁，其大量蒐集，亦受地域的限制。
- (三)苦汁：- 該物質為製鹽副產物，故鉀鹽製造廠應附設於鹽田，即工廠位置受限定，苦汁之鉀含量為 2% 以上，Phase Rule 分離法，Perchlorate 法，或 Dipiorylamine 法等均可適用。

第二章

研究報告

第一節 原 料

鉀鹽抽出之原料有海水，鹹水，及苦汁等。筆者等之研究對象為臺灣海峽海水。臺灣海峽海水分析結果如第一表，此記錄由鹽田鹹水與海水等諸多試料測定之，可稱為標準組成。

第一表 臺灣海峽海水之標準組成

比 重	Bé	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	NaBr	CaSO ₄	KCl
1.0253	3.5°	2.620	0.3420	0.2110	0.0115	0.1410	0.0732
		2.685	3.51	2.16	0.118	1.446	0.750

註：本表欄所列數字示 100 gr 中之 gr 數，下欄所列數字示將上欄數字換算為 1 m³ 中之 Kg 數。其次揭示使用海水於鹽田所得苦汁成分之組成

第二表 臺灣鹽田苦汁之標準組成

比 重	Be	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	NaBr	CaSO ₄	KCl	說 明
1.263	20°	9.00	11.63	7.91	0.391	0.08	2.488	gr gr/100
		113.7	146.89	99.90	4.94	1.010	31.42	3 Kg/lm

鹽田鹹水則將此海水濃縮者，故以此乘濃縮率則可知鹹水組成，大體 Bé 24° 之鹹水被濃縮為 11 倍，惟其所含 CaSO₄ 已成石膏而析出，故含量大減。

調查本省周圍之海水，鹹水，及苦汁中鉀鹽含有量結果如第三表。

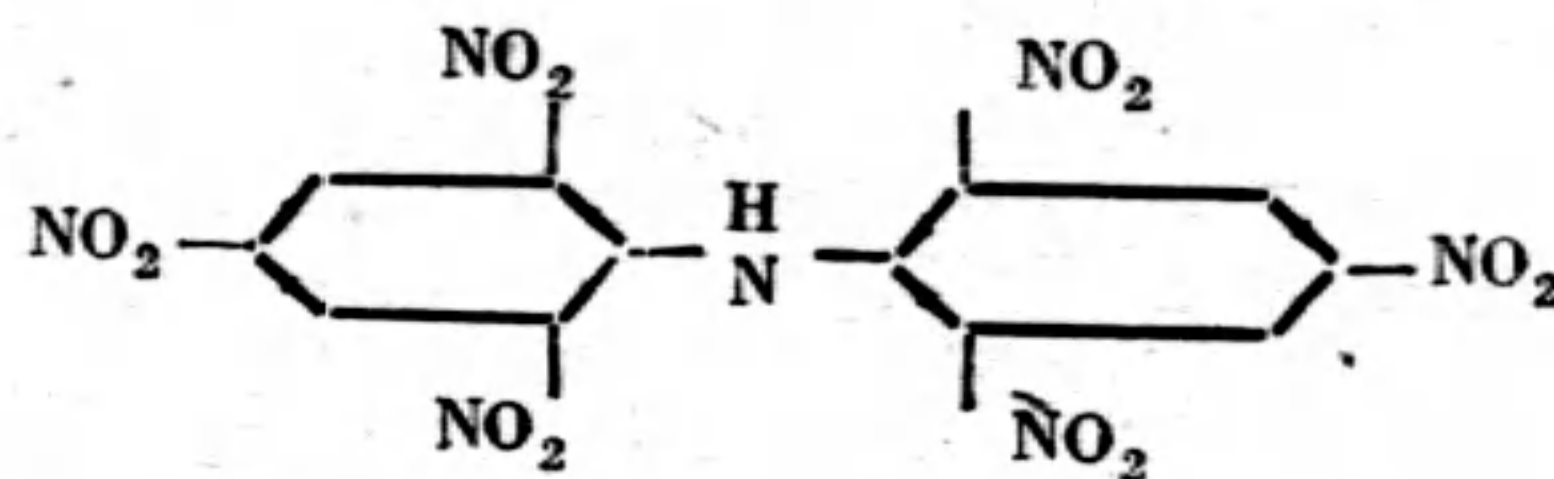
第三表 海水, 鹹水, 及苦汁之氯化鉀含有量

地 點	比 重	KCl 含量 gr / 100 cc	KCl 含量 gr / 1 M ³
臺北縣大里海水	Bé 3.5 ⁰	0.0763	763
臺南縣安平海水	Bé 3.5 ⁰	0.0734	734
臺南縣安順鹽田鹹水	Bé 1.5 ⁰	0.5624	5624
臺南縣鹽田鹹水	Bé 2.4 ⁰	1.0240	10240
臺南縣鹽田苦水	Bé 3.0 ⁰	2.5351	25351

由上表觀之。海水 1M³ 中 KCl 含量為 763gr, 惟台南安平海水, 因被河水稀釋之故含量亦稍低 (即 734gr)。

第二節 Dipicrylamine

沈澱試藥 Dipicrylamine 學名稱 2.4.6.2.'4.'6.'—Hexanitro—diphenylamine, 具有構造式如次:—



分子量 = 439.11, 黃色粉末, K-鹽分子量 = 477.20, 此物質與 K. Rb. Cs. NH₄ 起反應成爲鹽, 爲水難溶之紅色結晶。Potassium dipicrylamine (以下簡稱 K.D.P.A.) 在 100c.c. 之水中溫度 0⁰c 時溶解 0.0073 gr, 在 25⁰c 時, 溶解 0.083gr。製 D.P.A. 之鹽溶液時若 P.H 過高, 即有多少分解之慮。故在製鹽時, 以用 Mg(OH)₂ 等弱鹼性者較用 NaOH 等強鹼性者, 其分解率爲低。

第三節 可溶性 D. P. A. 鹽溶液之調製【鉀沉澱試藥】

欲獲 D.P.A. 之可溶性液, 即以 Mg(OH)₂ 與 D.P.A. 結合其結果最佳。筆者等, 先試製 Mg—D.P.A. 之飽和溶液。即將 MgO 與 D.P.A. 投入於 (Beaker) 燒杯中, 加水攪拌 40 分鐘, 經濾過後取其溶液, 行蒸發乾固, 於 100⁰c 溫度下乾燥卅分鐘後秤其殘量。結果如第四表:—

第四表 Mg—(D. P. A.) 溶解度

液 溫	MgO	D.P.A.	H ₂ O	Mg—(D. P. A.) ₂ 溶解量
28 ⁰ c	20 g	1 gr	50 c.c.	2.9495gr/100 c. c.

即能使成爲 Mg—(D. P. A.) 23% 左右之溶液, 尙欲獲更濃厚之 D. P. A. 鹽溶液時, 應須作爲 Na D. P. A. 或 Ca (C. P. A.)₂, 惟如前所述有分解之慮。

工業化之應用時, 以海水代用水操作更見便利, 因 NaOH 之一部份變成 Mg(OH)₂, 而減少鹼性之故。筆者等實施, 於海水中加入 Na OH 溶液, 對此溶解 D. P. A. 之實驗。其試驗目的爲先製 D. P. A. 之鹽溶液

後更行酸性,收回遊離 D. P. H. 沉澱,並測定殘留而成不能收回部份之量同時檢計 NaOH 添加之最適量,實驗方法如次:—

(一)以 NaOH 製可溶性 D. P. A. 鹽溶液之實驗。

於海水 100 c. c. 中,加入各不同量之 NaOH,使成鹼性海水後投入 D. P. A. 10 gr,加以攪拌,以鹽酸使成酸性後濾過,取其濾液,再用 Na OH,作成鹼性紅色物質,然後用比色法,與標準 D. P. A. 溶液作比較,Na OH 添加量與不能收回量表示如次:—

第五表 依NaOH之 D.P.A. 分解率 (28°C)

實驗號碼	於海水 100 c. c. 中所加入之 NaOH	不能收回之 D. P. A. (殘溶分)
1	0.80gr	11.5×10^{-7}
2	0.40	12.3×10^{-7}
3	0.32	32.3×10^{-7}
4	0.24	35.8×10^{-7}
5	0.16	8.7×10^{-7}
6	0.03	8.3×10^{-7}
7	0.04	4.5×10^{-7}

由上表觀之,NaOH 添加量與 D. P. A. 之不能收回量成正比例,即實驗號碼 2 之不能收回量比實驗號碼 7 者增多 25 倍以上,由此可知 NaOH 之作用過強,其次使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 進行實驗。

(二)以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 製可溶性 D. P. A. 鹽溶液之試驗。

先用海水消和化學用 CaO 2gr,再用海水稀釋成 100 c. c.,取此石灰乳之一定量,用海水稀釋成 100 cc. 加入一定量之 D. P. A.,攪拌五分鐘,經濾過後取全濾液,加入鹽酸,使成酸性,濾過採取所析出之 D. P. A. 付之乾燥秤量,其濾液乃用 NaOH,再作成鹼性,嗣後以比色法測定殘量,其結果表示如次:—

第六表 由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所製 D.P.A. 分解率

實驗號碼	石灰乳加 c. c.	添量	CaO 含有量 gr	D.P.A. 混量 gr	酸添加後 D. P.A. 溶液中殘之殘存數	自 D.P.A. 溶液中依酸所析出之量 (gr)	對於 D.P.A. 收回量之不能收回量百分比 (%)
1	1.0		0.02	0.35	6×10^{-7}	0.1819	0.033
2	2.5		0.05	0.80	7×10^{-7}	0.3694	0.019
3	5.0		0.10	1.60	8×10^{-7}	0.7300	0.011
4	10.0		0.20	3.20	10×10^{-7}		0.0071
5	15.0		0.30	4.80	12×10^{-7}	2.1263	0.0056
6	25.0		0.50	8.0	16×10^{-7}	4.4849	0.0036

如上表結果可知石灰乳添加量與分解率不成比例，且較使用 Na OH時者分解率甚少，收回之 D.P.A. 對不能收回之量之比，濃厚溶液即 $(Ca(OH)_2)$ 使用量愈多，不能收回量愈減低，此一點頗值注意。又知製造可溶性 D.P.A. 鹽溶液時，將 D.P.A. 之分解率能減至 10 萬分之 3.6 程度。即製造可溶性 D.P.A. 鹽時，應于海水中投入石灰乳，然後使 D.P.A. 溶解。實驗號碼第二所溶解之 D.P.A. 濃度約為海水中 KCl 濃度之當量。惟實驗號碼第 6 則為 10 倍當量。

第四節 鉀採取實驗

前次說明關於沉澱試藥之調製，在本實驗使用所得試藥，自海水，鹹水，及苦汁實際採取鉀，以決定其收回率與純度，沉澱試藥使用 $Mg(D.P.A.)_2$ 與 $Ca(D.P.A.)$ 之 3% 溶液。

原料海水，鹹水，與苦汁之量及比重示於第七表第一欄，所含 KCl 總重量示於第二欄，對此加入比 KCl 相當量多 20% 量之 D.P.A. 可溶性鹽溶液，取所生成之 K.D.P.A. 沉澱，藉 Class filter 行濾過，每次用 2 c.c. 之冷 K-D.P.A. 飽和溶液洗滌五次，再用溫度 $0^\circ C$ 之水洗滌五次(每次用水 2 c.c.) 後，行吸引濾過卅分鐘，置 $105^\circ C$ 下乾燥一小時，秤量後用 Aceton，使全部溶出，對此加入稀鹽，使成性，再用 Class filter 行濾過，分離所析出之 D.P.A.，另取濾液付蒸發乾固置 $200^\circ C$ 下經乾燥卅分鐘後秤量，並加以分析，決定 KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ 等。將實驗結果括於第七表：—

第七表

由 $Mg-(C.P.A.)$ 之鉀採取實驗

試料 (c.c.)	KCl 含量 (gr)	3% Mg-(D.P.A.) 溶液添加量 (c.c.)	所生成之 K.D.P.A.	所得之 KCl (gr)	分析結果 (gr)			製 品 純 度	對於原料 中 KCl 之收率 (%)
					KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$		
Bé3.5 ⁰ 海水 100	0.750	320	3.5240	0.5034	0.5500	0.0033	-	99.4	73.3
Bé12.9 ⁰ 鹹水 100	0.5624	230	3.5831	0.5640	0.5590	0.0051	-	99.1	99.4
Bé24.6 ⁰ 鹹水 100	0.3072	125	1.9685	0.3142	0.3063	0.0078	-	97.5	99.7
Bé30.9 ⁰ 苦汁 15	0.3803	160	2.4400	0.5891	0.3799	0.0081	-	97.6	99.9

由 $Mg-(D.P.A.)$ 鉀採取實驗

試料 (c.c.)	KCl 含量 (gr)	3% Ca-(D.P.A.) 溶液添加量 (c.c.)	所生成 K.D.P.A.	所得之 KCl	分析結果 (gr)			製 品 純 度	對於原料 中 KCl 之收率 (%)
					KCl	MgCl	CaCl		
Bé3.5 ⁰ 海水 100	0.750	320	3.4606	0.5443	0.5400	0.0040	-	99.2	72.0
Be11.5 ⁰ 鹹水 100	0.5706	230	3.6515	0.5825	0.0633	0.0047	0.0092	97.6	99.6
Be24 ⁰ 鹹水 60	0.6122	250	3.9191	0.6260	0.6098	0.0040	0.0121	97.4	99.6
Be30 苦汁 25	0.3240	260	2.0807	0.3347	0.3233	0.0035	0.0078	96.6	99.6

上表結果可得結論如次：

由海水得抽出其所含 KCl 總量之 72% 以上，由濃厚之鹹水或苦汁得抽出 99% 以上，所得 KCl 純度以使用 $Mg - (D.P.A.)_2$ 者較使用 $Ca - (D.P.A.)_2$ 者為高。製品純度約為 96~99%，但依操作方法，製品純度亦有不同。

倘於海水中，加入多量沉澱試藥時，由於 Mass action Law，或可增加 KCl 收量，惟經濟上不甚適當。

第五節 由採取鉀後廢海水收回 D. P. A. 之實驗

如前所述，海水中加入海水所含 KCl 相當量以上之沉澱試藥，故採取鉀後之廢海水中尚溶存 20% 以上之 D. P. A. 須全部收回。逆言之廢海水成酸性時決定其對 D. P. A. 之溶解度即可。

於海水及蒸溜水各 100 c. c. 中，投入 D. P. A. 1 gr，經充分攪拌後行濾過，各採取 80 c. c.，加入各不同比例之 N/10 HCl，再作濾過，用 HCl，再作濾過，用 NaOH 使其濾液成鹼性，並與標準溶液作比較，按比色法決定濃度。結果如第八表：—

第八表 對於蒸溜水與海水之 D. P. A. 溶解度

實驗號碼	海 水		蒸 溜 水	
	對 D. P. A. 含有溶液 80 c.c. 之 N/10 HCl 添加量 (c.c.)	P H	D. P. A. 溶解度	
1	0.5	5.2	6.3×10^{-6}	7.5×10^{-7}
2	1.0	4.8	2.6	3.1
3	1.5	4.2	1.5	2.0
4	2.0	3.6	1.7	1.9
5	2.5	3.2	1.0	1.8
6	3.0	3.0	1.0	1.8
7	3.5	2.6	1.0	1.6
8	4.0	2.4	1.1	1.4
9	4.5	2.2	1.0	0.9
10	10.0	1.6	1.0	0.5

由上表得以明瞭，D.P.A. 之溶解度乃海水較蒸溜水大。其主因可推測 (1) 海水含有其他鹽類，(2) 由於溶存 CO_2 gas 所起之 Buffer action 能抑制 PH 之降低。

大體 PH 3.2 者能維持 D.P.A. 之最小溶解度，故所加入鹽酸量為對於 100 c. c 海水加入 N/10 HCl 3 c. c 即可。此時 D.P.A. 在海水中溶解 100 萬分之 1，即 $1m^3$ 海水中，溶解 1gr D.P.A.

第六節 分解 K D.P.A. 收回 KCl 與遊離 D.P.A. 之實驗

倘欲分解 K-D.P.A.，使成鉀鹽與遊離 D.P.A. 時，加入 HNO_3 , HCl , CH_3COOH , H_2SO_4 等之酸類即可。加入上項各酸時，立刻起分解作用鉀與酸類作成鹽，而溶解於水中，D.P.A. 困難溶解，成黃色沈澱，而出於反應系外。

K-D.P.A. 與 D.P.A. 均係難溶性，如使用 HCl , H_2SO_4 ，所遊離之 D.P.A. 蓋覆 K-D.P.A. 結晶之表面，妨礙與酸之接觸，而在中途停止反應，故其分解率難于達到 50%。如使用 CH_3COOH ， HNO_3 時，D.P.A. 溶解力相當強，故反應能進行至相當程度。然本試驗目的為 KCl 或 K_2SO_4 之獲得，故應考慮以 HCl 或 H_2SO_4 使能完全分解之方法。

本省有 Butyl alcohol 醱酵工業，故可利用其副產物 Acetone D. P. A. 在 Acetone 中之溶解度大，並能使 K. D. P. A. 相當溶解茲測定於 Acetone 水溶液中之 K. — D. P. A. 溶解度，其結果如第九表

第九表 於 Acetone 水溶液中之 K. — D. P. A. 溶解度 (溶液 100 c. c. 中)

對於溫度 30°C Acetone 水溶液之溶解度	
acetone 水溶液組成 acetone : H_2O	K. — D. P. A. 溶解度
60 : 40	2. 6457
50 : 50	1. 9369
40 : 60	0. 8790
30 : 70	0. 3955
對於溫度 27°C Acetone 水溶液之溶解度	
acetone : H_2O	K.—D. P. A. 溶解度
69 : 40	2. 4759

即於 50~60% Acetone 水溶液 100 c. c. 中，能溶解 K.—D. P. A. 0.4~2.6 gr.

Ethyl alcohol 亦能溶解 K.—D. P. A.，故使用 alcohol 與 Acetone，對此投入 K.—D. P. A.，再加 HCl 後測定其分解率。alcohol 與 Acetone 中混合各不同量之 H_2O ，以檢各溶液之分解能力，即取用純 KCl 與 Na—D. P. A. 作成之 K.—D. P. A. 15 gr，加入上述溶媒 20 c. c. 與 12 NHCl 3.5 c. c.，充分攪拌後藉 glass filter 行濾過，用 3 NHCl 充分洗滌 D. P. A. 沈澱，蒐集全濾液，經蒸發乾固，獲 KCl 後付之秤量。

實驗結果，使用 Alcohol 者成績未得滿意，Acetone 溶液 40~80% 者能使完全分解，使用純 Acetone 者成績反而不佳。實驗號碼 7, 8, 9，之分解率殆達 100%，但 No. 7, 8, 兩者均示 100% 以上，此為大概 K.—D. P. A. 不純粹之故也。

由本試驗得知使用 40~80% Acetone 水溶液，能完全分解 HCl 或 H_2SO_4 。總括以上實驗結果示如第十表：—

第十表 用鹽酸之 Potassium Dipicryl aminate 分解實驗(其一)

實驗號碼	試料 K-D. P. A gr	溶液 20 c. c. 溶媒 Vol: 水 Vol	12NHCl 添加量 (c. c.)	KCl 收 量 (gr)	HCl 收量理 論值 (gr)	對於理論收量 之收率 (%)
1	15.0391	96% alcohol H ₂ O 100: 0	3.5	1.3776	2.3738	58.0
2	15.1181	80:20	3.5	0.8851	2.3705	37.3
3	15.0321	60:40	3.5	0.9781	2.3503	41.9
4	14.8700	40:60	3.5	0.3375	2.3316	14.4
5	15.1009	20:80	3.5	0.1724	2.3578	7.3
		acetone H ₂ O				
6	15.1397	100:0	3.5	1.3358	2.3739	56.3
7	15.0429	80:20	3.5	2.3897	2.3572	101.3
8	15.2983	60:40	3.5	2.4317	2.3987	101.4
9	15.4397	40:60	3.5	2.4097	2.4194	99.5
10	15.9695	20:80	3.5	0.3062	2.5040	12.2
11	15.0534	0:100	3.5	0.2097	2.3603	8.9
註	約 0.0316 md		約 0.042 md			

其次將 Aceton 濃度分爲 20~40% 之六階段, 以檢其分解能率, 結果 38% 以下者甚差, 由此可知 Acetone 溶液在 38% 以上者始可應用, 使成 38% Acetone 溶液者之分解能力爲 99.8%, 實驗結果如次表:

第十一表 用鹽酸之 Potassium Dipicryl Aminate 分解試驗 (其二)

實驗號碼	試料 K--D.P.A. (gr)	溶液 20 c.c. 溶媒 Vol : H ₂ O Vol	12NHCl 添加量(c.c.)	KCl 收 量 (gr)	KCl 收量 理論值 (gr)	對於理論收 量之收率(%)
1	15.4393	acetone : H ₂ O	3.5	2.4095	2.4194	99.5
2	15.0104	40 : 60	3.5	2.3491	2.3536	99.8
3	15.0361	38 : 62	3.5	1.7480	2.3576	74.2
4	15.0527	32 : 64	3.5	1.5162	2.3602	64.2
5	15.0965	28 : 72	3.5	1.1034	2.3571	46.8
6	15.9695	20 : 80	3.5	0.3062	2.5040	12.2

第十二表 Acetone-H₂O 溶液中之遊離 Dipicryl-Amine 溶解度

實驗號碼	Acetone 濃度 (Vol%)	D.P.A. gr 100c.c. Soln
	(%)	(gr)
1	10	0.010
2	20	0.013
3	30	0.025
4	40	0.064
5	50	0.225
6	60	0.600
7	70	1.461
8	80	2.446
9	90	3.310
10	100	2.430

即於 40% Acetone 水溶液 100 c.c. 中, D.P.A. 能溶解 0.064gr, 此與 KCl 共同溶解, 須由 KCl 分離回收。求以之現利用活性碳之吸着以最簡單之方法進行收回 D.P.A. 之研究。

第七節 以活性碳由 KCl 收回 D.P.A. 之實驗

將 KCl 溶液之 Acetone 濃度作 40. 50. 60. 70%(Vol), 使用活性碳, 收回 D. P.A.。Acetone 濃度 40% 以下者推測其收回率必佳, 但在此實驗, 假定使用 Acetone 濃度為 40% 以上, 其試驗結果如第十三表, 結論用活性炭回收 D. P. A. 其回收率約為 8~15% 之程度。

用 活 性 炭 之 D. P. A. 收 回 實 驗 結 果

實 驗 號 碼	1	2	3	4
KCl 溶液中之 Acetone 濃度(Vol)	40	50	60	70
原溶液 100c.c. 中所含有之 D.P.A. 量 (gr)	0.0750	0.210	0.575	1.490
於溶液 100c.c. 中混入活性炭 1gr, 以行吸着後液中所殘留 D. P. A. 之量 (gr)	0.014	0.130	0.498	1.110
活性碳 1gr 所吸着之 D. P. A. 量 (gr)	0.0610	0.0800	0.0770	0.3800
被吸着之 D. P. A. 對活性碳之重量百分比 (%)	6.1	8.0	7.7	38.0
使用純 Acetone 11c.c. 由活性炭洗出之 D. P. A. 量 (gr)	0.0057	0.0310	0.0460	0.1090
對於吸着量之洗出率 (%)	9.3	38.8	59.8	28.8
對於原液中 D.P.A. 量之收回率 (%)	7.6	14.8	8.0	7.3
吸着於活性炭中之 D. P. A. 對原液中 D. P. A. 之百分比(吸着率)(%)	81.5	38.1	13.4	25.5
自活性炭洗出 D. P. A. 後之殘存量 (%)	5.5	4.9	3.1	27.1

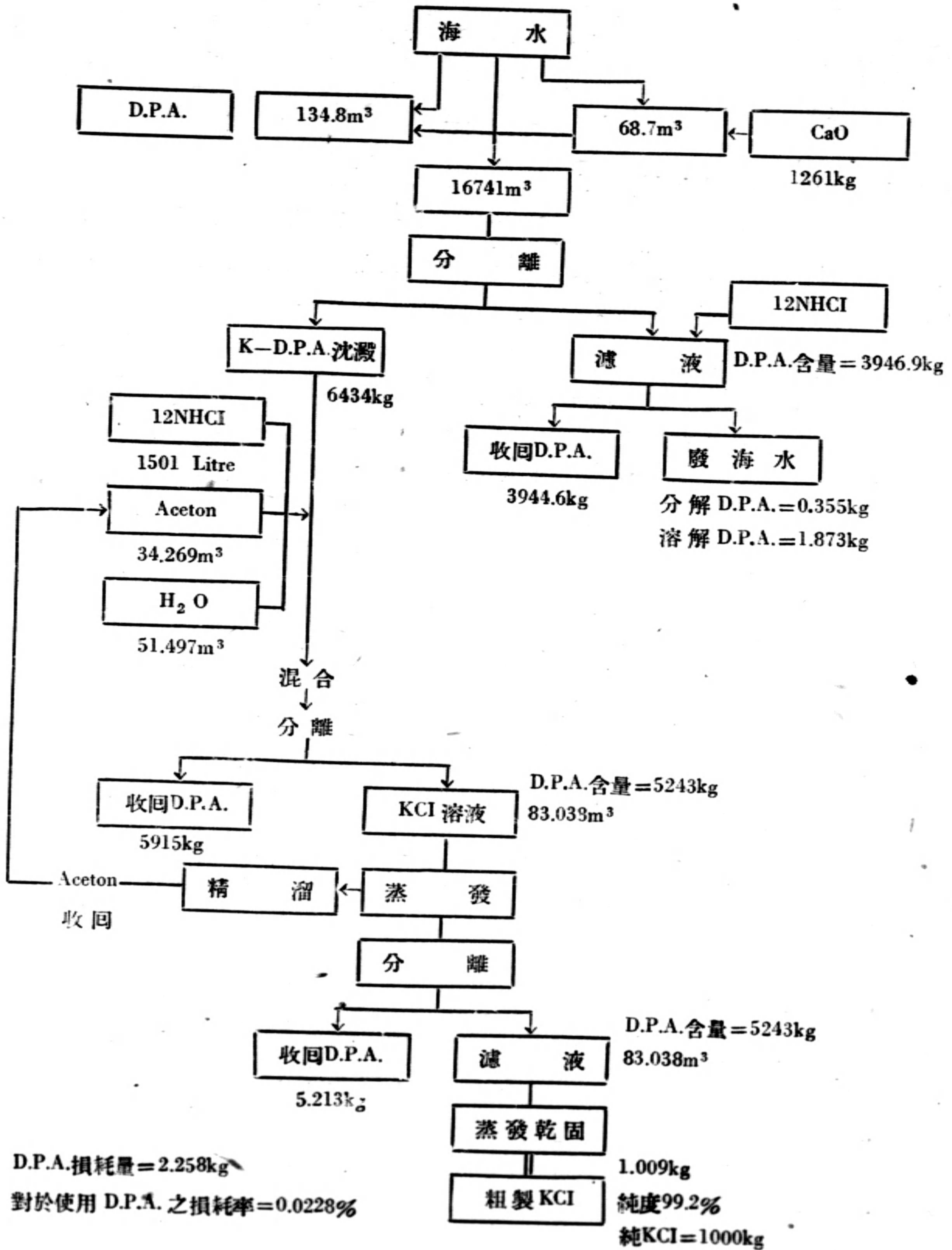
第 三 章

結 論

經本實驗，知用 Soluble dipicrylamine，能由海水鹹水，及苦汁將鉀作 Potassium dipicrylamine，以行提。取本研究結果實際應用於工業化時，由於 Material Balance 或原料性質之差異，自有種種不同之結果倘就各種情形作成一 Material Balance Sheet，將極繁雜，用此茲總括筆者等所研究之結果，就由海水製造 Potassium Chloride 之工程作一結論。

- (一) 爲便利計算起見，海水 1M^3 中之 KCl 含量定爲 10 mol
(=0.7456 Kg) ——參閱第三表
- (二) 與此成當量之 D. P. A. 爲 10 mol (=4.391 Kg)，而應加入海水中之 D. P. A. 量定爲 12 mol，(參閱第二章第四節)
- (三) 當製 D. P. A. 可溶性鹽時，將 12 mol (=5.2692 Kg) 之 D. P. A. 投入於 72 呎之海水中，再加混合有 CaO 12 mol (=673 gr) 之 34 呎海水，使全容積成 106 呎。(參閱第二章第三節(二))，此時之 D. P. A. 分解率爲 0.0036% 即 $5.2692\text{ Kg} \times \frac{0.0036}{100} = 0.1897\text{ gr}$ 。(參閱第六表實驗號碼 6)
- (四) 將海水 894 Litre 與上述 Ca (D. P. A.)₂ 溶液混合，其容積恰成 1M^3 ，K-D. P. A. 生沈澱，(在製造 Ca-(D. P. A.) 溶液時已有約 1 mol 程度之 K-D. P. A. 沈澱)，設 K-D. P. A. 析出率爲 72% 時，即析出 7.2 mol (=3 Kg. 4358) 之 K-D. P. A. (參閱第七表)
- (五) 析出 K-D. P. A. 後之廢海水中尚溶存 D. P. A. 鹽 $12 - 7.2 = 4.8\text{ mol}$ 由此收回 D. P. A. 時，須加入與此當量之 HCl 及使海水成酸性，即須加使 PH 成 3.2 所需之 HCl，(參閱第八表)。將 1M^3 之海水，使成 PH 3.2 時所需之 HCl 量爲海水每 80 c. c. 加入 $\frac{N}{10}$ HCl 2.5 cc. 對 1M^3 須加入 0.1 NHCl 31.25 Litre，即 3.125 mol 之 HCl 便可，結果 $3.125 + 4.8 = 7.925\text{ mol} = 12\text{ NHCl } 660\text{ c. c.}$ 此時析出遊離 D. P. A. 而殘溶者爲 $1 \times 10^{-6} = 1\text{ gr}$ 所析出之 D. P. A. 爲 $439.\text{ gr } 11 \times 4.8\text{ mol} - 1\text{ gr} = 2106.7\text{ gr}$ ，減去(三)項之分解量 0.1897 gr 得 2106.5 gr—0
- (六) 用鹽酸分解 7.2 mol 之 K-D. P. A 沉澱，所用之溶媒爲 Aceton 40 Vol 與 H₂O 60 Vol 之混合液，(參閱第十表實驗號碼 9. 與第十一表實驗號碼 1)，K-D. P. A. 7.2 mol (=3. Kg 435) 所需之 Aceton 水溶液爲 4.58 Litre (Aceton 1.83 Litre + H₂O 2.75 litre)，應加之 12 NHCl 爲 80 l. 7 c. c.，(9.620 mol) 濾過分解液經乾固後即得 KCl 結晶，設此時之分解率爲 99.5% (參閱第十一表) 時，所得之 KOI 乃 $7.2\text{ mol} \times \frac{99.5}{100} = 7.164\text{ mol} (=534\text{ gr})$ ，該數字表示純粹 KCl，若換算爲粗製 KCl (純度 99.2%) 時爲 538.3gr (參閱第七表)，所析出之 D.P.A. 含存未分解之 K-D.P.A. 其 D.P.A. 全析出量爲 $3.1616 - 0.0028 = 3.1588\text{ Kg}$ 。
- KCl 溶液爲 Acetone 40% 溶液，故其中溶解遊離 D. P. A. 其容量爲 $4.58 + 0.801 = 5.381\text{ Litre}$ ，其遊離 D.P.A. 百分比作 0.064% 時(第十二表實驗號碼 4) 其量爲 2.8gr。
- (七) 爲收回上述 Acetone 溶液中 D.P.A. 起見，使用活性碳，在本試驗用目 “Darco” 製品，其收回率爲 5~15% 效果未見佳。
- 將 Acetone 蒸溜收回時，減少 D.P.A. 之溶解度，於 Acetone 全部蒸發後，析出 D.P.A. Acetone 蒸發後之殘液量乃在本試驗示 4.381 Litre-1.83 Litre = 2.55 Litre 所溶存之 D.P.A. 乃以 6.3×10^{-6} (參閱第八表) 計算時，即示 0.016gr，損耗極小。
- 總括以上結論，製造純 KCl 1 噸時之下 Flow Sheet 可示如第十四表。
- (八) D.P.A. 之損耗率爲對所用 D.P.A. 之 0.0228%，又對 KCl 製品爲 0.2258%。

第十四表 由海水抽出 KCl 1000kg 之 Flow sheet



電解芒硝之初步報告

劉良楫

工商部北平工業試驗所酸鹼鹽試驗室(民國三十七年十月十日)

所用電解槽之構造爲水銀在上,鉛極在下,簡單而易管理。不用附屬裝置,在電解同時 Na—Amalgam 即行分解。附屬測定有 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ 系在不同溫度時之電導度測定,證明溫度較高,電解生成物濃時,其抵抗小。芒硝液在 Hg—Pb 極間之分解電壓測定結果爲 3.2 V.

use a special designed electrolysis cell for Na_2SO_4 solution, with Hg—cathode at upperside and Pb—anode under it. The Na-amalgam directly decomposed when electrolysis, without any other accessory apparatus. Includes the measurement of the $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ systems' Conductivities at temperature range of $20 \sim 50^\circ\text{C}$. Proved at higher temperature and concentrate electrolytes, the resistance is smaller. The decomposition voltage of Na_2SO_4 solution between Hg - Pb is 3.2 V, according to the measurement of the relation between its voltage and ampere.

緒論

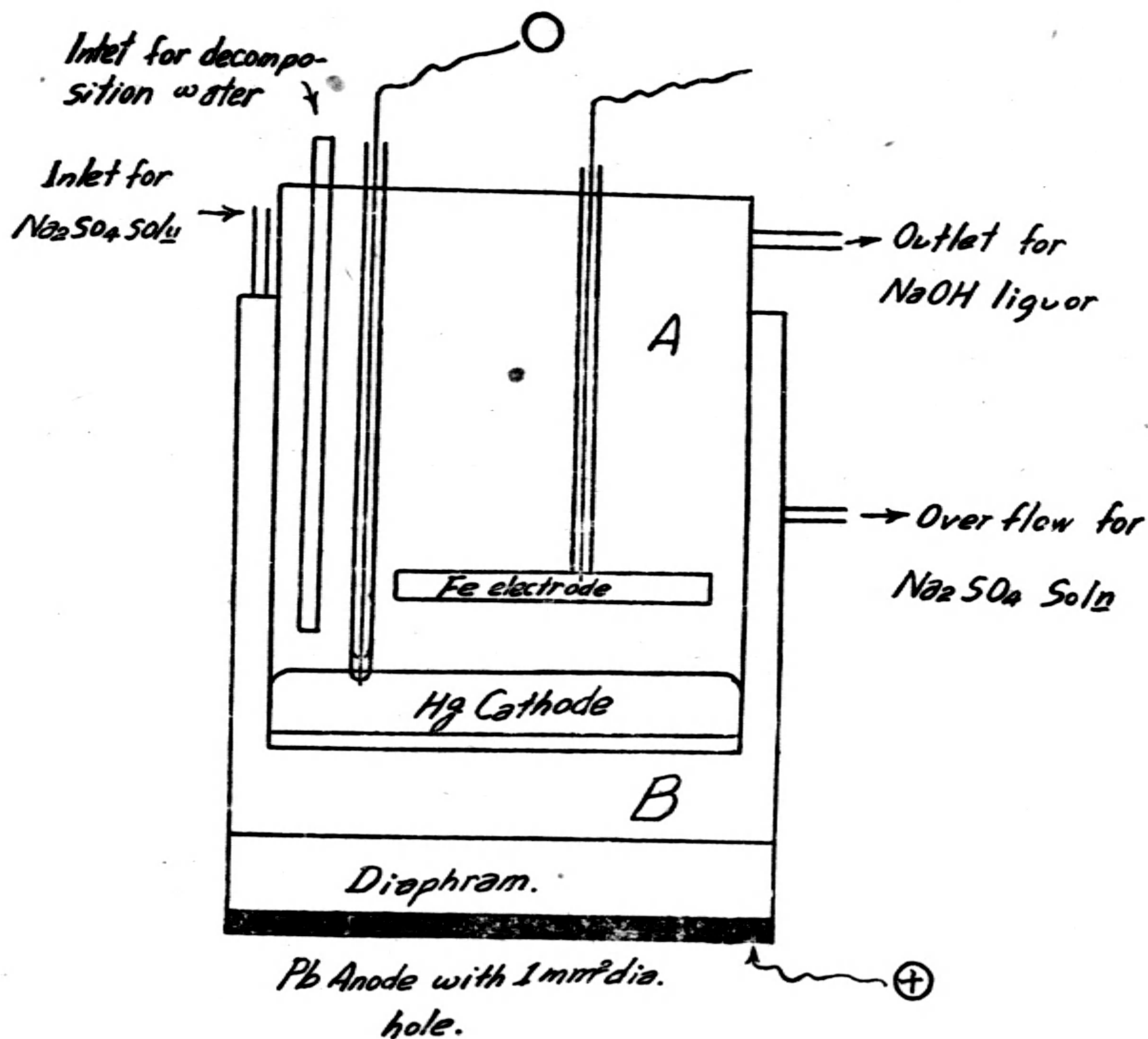
苛性鈉與硫酸爲基本化學工業藥品,吾國缺乏硫黃原料而盛產芒硝,如四川之彭山縣,雲南之鹽興縣,甘肅之靖遠縣,均有地下礦床之存在,以及長蘆塩城等製塩之副產品,產源極多,故能在單一工程中製得基本工業藥品之苛性鈉及硫酸之電解芒硝研究誠屬最理想及適合中國需要之問題,就各國已經發表之電解芒硝研究中,多係模仿電解食塩之電解槽者,本研究爲謀 H_2SO_4 及 NaOH 之有效成份分離乃設計一極簡單之電解槽以水銀極置於電解液之上方,鉛極置於下部以便硫酸之流出,而防止 H_2SO_4 與 NaOH 因中和而耗費電流,且 NaOH 亦易於流出,爲本研究之特點。

電解槽之構造

本電解槽分 A.B 兩部份,A 爲一圓型較 B 畧小,其底部爲一種能盛 Hg 而不漏並透水之物質,在 A 內加適量之 Hg 度再加分解水,附設一鐵極以助 Na amalgam 增加其分解速度,分解水之 NaOH 濃度達所需濃度後,徐徐繼續加水,使 NaOH 溶液由溢流管流出, B 爲一圓筒型,其底部爲鉛極具有 Imm^2dia 大小之多數小孔,其上鋪隔膜,生成之 H_2SO_4 透過隔膜,由鉛極各小孔均勻流出,使其防止積蓄槽內,而免除 Na—Amalgam 受 H^+ 之分解而阻礙其生成。

本試驗所用之芒硝溶液製法,爲用長蘆所產粗製工業用品,色灰白且含有稻草等雜份,用 45^og 溶解於

II 之水中加 NaOH 及 Na_2CO_3 至 PH = 10 以上，使其中含有之 Mg, Ca, Al 等雜份沉澱，溫熱澄清後上層清液加以過濾，濾液用 $18\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中和之，如此所得之芒硝溶液，其濃度約為 21~22%，即以之作電解溶液。



芒硝溶液之電解結果

芒硝溶液在開始電解後約三小時，電解液始達最高濃度，故本實驗記錄由四小時開始測定其流出液之 H_2SO_4 濃度，至六小時以後， H_2SO_4 之濃度大致一定。茲將各次之電解記錄摘錄如后，惟陰極電流效率因其不平衡 (Na-amalgam 與分解液) 較遲，故以其最後數值為準。

電解開始後小時 hr	電 壓 V	電 流 A	陽極之 流出液 cc./hr.	H ₂ SO ₄ g/100cc.	陽極電流 効 率 %	陽極能力 効 率 %	陽極電流 密 度 A/dm ²	陰極電流 密 度 A/dm ²	陰極電流 効 率 %
4~5	5	0.09	37	0.43	87.94	56.27	0.2	0.72	
5~6	"	"	35	9.45	88.18	56.43	"	"	
6~7	"	"	31	0.51	86.93	55.63	"	"	94.38
4~5	6.05	0.17	34	0.89	87.94	46.51	0.3	1.35	
5~6	"	"	38	0.78	86.40	45.68	"	"	
6~7	"	"	37	0.75	81.00	42.84	"	"	94.20
4~5	7.0	0.2	37	0.99	91.60	41.87	0.36	1.59	
5~6	"	"	39	0.88	90.12	41.20	"	"	
6~7	"	"	36	0.98	87.84	40.16	"	"	95.00
4~5	8.1	0.39	40	1.53	77.94	30.79	0.70	3.91	
5~6	"	"	37	1.62	76.36	30.16	"	"	
6~7	"	"	39	1.60	77.03	30.42	"	"	92.85

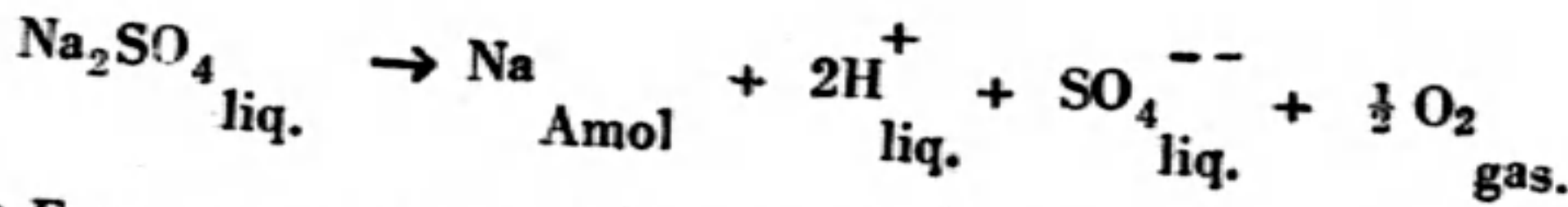
電 解 開 始 後 小 時 hr.	電 壓 V.	電 流 A	陽極之 流出液 cc/hr.	H ₂ SO ₄ g/100cc	陽極電流 効 率 %	陽極能力 効 率 %	陽極電流 密 度 A/dm ²	陰極電流 密 度 A/dm ²	陰極電流 効 率 %
4~5	9.0	0.56	40	1.94	75.65	26.89	1.0	4.46	
5~6	"	"	44	1.73	74.29	26.41	"	"	
6~7	"	"	39	1.87	71.25	25.33	"	"	39.30
4~5	10.0	0.72	40	2.39	72.41	23.17	1.3	5.73	
5~6	"	"	38	2.44	70.28	22.49	"	"	
6~7	"	"	35	2.62	69.55	22.26	"	"	88.91
4~5	11.0	0.85	40	1.94	67.39	19.60	1.5	6.77	
5~6	"	"	39	1.73	66.82	19.44	"	"	
6~7	"	"	39	1.87	66.64	19.33	"	"	87.56
4~5	12.0	1.0	40	2.87	60.31	16.08	1.8	7.96	
5~6	"	"	35	2.67	59.20	15.79	"	"	
6~7	"	"	43	2.50	58.89	15.70	"	"	84.05

由上記電解結果而論，本電解槽之性質，適合於較稀薄電解 H₂SO₄ 溶液，電流增加時，其電流効率與之成反比，在溫度方面以無冷却水管設備，無法控制，在 12V 時，最後電解液溫度為 61°C。其他實驗時之溫度，均在 35°C 以上，故無芒硝析出之虞，惟在 15V. 時則電解液溫度過高發生惡影響。

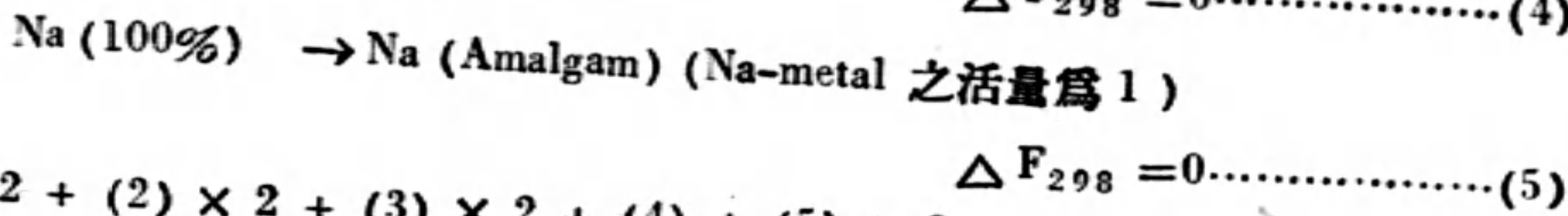
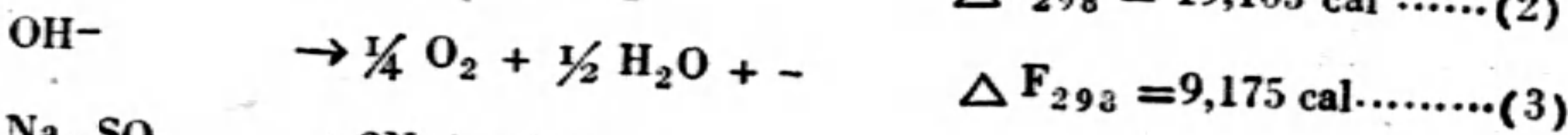
本電解槽,其目的在設備及管理極簡單,且水銀在有適當盛器時,亦不下漏,同樣可達到電解之目的,惟因初次實驗一切尙待改良,僅在如此簡陋之設備中, H_2SO_4 亦能達到相當之高濃度,似甚有希望,待以後加以改善,其結果當再行報告也。

芒硝溶液之分解電壓

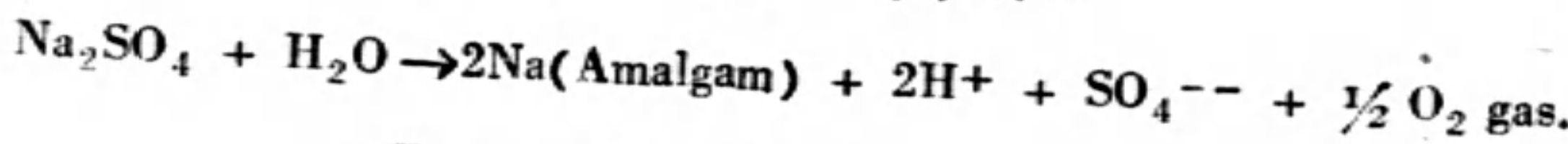
水銀電解芒硝液時設為如後之變化



該反應之 Free energy 可由既知記錄計算之(1).



$$(1) \times 2 + (2) \times 2 + (3) \times 2 + (4) + (5) \times 2$$



$$\Delta F_{298} = 181,736 \text{ cal.}$$

$$E^0 = \frac{181,736}{2 \times 23074} = 3.938 \text{ V.}$$

該值以 Amalgam 中之 Na 之 activity, Na-metal 假定為 1 而算出者。且假定 Na 與 Hg 間不生成 Amalgam. 一切均為標準狀態即 Activity=1. 但實際上,由 Na_2SO_4 2M 之濃度溶液消失 Na_2SO_4 , H_2O 各 1g 一分子。混合溶液中則為 Na_2SO_4 1M H_2SO_4 1M. $\frac{1}{2}O_2$ 作為在 1 Atm. 之氣體發散時,有如下各項之補正。

(1) Na_2SO_4 2M 之溶液中,其水之 Activity 據 J. N. Pearce 氏(2) 之蒸氣壓測定 $a_{H_2O} = 0.9363$. 故該 H_2O 1g 分子在標準狀態時為

$$\Delta F_{298} = RT \ln \frac{1}{a_{H_2O}} = 39 \text{ Cal.}$$

(2) Na_2SO_4 2M 溶液中 Na_2SO_4 之 activity Coefficient 據 J.N.Pearce (3) 之測定 $r_{\pm} = 0.145$ $a_{Na_2SO_4} = (0.145)^3 \times 2 \times (2 \times 2)^2 = 0.09752$. 故該 Na_2SO_4 1g 一分子在標準狀態時

$$\Delta F_{298} = RT \ln \frac{1}{a_{Na_2SO_4}} = 602 \text{ cal.}$$

(3) Na_2SO_4 1M. H_2SO_4 1M 之混合液中, H_2SO_4 之 Activity 據 Randall-Lanford 兩氏(4) 之測定 $r_{\pm} = 0.118$ $A_{\pm} H_2SO_4 = (0.118)^3 \times 2 \times (1 \times 2)^2 = 0.01303$. 故 1g 一份子 H_2SO_4 移動成該狀態時

$$\Delta F_{298} = -RT \ln \frac{1}{A_{\pm} H_2SO_4} = -1,143 \text{ cal.}$$

(4) Na - amalgam 中之 Na activity, 據 H. E. Bont 氏(5) 之測定,導出下式

$$\log a_2/N_2 = -12.81441 + 15.6130N_2 + 7.530 N_2^2$$

N_2 爲 Na 之 mol 比 Na 設爲 0.15%時

$$\log a_2 = -14.72425 \quad a_2 = 5.3 \times 10^{-14}$$

故將 2g 一分子之 Na 變成該狀態時

$$\Delta F_{298} = -2RT \ln \frac{1}{a_2} = -36,441 \text{ cal.}$$

$$39 + 602 + (-1,143) + (-36,441) = -36,943 \text{ cal.}$$

$$181,736 - 36,943 = 144,793 \text{ cal.}$$

$$E = \frac{144,793}{2 \times 23074} = 3.14 \text{ V.}$$

茲用本實驗之電解槽求電流與電壓之關係如下

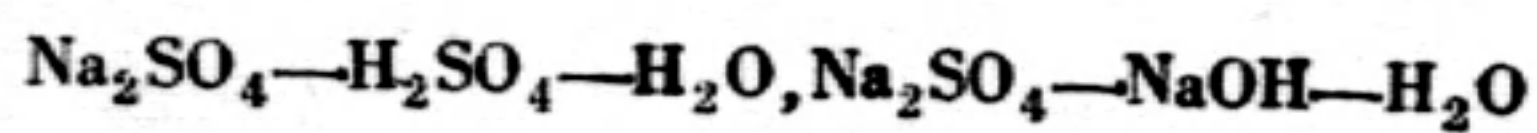
Na_2SO_4 濃度 35.5 g / 255 cc (98 mol/L)

溫度 35.0°C

Hg-Pb 距離 1 cm.

V.	0	0.25	0.5	1.5	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0
mA.	7	0	4	8.5	9.5	12.5	13.0	13.6	17.0	20.5
V	3.2	3.4	3.6	3.8						
mA	48.5	96.5	159	23.5						

茲由圖表求芒硝液之分解電壓如圖。



系電導度之測定

電解槽各部份之抵抗為設計時之決定因素，而電解槽中最重要部份為隔膜，其抵抗亦最大，故在隔膜間及其附近之電氣抵抗，影響甚大，實有知悉之必要，故就實驗時應用範圍內對於 $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ 系之電導度測定之。

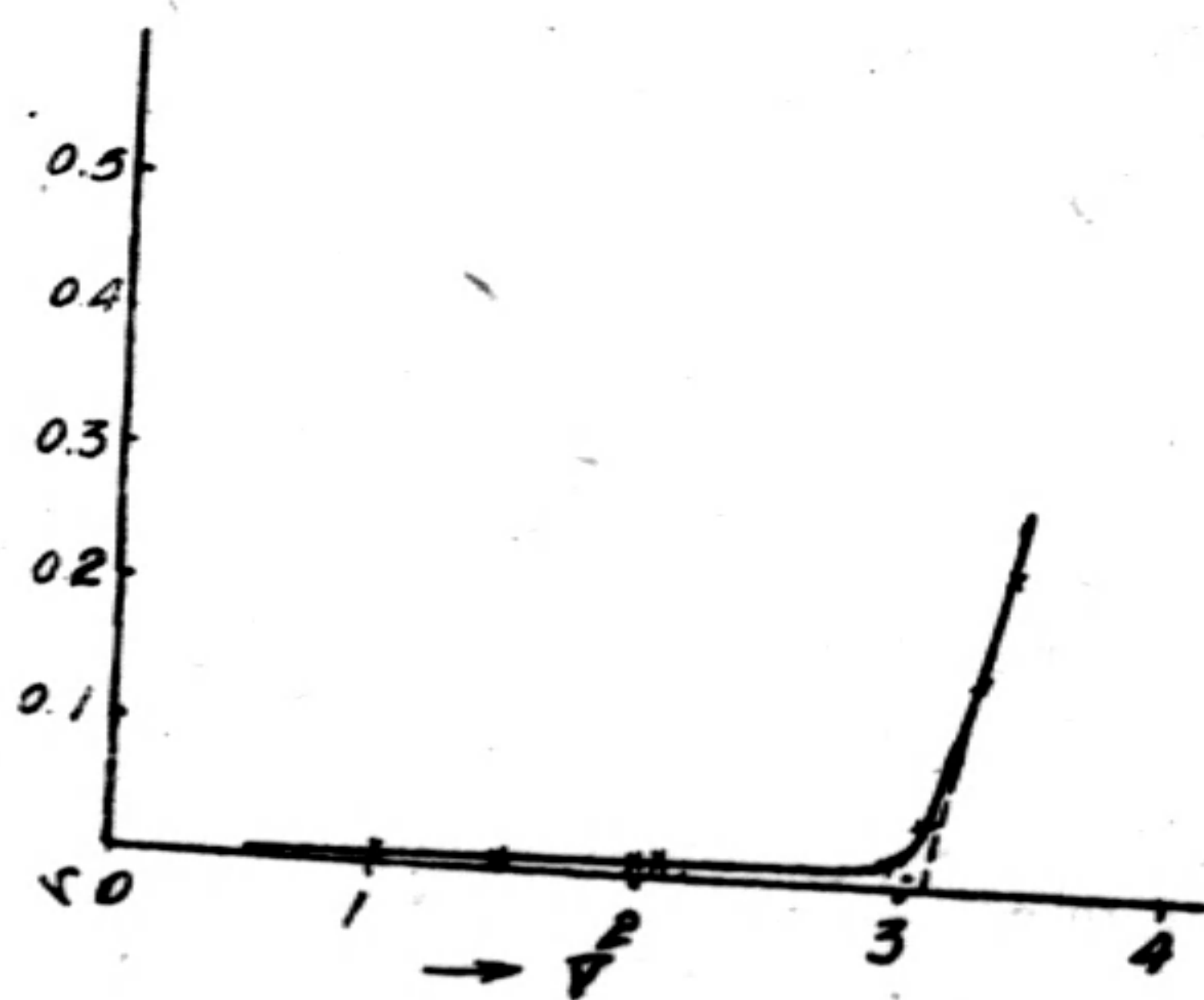
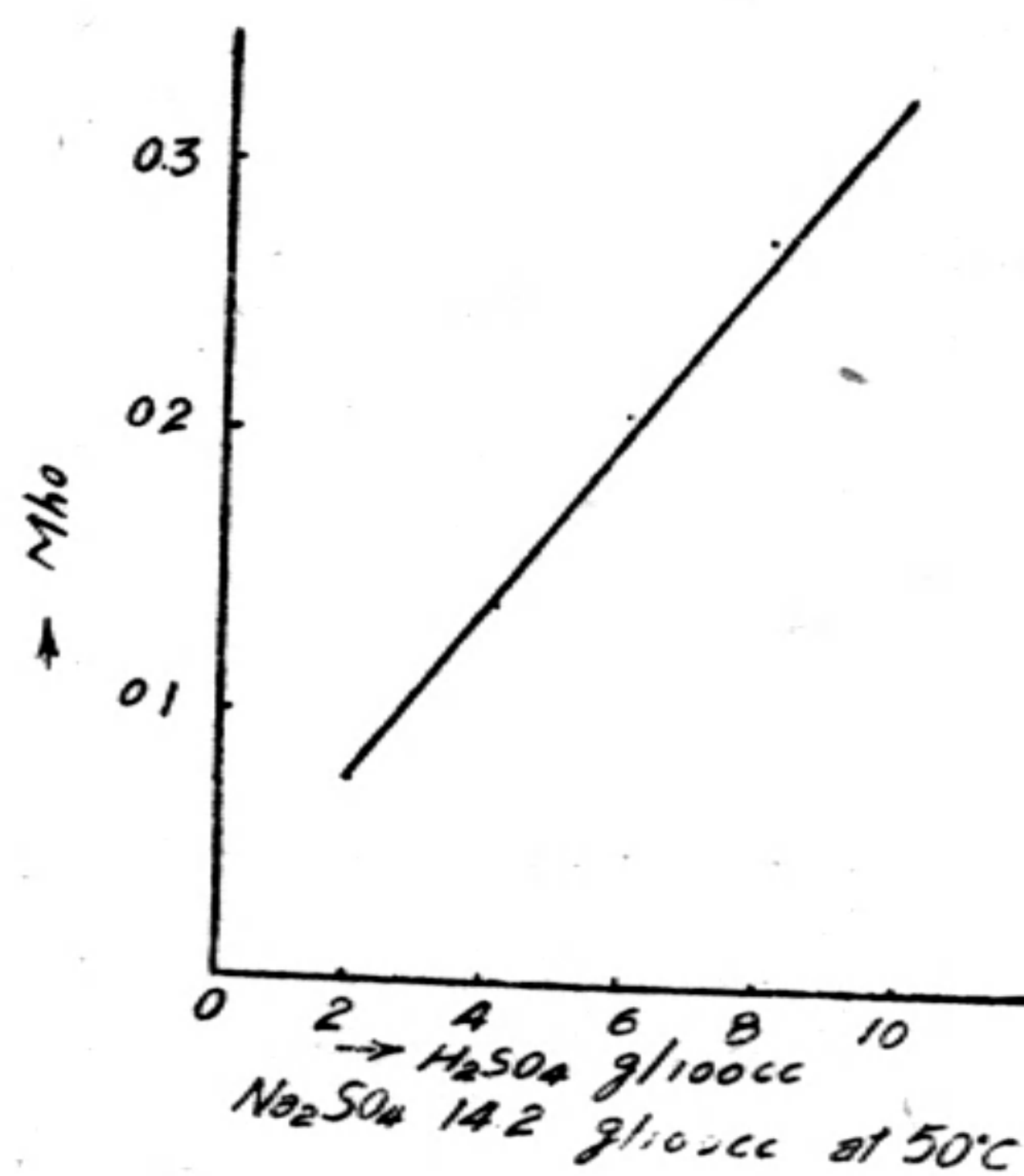
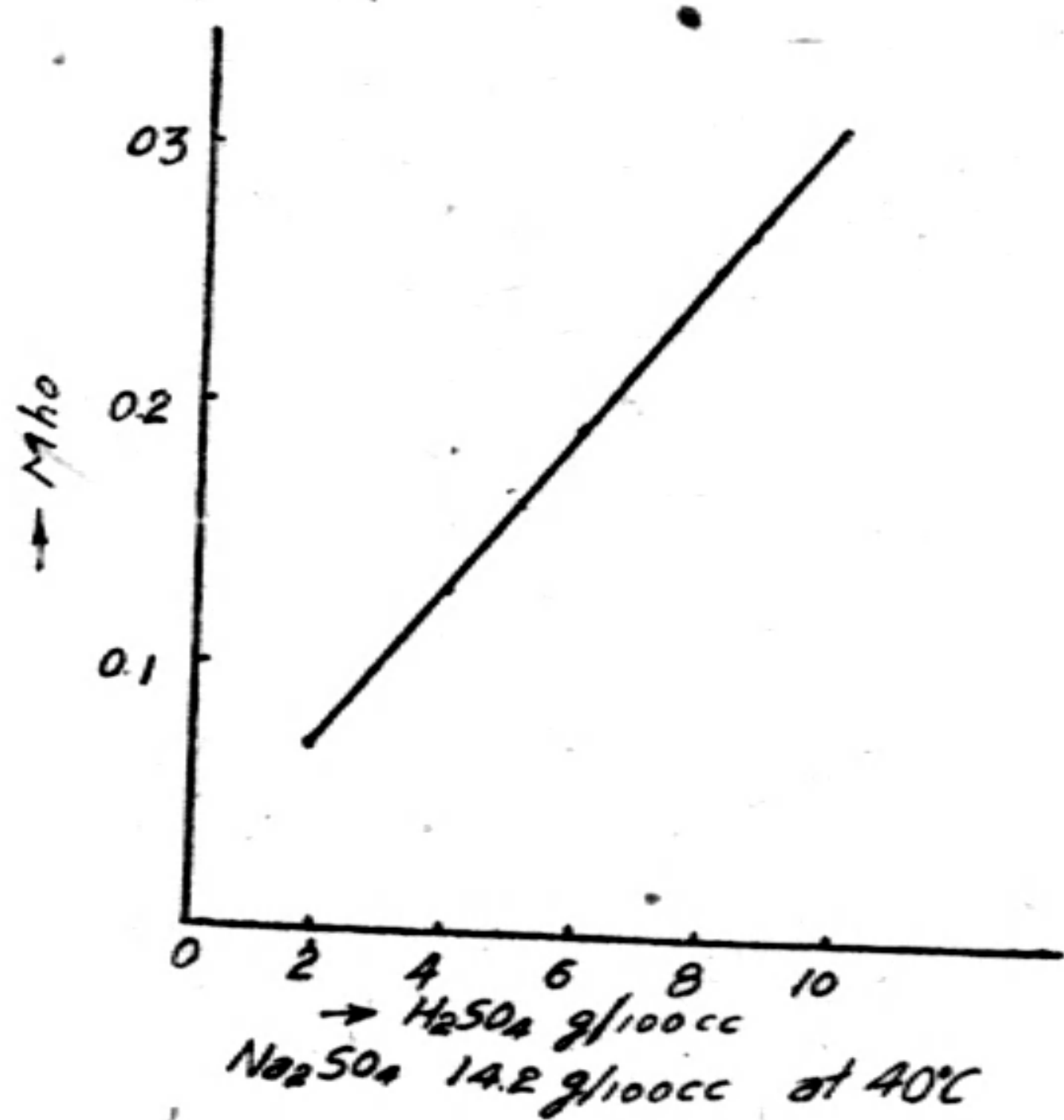
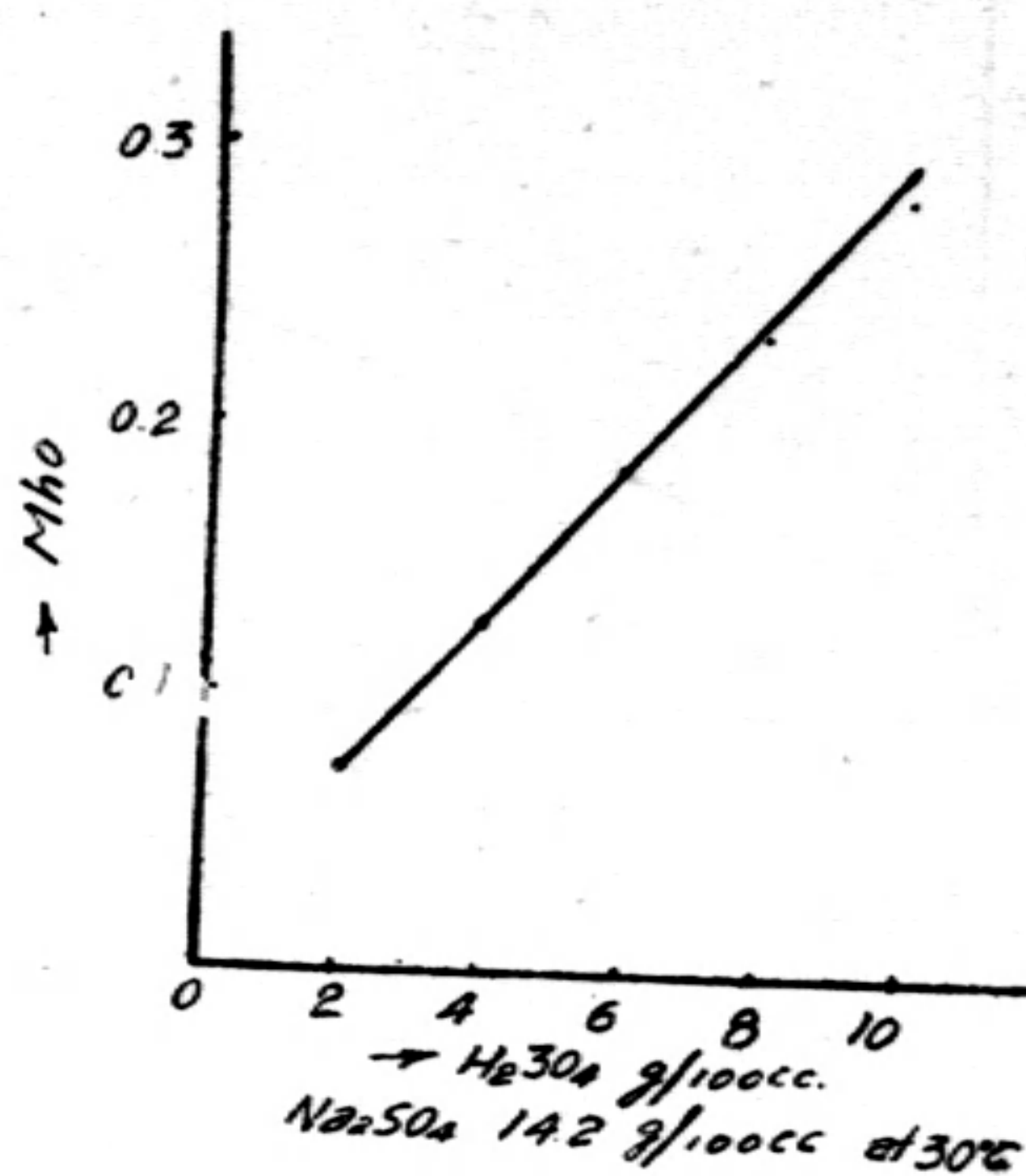
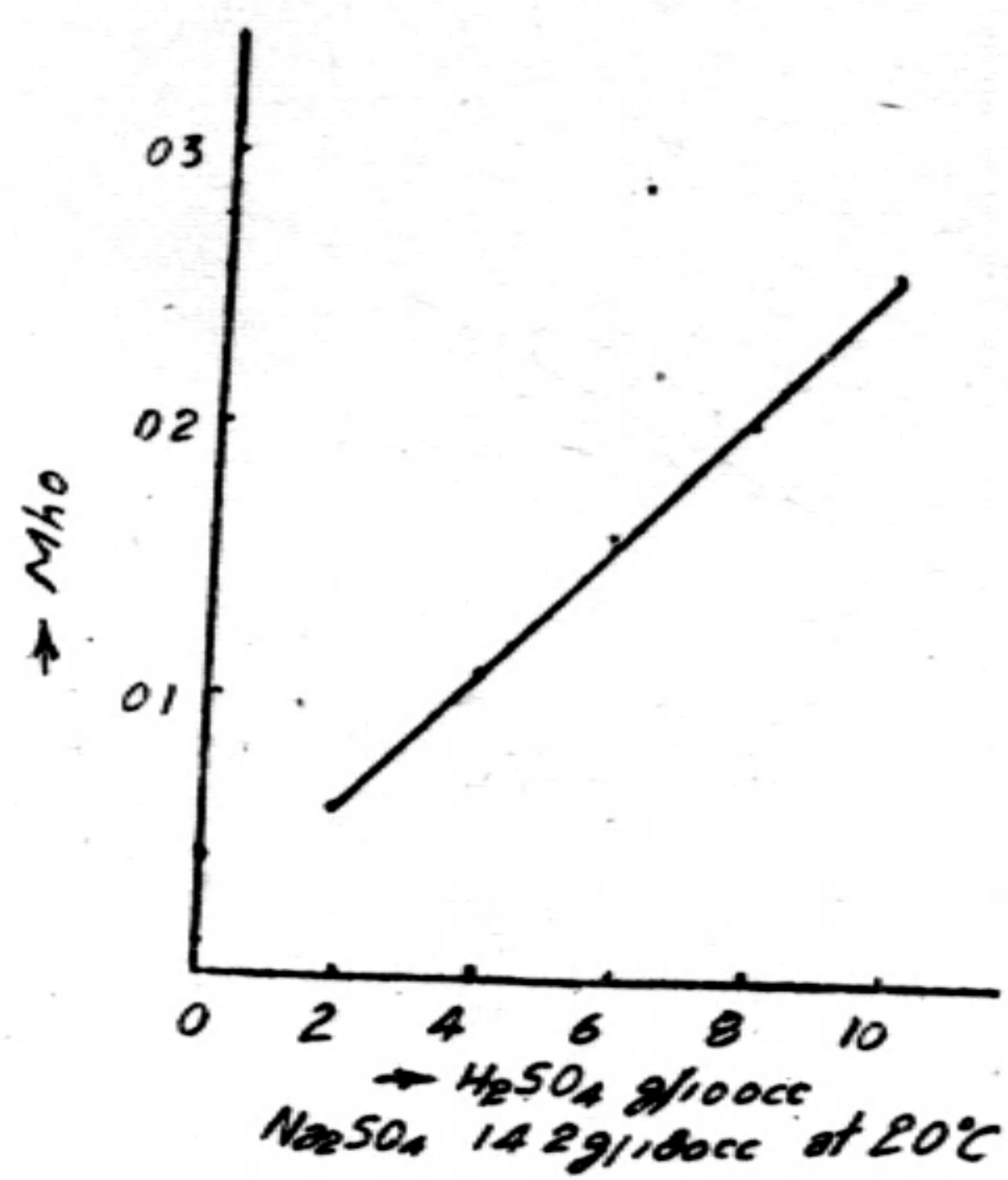
$\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ 之電導度

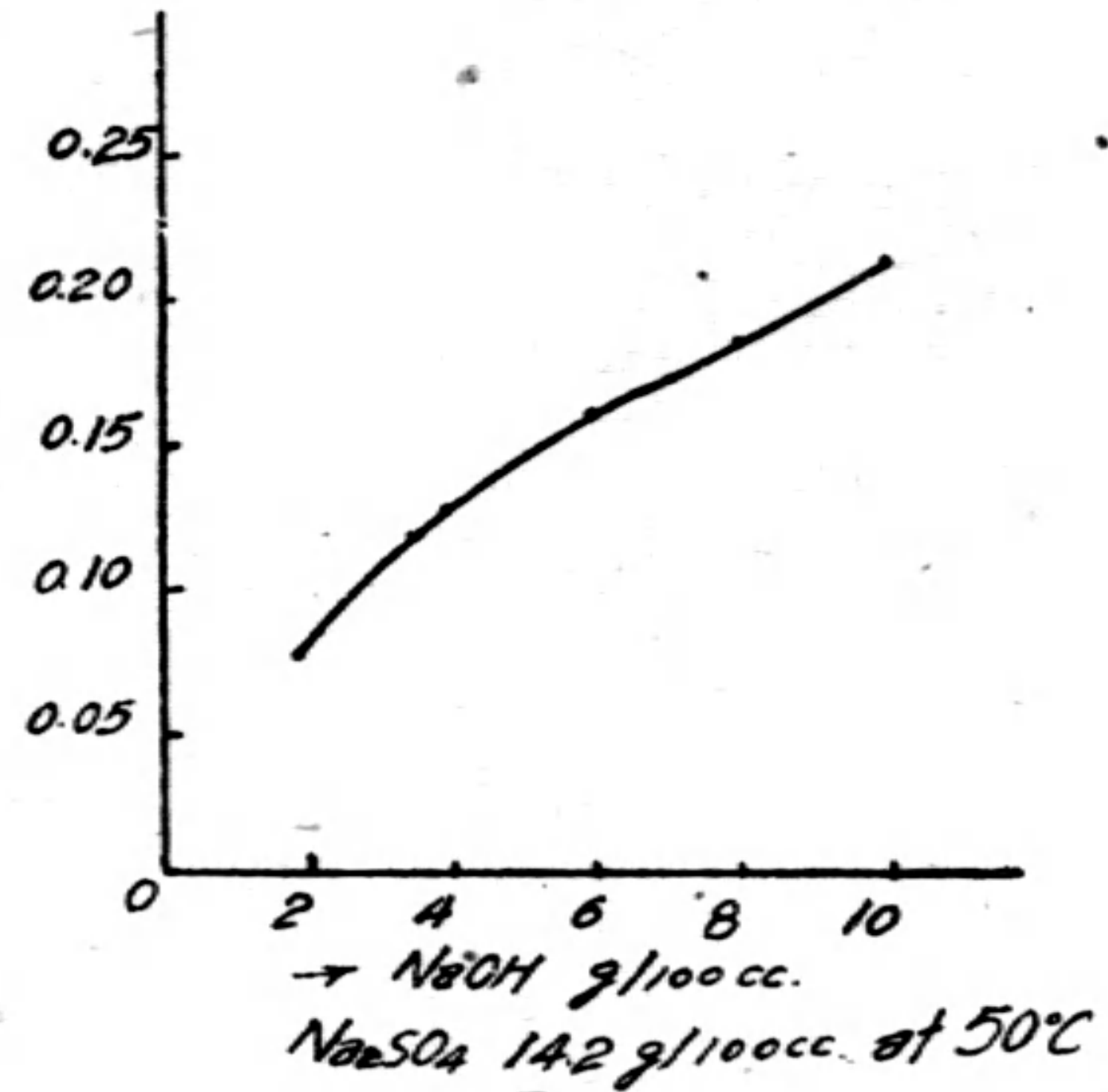
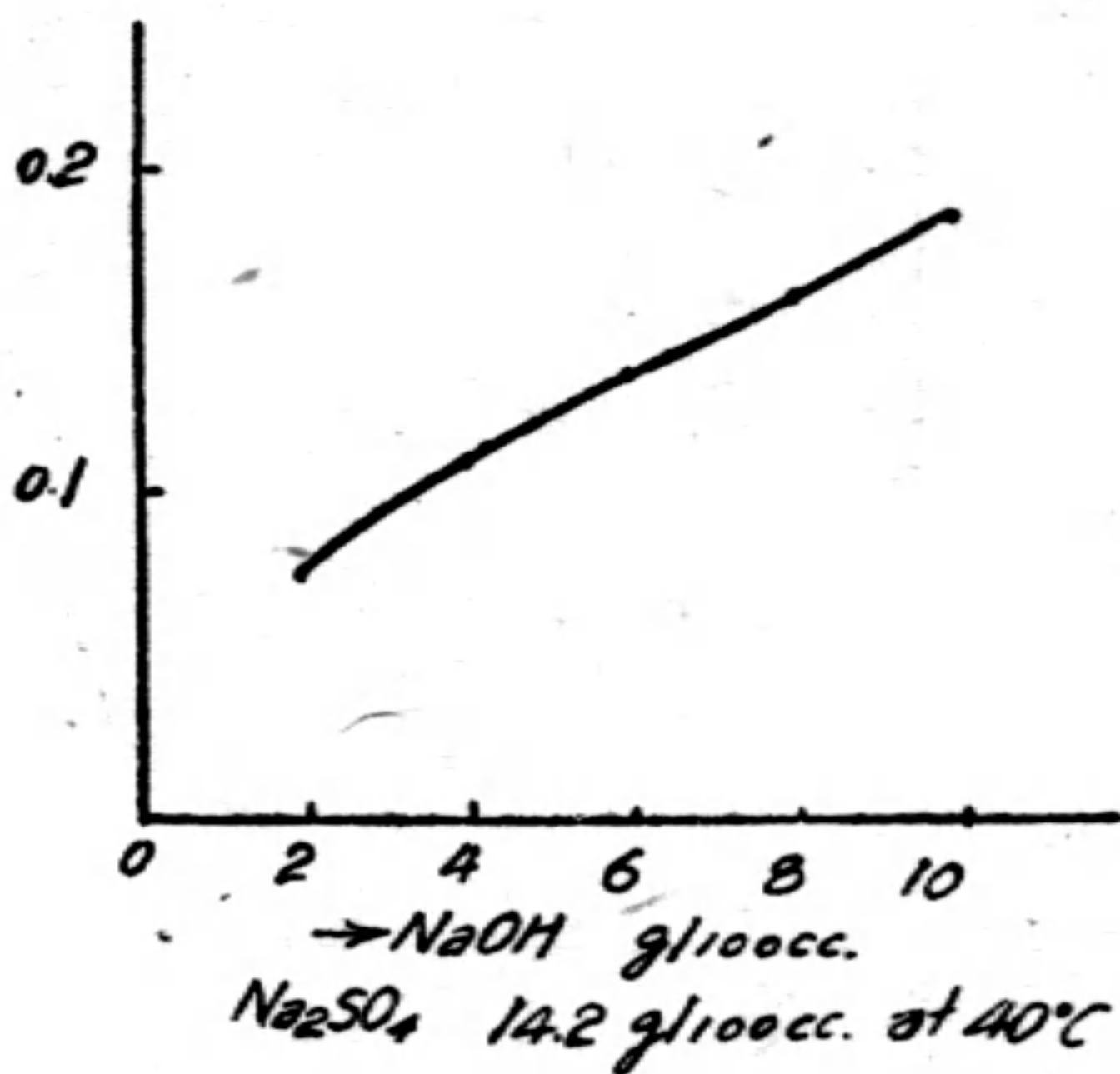
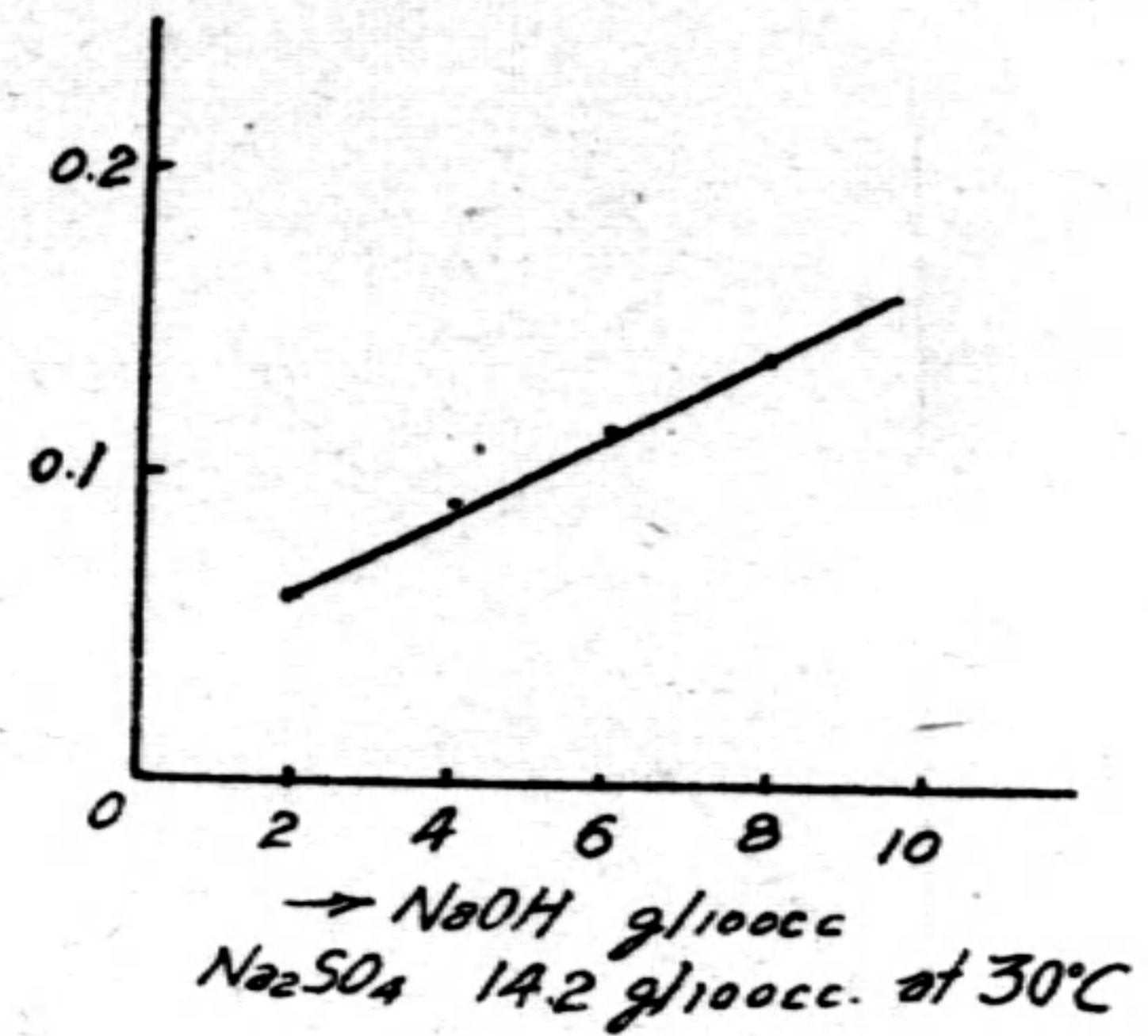
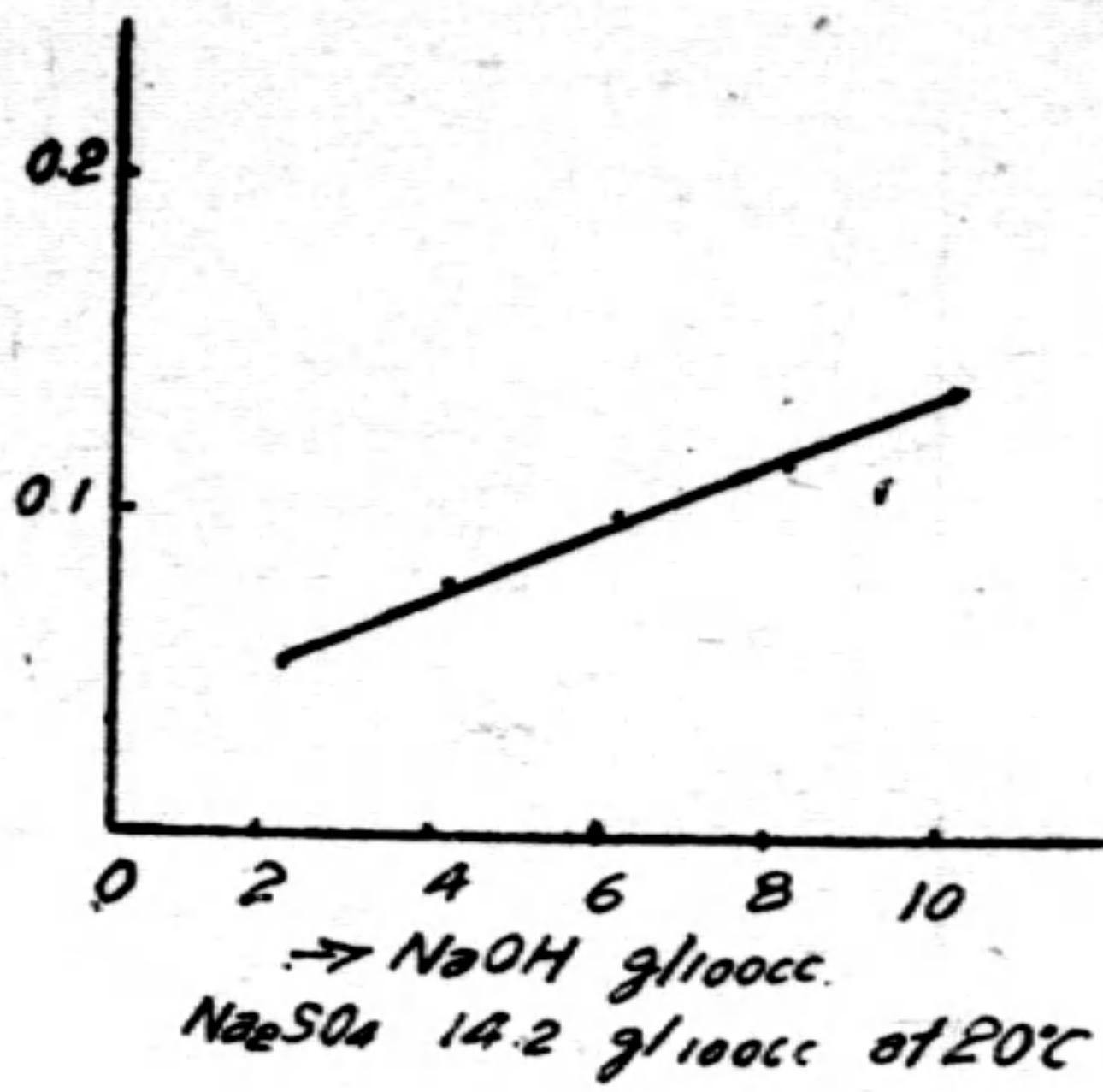
溫 度	Na SO ₄ 濃 度	NaOH 濃 度	比電導度 × 10 ⁴	MhO
°C	g/100cc.	g/100cc.		1/Ω
20	14.2	2	829	0.0523
"	"	4	1,201	0.0768
"	"	6	1,541	0.0995
"	"	8	1,772	0.1117
"	"	10	2,147	0.1352
30	14.2	2	996	0.0629
"	"	4	1,462	0.0922
"	"	6	1,856	0.1172
"	"	8	2,203	0.1389
"	"	10	2,405	0.1517
40	14.2	2	1,187	0.0752
"	"	4	1,445	0.1102
"	"	6	2,195	0.1385
"	"	8	2,555	0.1612
"	"	10	2,932	0.1850
50	14.2	2	1,360	0.0858
"	"	4	2,034	0.1275
"	"	6	2,537	0.1600
"	"	8	2,949	0.1861
"	"	10	3,394	0.2143

$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 之電導度

溫 度	Na_2SO_4 濃度	H_2SO_4 濃度	比電導度 $\times 10^4$	MhO
$^{\circ}\text{C}$	g/100cc.	g/100cc.		$1/\Omega$
20	14.2	2	998	0.0641
"	"	4	1,785	0.1127
"	"	6	2,598	0.1639
"	"	8	3,295	0.2040
"	"	10	4,133	0.2608
30	14.2	2	1,109	0.0699
"	"	4	2,009	0.1268
"	"	6	2,919	0.1843
"	"	8	3,982	0.2316
"	"	10	4,458	0.2818
40	14.2	2	1,148	0.0725
"	"	4	2,096	0.1324
"	"	6	3,101	0.1958
"	"	8	4,106	0.2594
"	"	10	4,922	0.3108
50	14.2	2	1,192	0.0753
"	"	4	2,180	0.1377
"	"	6	3,322	0.2096
"	"	8	4,354	0.2748
"	"	10	5,176	0.3267

據以上之測定結果，以 NaOH 猶其為 H_2SO_4 之濃度大其電導度增加，且在溫度較高時，其電導度增加，故在電解時以溫度較高，生成物濃度大時，其電導度較大。





引 用 参 考 書

- (1) Lewis + Randall: Thermodynamics (1938).
- (2) J. N. Pearce: J. Amer. Chem. Soc. 59, 2689 (1937).
- (3) J. N. Pearce: 同上.
- (4) Randall + Langford: J. Amer. Chem. Soc. 49 1445 (1927)
- (5) H. E. Bent: J. Amer. Chem. Soc. 58, 2216 (1936)

有關電解參考文獻

- J. Michler: Chem. Ztg. 1922, 633.
 J. F. M. White + A. H. White: Ind. Eng. Chem. 1936, 244.
 P. Ley: Chem Ztg. 1934, 859.
 奥野俊郎: 工化 36, 1149 (昭8) 38, 774, 963, (昭10)
 N. Y. Ruivlin: J. Soc. Chem. Ind Moscow. 2, 41, 1932
 E. Martin: Chem. Trade J. 96, 441, 1935.
 W. W. Stender + I. J. Secrak: Trans. Elec. Chem. Soc. 1935, 493.
 G. Grube u. S. Stuttgart. Z. ele. Chem u. Angew. phy. Chem. 1938, 640.

試 驗 及 記 錄

本試驗之目的為製備壬二酸，以硝酸為氧化劑，以蓖麻油為原料，試驗之過程如下：

甲、蓖麻油脂酸之製備——以氫氧化鈉按通常方法完全鹼化蓖麻油至不含游離油脂為止，所得蓖麻油酸鈉與鹼化液分離之，並洗淨，溶蓖麻油酸鈉於熱水中，徐徐加入稀硫酸並不斷攪動之，至溶液呈微酸性為止，冷卻靜置之蓖麻油酸即分離而出，集於上層，與下層之水溶液分開，洗滌乾燥之備用製成蓖麻油酸之量為蓖麻油之 83%。

乙、氧化蓖麻油——置蓖麻油酸與濃硝酸（比重 1.42）各 25 cc. 於 500 cc. 圓底燒瓶中於水鍋上加熱至約 50°C 時，激烈之反應即開始，產生多量紅棕色之過氧化氮氣體，並發生大量泡沫，此時宜停止加熱，待此激烈及反應減退時圓底燒杯上裝一迴流冷凝管以直接火隔石棉鐵絲網加熱於燒瓶，使內容物沸騰繼續迴流蒸餾並隨時加入 10 cc. 量之濃硝酸數次，至熱瓶中之內容物於冷卻時不再分為油狀及水狀液體兩層，至成為淡黃色透明液體為止冷卻後即有白色結晶析出，即為壬二酸。

丙、純化壬二酸——壬二酸之溶解度在 20°C 時為 0.24g，在 65°C 時為 2.2g. (5)。利用此項溶解度之變異用熱水重結晶法重復結晶三次即得純白色針狀或葉狀壬二酸晶體，乾燥至重量不變，理論上一分子蓖麻油酸可得一分子壬二酸，理論產時應為蓖麻油酸用量之百分之六十三，一、稱有重量測定所得之壬二酸之熔點，並以熔點法及中和當量法，測定有分子量其結果如下表：

第一表 測定壬二酸之常數表

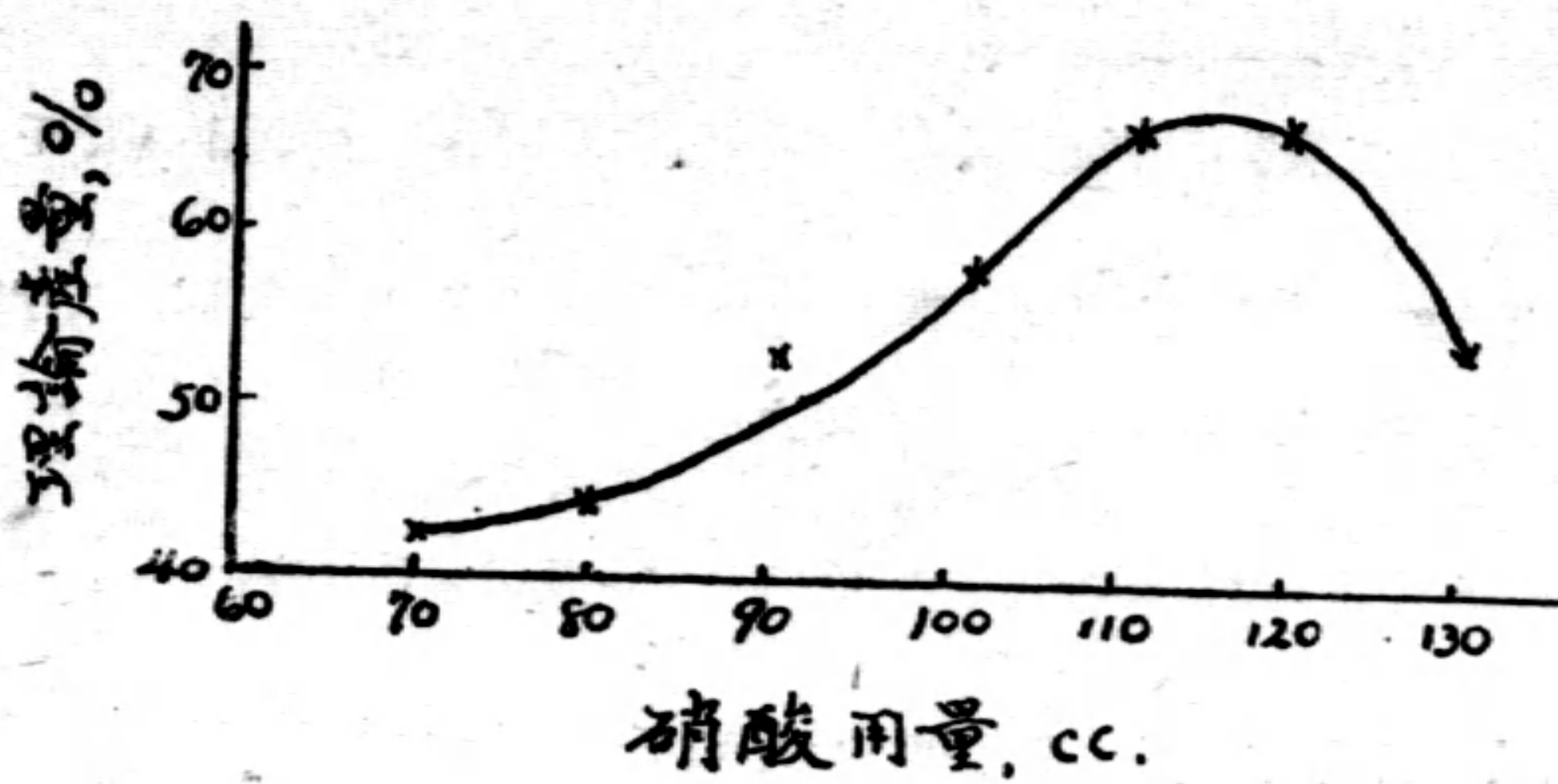
試驗號數	蓖麻油時用 cc.	硝酸用時 cc	迴流蒸餾時 間(小時)	晶形	熔點	分 子	
						熔點下降法	中和數量法
101	25	75	9	白色葉 片形	105.0	190.0	191.0
					105.5	188.0	188.4
102	25	80	7	白色葉 片形	104.5 105.0	189.0	188.0

丁、壬二酸之產量與硝酸用量之關係試驗——根據以硝酸氧化蓖麻油酸產生壬二酸之化學反應計算之，1 c.c. 之蓖麻油酸需用約 2.5 c.c. 之濃硝酸（比重 1.42）其實際用量仍需以試驗方法得之，此項試驗之手續大致如乙項所述，但各試驗迴流蒸餾時間均定為 16 小時，試驗之結果如第二表及第一圖

第二表 壬二酸產量與硝酸用量之關係

試驗號數	103	104	105	106	107	108	109
蓖麻油酸用量, c.c.	40	40	40	40	40	40	40
硝酸用量, c.c.	70	80	90	100	110	120	130
壬二酸產量, gm.	10.90	11.50	13.75	15.20	17.45	17.60	14.25
理論產量, %	42.0	44.3	53.0	58.5	67.0	6.75	54.6

第一圖 壬二酸產量與硝酸用量之關係

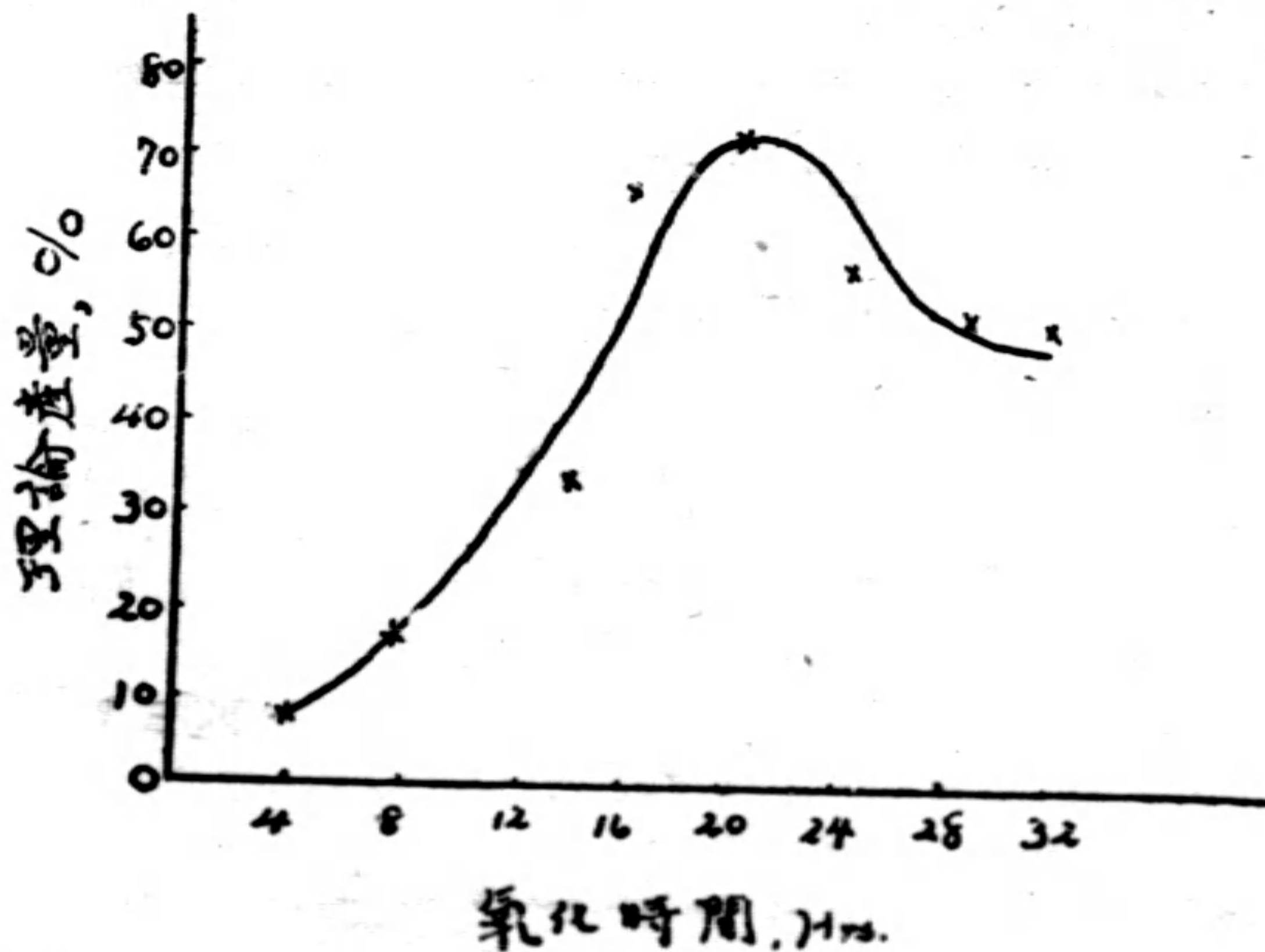


戊. 壬二酸之產量與氧化時間之關係——由丁項之試驗, 可知硝酸用量以蓖麻油酸量之三倍為最佳, 茲根據此項比例如乙項所述之手續試驗氧化時間與壬二酸產量之關係, 結果如第三表及第二圖所示:

第三表 壬二酸產量與氧化時間之關係

試驗號數	110	111	112	113	114	115	116	117
蓖麻油酸用量, cc.	40	40	40	40	40	40	40	40
氧化時間, Hrs.	4	8	14	16	20	24	28	32
壬二酸產量, gm.	2.32	4.70	8.96	17.55	19.12	15.16	14.02	14.10
理論產量, %	8.9	18.40	34.4	67.2	73.5	58.3	54.0	54.5

第二圖 壬二酸產量與氧化時間之關係



討 論 及 結 論

以硝酸氧化蓖麻油酸可得壬二酸此與 Lewkowitsch⁽¹⁾ Green, Hilditch⁽²⁾, Grün 及 Wittka⁽³⁾ 諸氏所陳述之不飽和脂酸氧化時雙鍵連接之碳原子及附有羥基之碳原子易為氧化而脂，鏈個於此處斷裂之理論相適合，試驗所得壬二酸之最高產量僅為理論產量之 73.5%，此由於多次重結晶部份壬二酸損失於母液中致產量減低，然亦可能由於氧化開始時之激烈反應破壞部份 $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH} \end{matrix}$ 基團所致，此與試驗所得氧化時間過久(第二圖)在二十小時後，產量激劇降低之事實相吻合。

蓖麻油酸鏈於連有羥基及雙鍵處斷裂後所得之 $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} - & \text{C} = \end{matrix}$ 及 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 - \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ 基團經濃硝酸氧化成爲庚酸 (Heptoic acid) 及乙二酸，乙二酸去強硝酸溶液中殊不安定，易分解爲二氧化碳及水分庚酸往長時間之氧化作用漸次氧化成分子較小之氧化物如二氧化碳，水，及易揮發之脂酸等⁽²⁵⁾ 在氧化過程中燒瓶中之內容物冷卻後，即分成油狀及水狀液體兩層，油狀層可因繼續氧化而漸次減少最後且全消失，此與上述庚酸 (Heptoic acid) 再行漸次氧化爲更小分子量氧化物應有之現象符合本試驗之目的在製備壬二酸，此項氧化作用之詳細情形作者，擬另文探討之。

蓖麻油酸與硝酸(比重 1.42)之用量在 1:2.5 (容積比) 以下，壬二酸之產量與硝酸用量成正比例；用量至 1.3 左右，壬二酸產量隨之增加之趨勢減少(第二表，圖一) 故在氧化時，硝酸用量以蓖麻油酸一份，濃硝酸三份頗爲經濟。

壬二酸之產量與氧化時間之長短，關係頗大，氧化時間不足或過長，壬二酸之產量均不高，據試驗所得氧化時在十六小時時產量僅 67.2% 至 20 小時，產量增加爲 73.5% 氧化時間再行延長，則產量逐漸降底，至 28 小時，產量減底至 54% (第三表，第二圖) 氧化時間不足，蓖麻油酸未盡行氧化產量自然不高，至 20 小時左右，產量增加，且再事延長氧化時間則降底產量，可知此時氧化 $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \end{matrix} (\text{CH}_2)_7 (\text{COOH})$ 基團爲壬二酸之作用已趨完全繼續氧化之則壬二酸斷次分解而減少產量，故此項氧化時間以 20 小爲宜。

試驗所得以濃硝酸氧化蓖麻油，壬二酸爲主要生成物，蓖麻油酸一份濃硝酸三份於迴流蒸餾之情形下氧化 20 小時，壬二酸之產量可達理論數之百分之七十三、五。

參 考 文 獻

- (1) Lewkowitsch, Journ of prokt. chem. 159, 1879.
- (2) Green and Hilditch, J. chem. Soc., 746, 1937.
- (3) Grun and wittka. chem. umschau, 32. 257—259.
- (4) 杜春宴、黎煜明：國產植物油製磺酸化油報告，工業中心，第十卷第三、四合期，P.4 (民國三十一年)。
- (5) Hodgman, Handbook of chemistry and Physics, 26 th. Ed. 99. 600.

銅鹽之鞣皮作用

(The Tanning action of Copper salts)

金松壽 國立浙江大學

引言

三價元素如鉻，鐵鋁之鹽基性鹽類能鞣皮為人所素知，唯二價元素如銅等之鹽基性鹽類，有無鞣皮性質，迄今尚未確定。以前研究工作，大都限於用中性之硫酸銅來處理皮粉 (hide powder) 所得成品甚不穩定，極易受水之分解或胰液素 (Trypsins) 之消化 (參考文獻 1,2,3)。而二價重金屬元素之鹽基性鹽類，因不溶於水，不易深滲皮內與皮之生膠質 (Collagen) 作緊密之化合，故有時雖能被皮吸收一部，亦不過為機械之包含，因此被處理過之皮樣仍如生皮相若，往往不能經受各種皮革之試驗。(如收縮溫度 Shrinkage Temperature 試驗，耐水洗驗等)(參考文獻 4, 9,)

從製革學說上看，礦物鞣皮不過為礦物鹽類之鹽基根與皮內生膠質之酸根化合而已。(不論其產生鹽類 Salt formation 抑分子化合物 Molecular Compound) (參考文獻 5, 6, 7, 8, 9,) 則二價重金屬元素如銅等之鹽基性鹽類，在適當條件下，並無理由言其定無鞣皮性質最多亦不過程度強弱之相差耳

今著者先將鹽基性之銅鹽，加氫水使其可溶於水，稍加酒精幫助其鞣合時之脫水，再將用如此溶液鞣製之皮革，試驗其性質。其結果似有利於肯定方面者，今特彙錄於下，敬請海內專家指教為幸。

實驗工作

(一) 銅鹽溶液之製備

將 250 克硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶於 700 cc 水內，滴加 29% NH_3 之濃氨溶液，使開始產生之沉澱完全溶解為止。(共計滴加 235.2 cc.) 最後，用水稀釋至一升。此所製之氨合硫酸銅液 (Cuprammonium Sulfate) 適為 1.0 M. 濃度。此外，製取 CuSO_4 1 M, NaOH 2.15 N, NH_4OH 17 N. 95% 酒精各液按照第一表配成十種鞣液。

第一表

鞣液 號數	各液混合之容量 c.c.					
	Cuprammonia Sulfate 1M	NH_4OH 17 N	NaOH 2.15N	Cu SO_4 1 M	蒸餾水	精酒 95%
1	20		4		40	20
2	20		4		20	40
3	20		10		30	40
4	20				14	40
5	10	2		2	40	30
6	10	2			30	40
7	10	2			30	40
8	10	4			36	50
9	10	8			32	50
10	10					70

(二) 鞣製

從已去灰麥軟之牛皮，剪取十片，每片約重 8 克。分別浸入各鞣液中，每隔數小時搖動一次。讓第

1.2.3.4.5.6. 各號皮樣 (shin samples) 鞣浸 20 小時, 第 7 號皮樣鞣浸 5 小時, 第 8.9.10 各號鞣浸 48 小時, 然後取出用 95% 酒精, 洗滌半小時, 等待乾後再試驗其性質。

(三) 革樣性質之試驗

(甲) 各片乾後之革樣 (Leather sample) 經括鏡後, 觀察其柔性, 彈性, 充實性 (fullness) 各種而品評之。

(乙) 耐熱能力——自每片革樣, 剪下一長 5cm 闊 3m.m. 之革條, 濕潤後繫附於溫度計之汞球上, 按照標準方法, 求得革樣之收縮溫度 (shrinkage Temperature)

(丙) 灰分 (Ash) 之分析——將每片革樣, 分為二半, 每半約重 3 克左右, 將半片切成碎片在爐內保持 105°C. 烘乾四小時, 取出放入乾燥器內二小時, 立即稱其重量, 再按皮革分析法燒之成灰, 而定灰之含量。灰內所含之 CuC 用普通碘量法 (Iodimety method) 滴定之。

(丁) 耐水性——將第 4.6.8. 各號革樣之另一半片, 浸入蒸餾水內 24 小時。每隔數小時搖動一次。取出等待乾燥, 重加括鏡後, 觀察其所保留之物理性質。再將革片切碎在, 105°C 烘乾, 分析其所含灰量及灰內之 CuO 。一如前述, 被蒸餾水洗出之銅鹽, 亦用碘量法估計之用以比較。

結 果

銅鹽溶液之含銅濃度, 鹽基度, 酒精含量, 均經計算彙列於第二表, 實驗結果彙錄於下面第三表

第 二 表

鞣液 號 數	鞣 浸 時 間 (小 時)	鞣 液 之 成 份		
		Cu^{++} 之分子濃度 (M.)	OH^{-} 分子濃度 (每分子 Cu^{++} 所含)	酒精濃度 %
1	20	0.24	0.42	22.8
2	20	0.24	0.42	45
3	20	0.20	0.18	38
4	20	0.274	—	51
5	20	0.122	3.36	36.5
6	20	0.122	3.36	46.5
7	5	0.122	3.36	46.5
8	48	0.10	5.0	47.5
9	48	0.10	14.4	47.5
10	48	0.125	0	84.0

第 三 表

皮 樣 號 數	縮 水 溫 度 (°C)	浸滌前革之成份, 性質			經水浸滌後之成份, 性質			每克乾革被水浸 出之 CuO 量(克)
		灰分 %	CuO %	性質	灰分 %	CuO %	性質	
1	64	5.10	3.41	硬	—	—	—	
2	74	4.28	1.74	尙佳, 微硬	—	—	—	
3	66	3.15	2.94	硬	—	—	—	
4	75.5	3.73	2.22	軟佳	3.05	2.12	軟佳,	
5	60.5	4.02	1.06	硬而薄	—	—	0.05	
6	74	3.04	2.04	柔韌, 佳	2.60	2.03	軟, 佳	
7	70	2.16	1.67	佳,	—	—	幾無	
8	75.0	3.26	2.73	柔軟甚佳	2.94	2.71	柔軟佳,	
9	74.0	2.31	2.61	佳	—	—	幾無	
10	59	3.92	1.08	硬而薄	—	—	—	

結 果 之 討 論

(一)若將第三表內之記錄,詳加審視,不難知道第 2, 4, 6, 8, 9 各號革樣,賦有各種真革之性質。彼等柔韌, (soft) 充實, (full), 浸在水內 24 小時並不膨脹 (swelling) 取出乾後,仍復柔軟如初。其收縮溫度 (Shrinkage Temperature) 爲 75°C 左右,與鐵鞣及植物鞣製之收縮溫度相仿。其 CuO 之含量爲百分之二至四。此等革樣對消化酵素之抵抗因受條件所限,尙未試驗。然因各種革類對消化酵素之抵抗普通都與收縮溫度之變化一致, (參考文獻 9 10), 故結果或不致相差甚遠。

所製之第 1, 3, 5, 10 各號革樣,皆硬或薄,收縮溫度皆在 65°C 以下。雖其 CuO 含時有高至 3.4% 者,似亦不過爲機械之包含,並非真真之化合。

(二)對銅鹽溶液之鞣革性, 40% 之酒精含量似不可缺少。此或助於銅鹽鞣革時之脫水作用。若謂本文所製之革,係由酒精脫水所致,乃不可信。蓋用 95% 酒精,固可鞣製假革,然彼假革在水內不過二小時即膨脹如生皮 (raw skin) 而收縮溫度亦在 60°C 左右,與本文所製之革,性質迥異。

(三)反顧本實驗第 10 號鞣液,因 OH⁻ 之濃度爲零,即含 84% 之酒精量,亦毫無鞣皮性質。故 OH⁻ 之存在似爲必需。由此可知有鞣皮性質者,乃爲變基性銅鹽。

結 論

本文對各種成份之銅鹽溶液之鞣皮性質，曾作初步研究。若將二價重金屬元素如銅等之鹽基性鹽類，變成可溶性，再用酒精等媒介物幫助之，其與皮之生膠質作緊密之鞣合，似亦可能。用銅鹽鞣製之革為藍綠色，含2—3%之CuO，收縮溫度為75°C左右。

參 考 文 獻

1. Thomas & Seymorr. J. Ind. Eng. Chem. 16. 157 (1924)
2. Bergmann, Pojarlieff & Thiele. Collegium 589 (1933)
3. A. Kúuntezl. Magyar Timer 1 (1938)
4. E. O. Sommerhoff. Collegium 381 (1913)
5. H. R. Procter & J. A. Wilson. J. Chem. Soc. 109 (1916)
6. J. A. Wilson. J. Am. Lestlev Chem. Asosc. 12 (1917)
7. D. Jordan. Lloyd. J. Intern. Soc. Leatler Trades Chem. 19 339 (1935)
8. Dr. E. Stiasny. J. Intern. Soc. Leatler Trades Chem. 20 50 (1936)
9. M. P. Balfe. J. Intern. Soc. Leatler Trades Chem. 31 365 (1947)
10. K. H. Gustavson Svensk. Kem, Tid. 54. 249 (1942)

江 南 化 工 製 造 廠

出 品

精 鹽，	電 氣 絕 緣 紙 板，
快 吧 紙，	防 水 紙 板，
炭 酸 鎂，	硫 化 鈉，
膠 製 品，	漂 白 粉，
肥 皂，	甘 油，

廠 址：廣州市荔枝灣如意坊尾

電報掛號：壹 零 柒 式

基本原子戰術

兵工學校 張志純

原子核能兵器的資料，現在是極機密的。但有關戰術課題，並不像想象那樣高深，只要運用一二普通數學公式，即可尋求勝負的方向，自然沒有秘密的價值了。茲為通俗起見，避用軍事術語，僅舉五例以說明基本原子戰術。

例一：

想定——甲乙兩國，均以原子彈作戰，假設

	甲國	乙國
國土面積	A_1	A_2
人口(以百萬為單位)	N_1	N_2
原子彈生產率(每日每百萬人)	W_1	W_2
原子彈殺傷率%	α	α
則全國每日原子彈生產量	$N_1 W_1$	$N_2 W_2$

$$\text{開戰後兩國人口死傷率} \quad \frac{dN_1}{dt} = -\frac{\alpha N_1 N_2 W_2}{A_1} \quad \frac{dN_2}{dt} = -\frac{\alpha N_2 N_1 W_1}{A_2}$$

由上二式，可得 $\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{A_2 W_2}{A_1 W_1}$

即 $dN_1 A_1 W_1 = dN_2 A_2 W_2$

或 $d(N_1 A_1 W_1 - N_2 A_2 W_2) = 0$

所以 $N_1 A_1 W_1 = N_2 A_2 W_2 = \text{常數}$

答案——常數為正甲國勝，常數為負，乙國勝。

結論——人口土地，仍為決戰之因數！

例二：

想定——甲乙兩國，均以原子彈作戰，假設

	甲國	乙國
原子彈工廠數	F_1	F_2
原子彈生產率(每日每工廠)	V_1	V_2
原子彈命中率%	b	b
則全國每日原子彈生產量	$F_1 V_1$	$F_2 V_2$

$$\text{開戰後兩國工廠損失率} \quad \frac{dF_1}{dt} = -b F_2 V_2 \quad \frac{dF_2}{dt} = -b F_1 V_1$$

由上二式，可得

$$\frac{d F_1}{d F_2} = \frac{F_2 V_2}{F_1 V_1}$$

即

$$d F_1^2 V_1 = d F_2^2 V_2$$

或

$$d (E_1^2 V_1 - F_2^2 V_2) = 0$$

所以

$$F_1^2 V_1 - F_2^2 V_2 = \text{常數}$$

答案——常數為正，甲國勝，常數為負，乙國勝。

F	V	FV	F ² V
1	8	8	8
2	4	8	16
4	2	8	32
8	1	8	64
6	$\frac{1}{2}$	8	128

結論——戰畧廠庫，應該疏散。

例三：

想定——甲乙兩國開戰，甲有原子彈，而乙則無之，則

$$N_2 A_2 W_2 = 0 \quad F_2^2 V_2 = 0$$

答案——常數永遠為正，甲國操必勝之權。

結論——無原子彈的國家，應設法研究自製原子彈，或與擁有原子彈的國家同盟。

例四..

想定——甲乙兩國，均以數量相同的原子彈作戰，則

$$N_1 W_1 = N_2 W_2$$

即

$$A_1 - A_2 = \text{常數}$$

假設，不分勝負，常數 = 0，而 A_1 與 A_2 又不能相等

答案—— A_1 及 A_2 必等於零

結論——兩國同歸於盡！

例五：

想定——甲乙兩國，均以數量相同的原子彈作戰，則

$$F_1 V_1 = F_2 V_2$$

即

$$F_1 - F_2 = \text{常數}$$

假設不分勝負，常數 = 0，而 F_1 與 F_2 又不相等

答案—— F_1 及 F_2 必等於零。

結論——原子彈工廠毀滅後，雙方恢復第二次大戰以前的打法！

卅七年十月七日，於吳淞兵工學校。

工程雜誌第二十卷第四期

民國三十八年六月一日出版

內政部登記證

警字第788號

編輯人

中國工程師學會

總編輯 吳承洛

發行人

中國工程師學會

副總編輯 羅英章

印刷廠

蔚興印刷場 (地址：廣州市教育路十六號)
(電話：1 1 6 1 7)

經理處 (一) 中國工程師學會總會(南京)及各地分會

重慶 成都 昆明 貴陽 桂林 蘭州 西安 泰和 康定 衡陽 西昌 嘉定 瀘縣 宜賓 長壽 自貢 大渡口 遵義 平越 宜山 柳州 全州 耒陽 祁陽 翼水 城固 永安 天水 迪化 辰谿 大庾 贛縣 曲江 瀘縣 上海 南京 廣州 北平 武漢 南寧 湛江 錦州 老君廟 白沙沱 青島 濟南 天津 瀋陽 台灣 太原 蘇州 福州 杭州 塘沽 開封 香港 美洲 南昌 南平 內江 上饒 西寧

(二) 中國各專門工程學會

中國土木工程學會 中國水利工程學會

中國化學工程學會 中國機械工程學會 中國自動機工程學會 中國市政工程學會 中國建築師學會
中國電機工程學會 中國動力工程學會 中國衛生工程學會 中國航空工程學會 中國鑛冶工程學會
中國紡織學會 中國造船工程學會等 及其各地分會

(三) 中國工鑛技師公會籌備委員會及各地各科公會籌備委員會

本刊定價表

每兩月一期全年一卷共六期逢雙月一日發行

零售每期銀圓一元(平寄郵資在內)
預定全年銀圓三元(平寄郵資在內，掛號
航寄航掛外加)

郵購時須寫明姓名或機關名稱及住址

廣告價目表

地位	每 期 銀 圓
特 種 協 助	五 十 元 (繪圖製版費另加)
封 底 外	二 十 五 元 (繪圖製版費另加)
封 面 裏 或 封 底 裏	二 十 元 (繪圖製版費另加)
封 面 裏 或 封 底 裏 對 面	一 十 五 元 (繪圖製版費另加)
普 通 全 面	一 十 元 (繪圖製版費另加)
普 通 半 面	六 元 (繪圖製版費另加)
四 分 一 面	四 元 (繪圖製版費另加)

定閱及登載廣告請向上列編輯人發行人及經理處印刷處函洽或面洽

本刊總辦事處 { 南京北門橋唱經樓衛巷新安里新 18 號總編輯部吳潤東先生 (電話 33326)
廣州長堤廣州電廠盧鉞章先生
昆明公路工程管理局羅懷伯先生

台灣紙業股份有限公司

所屬單位

台	台	台	高	士	林
北	南	中	雄	林	田
廠	廠	廠	廠	廠	山
					管
					理
					處

主要產品

牛皮紙	公道林紙	白報紙	印書紙	打字紙	新聞捲筒紙	證券紙	包裝紙	袋用紙	書面紙	縐紋紙	各色紙板	屋頂紙板	車票紙板	紙漿
-----	------	-----	-----	-----	-------	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	----

總公司	台北	市館	前	路	四	十	三	號
	電報	掛號	四	七	八	六	台	北
	郵政	信箱	台	北	八	五	號	
上海通訊處	上海	四川	中	路	六	七	○	號
	資委會	電報	掛	四	七	八	五	上
	交通部	電報	掛	五	○	○	四	六
								上
								海

台灣省菸酒公賣局

烟捲 茄 雪 絲烟

綠島牌香烟	華光牌香烟	樂園牌香烟	香蕉牌香烟	仙女牌雪茄	秀蘭牌雪茄	新台牌雪茄	大樂牌雪茄	白梅烟絲	芙蓉烟絲
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------

酒名種各

菩提酒	鮮橙酒	勝利酒	威士忌酒	橘露酒	紅露酒	藥酒	烏龍酒	芬芳酒	啤酒	白露酒	梅酒
-----	-----	-----	------	-----	-----	----	-----	-----	----	-----	----

本局地址：台北市南昌街

電話：四三一二

電報掛號：八七〇五

經銷處所
全省各縣市菸酒零售商

三十七年度第二次最新榮譽高級出品
「綠島」牌薄荷香烟
特點：烟絲金黃 味道清香
裝璜富麗 品質優良

資源委員會
台灣省政府

台灣機械有限公司

營業項目

- | | | | | | | | | | |
|----------|------------|-----------|---------|---------|-------------|-------------|----------|-------------|--------------|
| (1) 製糖機械 | (2) 鐵路機車車輛 | (3) 木機船漁船 | (4) 柴油機 | (5) 化工機 | (6) 工具機及作業機 | (7) 鍋爐及耐壓容器 | (8) 鋼架構築 | (9) 電爐鑄鋼及鍛鋼 | (10) 普通及特種鑄鐵 |
|----------|------------|-----------|---------|---------|-------------|-------------|----------|-------------|--------------|

—— 工作精良 —— 交通迅速 ——

總公司	高雄市成功二路二號	電話：54
高雄機器廠	同上	郵電局 5307
上海辦事處	上海四川中路六七〇號五樓	電話：15260-5 分機
臺北辦事處	臺北市許昌街三十號	電話：6391
	電報掛號：資委會 2894	郵電局 3602

資

黃埔港興業股份有限公司

經營

黃埔港倉儲運輸及其有關之企業

業務部

新建倉庫
存儲客貨
靠泊輪隻
水陸聯運

服務部

代客提貨
代客報關
代客保險
代運行李

黃埔港碼頭內特建

◁ 旅客招待所 ▷

附設

• 問訊處 • 旅客茶廳 • 海關檢查室 • 醫療室 •
• 長途電話 • 郵政電報 • 銀行 •

竭誠服務 歡迎指教

總公司：廣州(3)長堤79號建設大廈七樓
電話：16828 12299
電報掛號：華文 8248 英文 "WHAMPOACO"
黃埔辦事處：黃埔港碼頭 長途電話專線直達

竟成橡膠製品廠 遠東顏料化學原料廠

出產一切日用橡膠製品

品質優良

行銷全國

廠址：廣州河南鳳安街貳號

電話：五〇四二一

電報掛號：〇二八四

橡膠工業化學原料

爆竹工業化學原料

火柴工業化學原料

顏料及其他化學原料

廠址：廣州河南鳳寧街二十號

電話：五〇三七三

蔚興印刷場

話電一一六一七 · 廣州教育路十六號 · 電報掛號一六二八

精 印

文件賬簿股票
善書一切中西
畫報雜誌經本
各國科學書籍

精 製

珠線震線材料
花邊書邊光線
仿宋楷書黑體
大小中西鉛字

兼營

中西銅模 自動號碼機
各國油墨 文房用品

函商面訂

一律歡迎

順記營造廠

廠址：教育路第三十四號二樓

電話：一三三九一

瑞記行營造廠

廠址：廣州教育路第三十四號二樓

電話：一三三九一

新新文記營造廠

廠址：惠福東路惠新東街第五號

電話：一六五三五

德聯營造廠

廠址：十八甫南菜欄東橫街三十四號

電話：一二六八四

啓記營造廠

承造土木建築工程

電話：一〇一〇五

廠址：廣州惠愛中路昌興街第三十三號

寶記營造廠

承造土木建築工程

電話：一三三九一

廠址：廣州教育路第三十四號二樓

大原營造廠

承造土木建築工程

電話：一一七六二

廠址：廣州惠福東路惠新東街第十二號

新廣州營造廠

承造土木建築工程

廠址：廣州惠愛西路第八十號二樓

萬國營造廠

承造土木建築工程

電話：一一七一五

地址：廣州海珠新堤第一八六號

日成營造廠

承造土木建築工程

電話：一七五二五

廠址：廣州東華西路第四十六號

義利和營造廠

承建一切大小土木建築工程

恭祝中國工程學術建設無疆

地址：廣州禺山市路禺山市場新街二號之一

電話：一三五一一

請飲……廣東實業公司榮譽出品

新五羊啤酒

香醇無比

色如黃金



隴海區鐵路

是中國的生命線



推行服務運動
盡量便利旅客

歡迎直接託運
接受各界批評



西安

隴海區鐵路管理局營業處



