

С. А. Вартанян, Н. Г. Карапетян, С. К. Пиренян, Н. Г. Манасян, Ж. П. Манвелян,
 Я. С. Тарханян, А. Н. Любимова

Жидкофазная гидратация ацетилен в уксусный альдегид с помощью медного катализатора

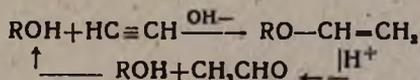
(Результаты, полученные на пилотной и опытной установках)

Одной из многочисленных реакций ацетилен, имеющей важное промышленное значение, является гидратация ацетилен в уксусный альдегид по методу Кучерова [1].

Наряду с достоинствами метода Кучерова (единственный промышленный метод получения уксусного альдегида из ацетилен): высокая производительность процесса, конверсия ацетилен в 50—55%, большой процент продукта реакции (93—95%), простота технологической схемы — имеются и существенные недостатки: применение чрезвычайно токсичной, дефицитной и дорогостоящей соли ртути в катализаторе, значительные потери ртути (на каждую тонну альдегида в среднем 1—2 кг), проникновение паров ртути как в рабочие помещения, так и в продукты дальнейшей переработки ацетальдегида вследствие большой летучести ртути.

С 1917 г. ведутся исследования по газофазной гидратации ацетилен [2] над твердыми нертутными катализаторами. Этот способ высокотемпературной каталитической гидратации ацетилен осуществляется при 250—400°C. Хотя газофазная гидратация ацетилен выгодно отличается от жидкофазной тем, что катализатор не содержит ядовитых солей и имеется возможность гидратации разбавленного ацетилен, получаемого при пиролизе природного газа, этот метод очень медленно выходит за пределы лабораторных и полужаводских экспериментальных работ по причине дороговизны катализатора и сложности технологической схемы (трудности, вызываемые работой при высоких температурах). По-видимому, поэтому в литературе по настоящее время не опубликованы данные относительно применения газофазного метода в промышленных масштабах.

Фаворским и Шостаковским был предложен [3] оригинальный метод гидратации ацетилен в уксусный альдегид путем гидролиза простых виниловых эфиров:



Эту реакцию позднее Реппе [4] рекомендовал в качестве нового промышленного метода производства уксусного альдегида. Им был разработан этот процесс на полужаводской установке в Людвигсхафене. Этот метод исключает применение ядовитых, дорогостоящих солей ртути. Несмотря на указанные преимущества, метод не нашел промышленного применения из-за сложности технологической схемы, сильной коррозионности вследствие применения разбавленной щелочи и кислоты, а также больших потерь спирта. Неоднократные попытки по внедрению в производство одного из указанных методов пока не привели к желаемым результатам, и ртутный метод в настоящее время остается единственным промышленным методом получения уксусного альдегида.

В лаборатории химии ацетилен ИОХ АН Арм ССР на основе прежних исследований [5] разработан принципиально новый метод

жидкофазной гидратации ацетилена в уксусный альдегид с помощью медного катализатора [6]. В литературе имеются указания [7] на другие возможности гидратации ацетилена с помощью солей меди, однако все они являются препаративными методами, не проверенными в укрупненном масштабе.

Разработанный нами метод имеет следующие преимущества:

Исключается применение ртутных солей; низкая температура реакции ($80-90^{\circ}$); простая технология по сравнению с парофазным методом (при $350-450^{\circ}$), имеющим сложную технологическую схему; не требуется дополнительной очистки ацетилена.

Этот метод целесообразнее внедрять на тех заводах, где уже налажено производство моновинилацетилена, хлористого винила, акрилонитрила, а также имеется цех по производству однохлористой меди и большой производственный опыт по применению этого катализатора в процессах синтеза мономеров.

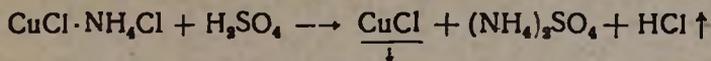
После завершения всесторонних лабораторных исследований нами были найдены следующие оптимальные концентрации компонентов в каталитическом растворе: CuCl 36—38% (вес.), NH_4Cl 19—20%, H_2SO_4 10—15%, H_2O 35—27%, сульфиды разных металлов 0,1—0,5% или сероводород.

На основании лабораторных данных в 1960 г. на территории завода им. С. М. Кирова сооружена непрерывно действующая пилотная установка (емкость—10 л катализатора, высота столба каталитического раствора—1,2 м).

После детального изучения этой реакции с большим количеством каталитического раствора выяснилось, что при непрерывной работе и больших скоростях подачи ацетилена через каталитический раствор при 90° регулировка необходимого количества активатора (сероводорода) затрудняется, что очень сильно сказывается на глубине превращения ацетилена. Было установлено, что одним из необходимых условий для нормального течения этой реакции является круглосуточное, постоянное регулирование количества сероводорода в каталитическом растворе. В случае замены сероводорода сульфиды разных металлов реакция протекает гладко, не наблюдается образования побочных продуктов, конверсия ацетилена и выход уксусного альдегида— в пределах нормы. Однако с течением времени, вследствие загрязнения катализатора катионами других металлов, сокращается продолжительность жизни катализатора. Такое положение еще более осложняется в случае применения в качестве кислотного компонента серной кислоты.

В последнем случае, по-видимому, вследствие уменьшения необходимого количества активатора, происходят побочные процессы. Вероятно, что под влиянием серной кислоты постепенно разлагается суммарный комплекс хлористого аммония и однохлористой меди, в

результате образуется сульфат аммония, выделяются свободная однохлористая медь и соляная кислота по реакции*:



вследствие чего концентрация однохлористой меди в каталитическом растворе постепенно уменьшается.

Поэтому в каталитическом растворе серная кислота была заменена соляной, при этом в течение одного месяца непрерывной работы на пилотной установке существенных осложнений не замечено; состав катализатора: CuCl 37—39% (вес.), NH_4Cl 19—21%, HCl 2—3%, H_2O 42—37%, в качестве активатора использовался непрерывно вводимый раствор сернистого натрия или сероводород, соотношение (мол.) $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{CuCl} = 1^{**}$.

С целью поддержания необходимой концентрации соляной кислоты и уровня каталитического раствора в реактор непрерывно подавался раствор соляной кислоты (введение концентрированной кислоты приводит к осмолению катализатора). При одной и той же скорости подачи ацетилена и сероводорода концентрация соляной кислоты в каталитическом растворе должна составлять 2—3% по следующим причинам:

- а) обеспечивается оптимальная конверсия ацетилена,
- б) при концентрации кислоты ниже 2% увеличивается относительный процент моновинилацетилена в продуктах реакции,
- в) при концентрации кислоты выше 3% в катализаторе с уменьшением количества сульфида наблюдается увеличение относительного количества хлористого винила в продуктах реакции.

Зависимость глубины превращения ацетилена от концентрации соляной кислоты в каталитическом растворе приводится на рисунке 1.

Как видно из рисунка, при концентрации соляной кислоты до 2% глубина превращения ацетилена постепенно увеличивается и, проходя через максимум, резко понижается. Оптимальная концентрация соляной кислоты в растворе должна быть 2—3%. При концентрации соляной кислоты 0,3% или выше 5% конверсия ацетилена—в пределах 2%. При содержании кислоты более 5% (вес.) в продуктах реакции увеличивается количество хлористого винила. Работа в основном проводилась с сероводородом, подаваемым со скоростью 0,5—1,5 л/ч в зависимости от скорости подачи ацетилена, которая варьировалась в пределах 38—95 л/ч (рис. 2).

Из рисунка 2 вытекает, что повышение скорости подачи ацетилена приводит к необходимости увеличения количества активатора. Так, при пропуске ацетилена со скоростью 1000 л/ч сероводород следует подавать со скоростью 1,5 л/ч.

* Такое явление не замечено на лабораторных установках в течение одного месяца работы катализатора.

** Взамен однохлористой меди использовалась заводская паста, в которой однохлористая медь составляла 60—70% (вес.), а остальные—подкисленная вода.

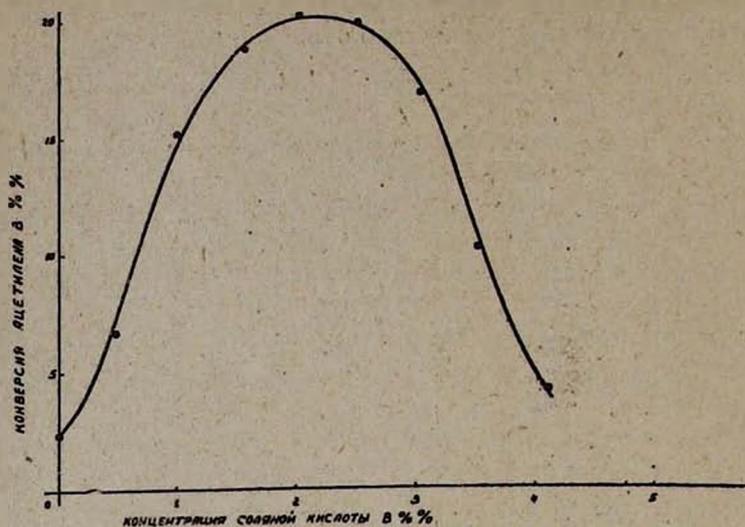


Рис. 1.

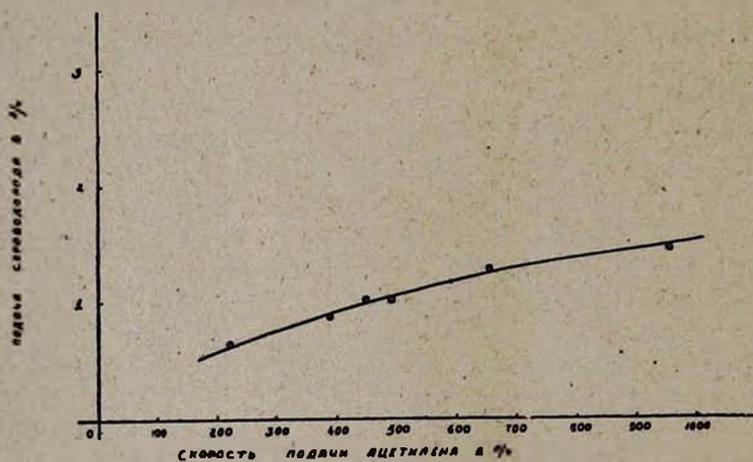


Рис. 2.

Концентрация однохлористой меди, а также удельный вес каталитического раствора существенно не меняются (исключая случаи переброса и разбавления катализатора). На основании работ на пилотной установке в течение ряда месяцев стало ясно, что катализатор сохраняет свою активность в течение месяца при скорости подачи ацетилена 1000 л/ч, H_2S —1,5 л/ч, температуре реакции 80–85° и приведенном выше составе катализатора.

Глубина превращения ацетиленов зависит от скорости подачи C_2H_2 и достигает 20%. Рисунок 3 показывает, что повышение скорости подачи ацетилена приводит к понижению конверсии ацетилена. При скорости C_2H_2 22 л/ч на литр катализатора достигается 23%-ная конверсия, а при увеличении скорости подачи до 100 л/ч на литр катализатора конверсия понижается до 9%.

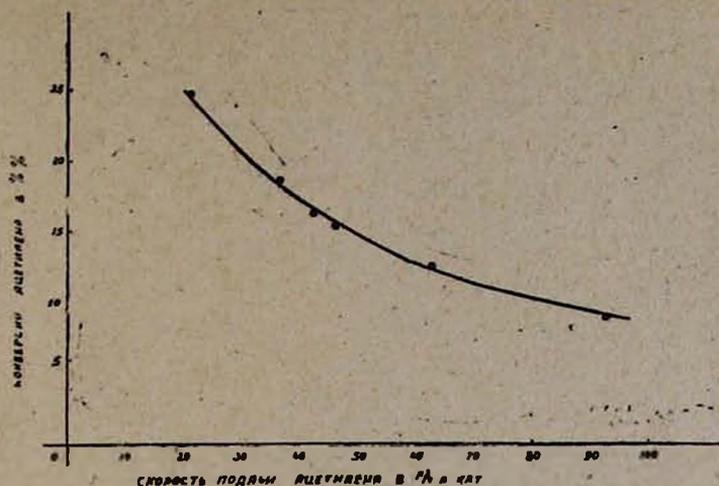


Рис. 3.

При пониженных скоростях подачи ацетилена в реакторе остается небольшая часть продукта реакции, в результате чего, как и следовало ожидать, имеет место осмоление катализатора. Кроме того, пониженная скорость подачи C_2H_2 сказывается на производительности процесса отрицательно.

Из вышесказанного следует, что целесообразнее проводить реакции при повышенных скоростях ацетилена (выше 50 л/ч на литр катализатора).

Из рисунка 4 вытекает, что производительность катализатора находится в зависимости от скорости подачи ацетилена. С повышением скорости подачи ацетилена повышается и производительность катализатора.

При скорости ацетилена 100 л/ч на литр катализатора количество получаемого уксусного альдегида достигает 17 г/ч. Исключается необходимость увеличения скорости ацетилена более 100 л/ч на литр катализатора вследствие резкого понижения конверсии ацетилена.

На рисунке 5 даны относительные количества уксусного альдегида, хлористого винила и остатка в зависимости от скорости подачи ацетилена (для четкости изображения количество хлористого винила выражено в десятикратном размере). Несмотря на то, что с увеличением скорости подачи ацетилена увеличивается количество остатка (вследствие уноса высококипящих продуктов из реакционной среды), все же следует работать при повышенных скоростях, так как количество полученного уксусного альдегида растет несравненно быстрее. Кроме того, как было упомянуто выше, большие скорости исключают осмоление.

Описание технологической схемы. Очищенный ацетилен из генераторного цеха через ротометр (1), указывающий на расход, пройдя через увлажнитель (2) и барботер, поступает в реактор (3), заполненный каталитическим раствором. Реактор ($H=2$ м; $D=0,1$ м)

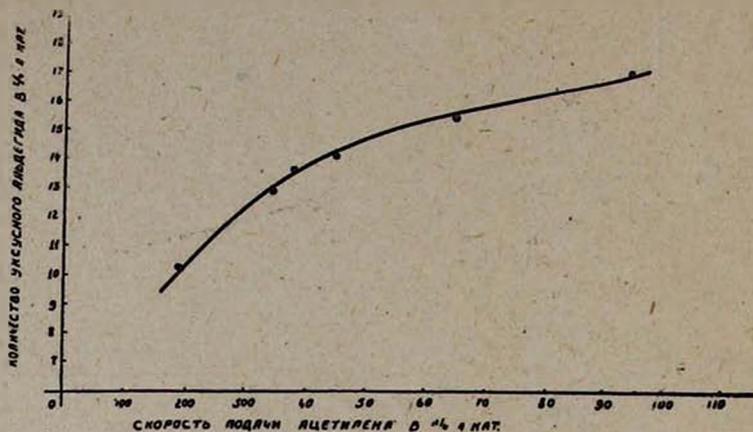


Рис. 4.

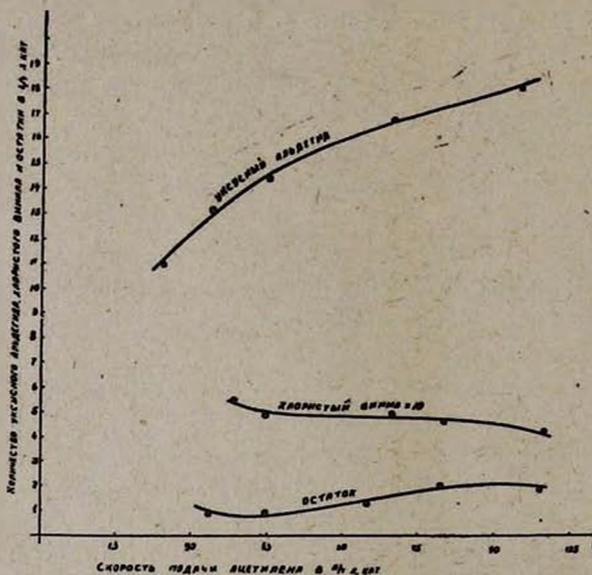
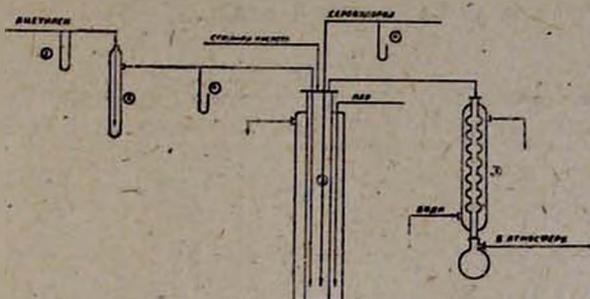


Рис. 5.

установлен в металлический термостат с водой, куда подается пар, доводящий температуру каталитического раствора до необходимой. Температура каталитического раствора и отходящих газов измеряется ртутными термометрами, давление поступающего в реактор ацетилена измеряется с помощью ртутного манометра (4).

Непрореагировавший ацетилен вместе с продуктами реакции из реактора поступает в четыре последовательно соединенных шариковых холодильника (5). Незначительная часть полученного уксусного

Схема пилотной установки по гидратации уксусного альдегида методом катализатора



Схема

Таблица 1

Результаты двух характерных пробегов на пилотной установке.

Состав катализатора: H_2O 2,75 кг, зав. паста ($CuCl$) 8,8 кг, NH_4Cl —3,3 кг,

HCl (35%-ая) 0,85 л, d (80°) 1,50, $V_{H_2S} = 0,5-1 л/ч$

Дата 1961 г.	$CuCl$ в %	NH_4Cl в %	d (80°)	Кислотн. в %	Конверсия в %	Скорость подачи C_2H_2 в л/ч	Кол-во уксусного альдег. в г/ч
19.1	36,8	21,3	1,52	1,5	—	380	—
20.1	36,5	21,5	1,52	1,5	15	—	112
21.1	35,5	—	1,5	2,0	18	—	135 доб. 50 г N_2S
23.1	36	22,5	1,495	1,7	16	—	120
24.1	36,5	20	1,51	1,62	23	—	171
25.1	39,5	20	1,59	1,6	—	—	—
26.1	38,5	21	1,585	2,0	14,5	480	140
27.1	41,5	22	1,57	2,3	16,5	480	158
28.1	40	20	1,57	2,1	15,5	480	149
30.1	40	22	1,585	2,0	14	480	135
31.1	38	18	1,587	2,7	13	650	169
1.2	39	20	1,59	2,7	12	650	156
2.2	38	20	1,53	2,7	—	—	—
3.2	37,5	19	1,55	2,6	12	650	156
4.2	36	20	1,47	2,7	13	650	169
6.2	36,5	20,5	1,47	2,4	10	950	190
7.2	36	20	1,48	2,5	10	950	190
8.2	36,5	20	1,48	3,0	8	950	152
9.2	35,5	20	1,475	2,35	22	380	167 доб. 1,5 кг зав. пасты
10.2	35,5	23,5	1,46	2,2	21	380	159
11.2	36,5	18	1,486	—	12	650	156
11.2	36,5	18	1,486	—	11	650	143
13.2	35	20	1,47	2,5	10,5	650	136
14.2	35,5	18	1,48	2,8	8	950	152
15.2	36	18	1,48	2,3	7	950	133
15.2	36	18	1,48	2,3	15	650	195
16.2	35	21	1,46	2,5	11	650	143
16.2	35	21	1,46	2,5	7	950	133
17.2	35,5	18	1,47	2,3	—	950	—

альдегида вместе с водяными парами конденсируется в колбе Вюрца, а оставшая часть альдегида вместе с газовой смесью пропускается в особый резервуар и подвергается анализу.

Таблица 2

Состав катализатора: H_2O 2,75 кг, зав. паста ($CuCl$) 8,8 кг, NH_4Cl 3,3 кг, HCl (35%-ая) 0,85 л. d (80°) 1,50, $V_{C_2H_2}$ = 380 л/ч, V_{H_2S} = 1 л/ч

Дата	$CuCl$ в %	NH_4Cl в %	d (80°)	Кислотн. в %	Конверсия в %	Кол-во уксус. альд. в г/ч
27.12.60	36,5	22	1,50	2,1	—	—
28.12.60	36	20	1,48	2,3	16	120
29.12.60	36,5	22	1,50	2,4	19	145
30.12.60	36	21	1,51	2,6	16,5	125
31.12.60	38	22	1,51	2,95	—	—
2.1.61	36	—	1,47	2,5	17,5	133
3.1.61	36,5	—	1,48	2,4	—	—
4.1.61	34	—	1,50	2,7	20,5	155
5.1.61	37,5	22,5	1,50	2,6	—	—
6.1.61	35,4	21,5	1,45	2,6	19	145
7.1.61	36	21,5	1,48	2,2	—	—
9.1.61	35	20	1,45	2,5	17	130
10.1.61	34	20	1,43	3,00	—	—
11.1.61	36	19	1,48	2,45	25,6	174
13.1.61	36	18,5	1,47	2,48	18,5	140
14.1.61	35,5	19,5	1,45	2,55	16	120
16.1.61	36	18,5	1,46	2,2	18,2	138
17.1.61	36	18,5	1,45	3,0	16	120
18.1.61	35,5	18	1,46	2,6	—	—
19.1.61	36	18	1,47	2,4	16,8	129

Для анализа газовой смеси отбирается проба и производится низкотемпературная разгонка на колонке Подбельняка. Сероводород, полученный в аппарате Киппа, через реометр поступает в реактор по отдельному барботеру. В реактор также вносится необходимое количество раствора соляной кислоты.

Состав каталитического раствора контролировался ежедневно: определялось содержание полухлористой меди и хлористого аммония по известным методам и кислотность каталитического раствора 6 раз в течение суток. Анализы уксусного альдегида проводились двумя способами: разгонкой на колонке Подбельняка и титрованием его водного раствора гидроксиламином. После выяснения основных параметров процесса и завершения работ на пилотной установке эти данные были проверены на опытной (см. табл. 3).

Каталитический раствор тот же, что и на пилотной установке—170 кг. Ацетилен подавался под давлением 300 мм рт. ст. со скоростью 9—10 м³/ч, а сероводород—непрерывно, со скоростью 4—5 л/ч. Температура реакции 80—82°. Количество воды, подаваемой на абсорбер, варьировалось от 70 до 300 л/ч.

При этих условиях средняя конверсия ацетилена в уксусный альдегид составляла 10—12%; количество получаемых продуктов

Таблица 3

Состав катализатора: H_2O 30 кг, зав. паста ($CuCl$) 100 кг, NH_4Cl 36 кг,
 HCl (техн. 33%) 10 л (11 кг), $VC_2H_2 = 9-10$ л/ч, $V_{H_2S} = 4-5$ л/ч

Дата 1961 г.	$CuCl$ в %	NH_4Cl в %	d (80°)	Кислотн. в %	Кол-во укс. альд. в альд. воде в кг/ч	Ковв. C_2H_2 в %	Ковв. C_2H_2 , расщ. на кол-во CH_3CHO в водн. конден.
19.9	36,5	23	1,55	1,7	—	—	—
20.9	37	22	1,56	1,8	—	—	—
21.9	40	23	1,50	2,7	2,3	—	10,4
22.9	38	19	1,48	1,5	2,2	11,7	10
23.9	37	18	1,45	2,1	2,0	—	9,1
25.9	35	20	1,44	2,5	2,8	14,5	12,7
26.9	36	19,5	1,45	2,8	2,22	—	10
27.9	35	18,5	1,45	2,2	2,6	13	11,8
28.9	40	18	1,52	2,4	2,15	—	9,8
29.9	27	14	1,30	1,3	—	—	—*
30.9	37	18	1,54	2,6	—	—	—
2.10	36	18	1,50	2,1	2,1	—	9,5
3.10	37,6	22,5	1,50	2,2	2,25	—	10,2
4.10	36,5	19,2	1,50	2,1	2,1	8	9,5
5.10	36,5	20,5	1,50	2,1	1,9	8	8,6
6.10	35,5	18	1,50	2,6	2,3	—	10,4
7.10	36,5	19,5	1,52	2,8	2,5	—	11,3
8.10	37,5	20,3	1,47	3,2	2,1	10	9,5
9.10	34,5	22,5	1,43	2,2	2,13	—	9,7
10.10	34	19	1,45	2	1,83	—	8,6
11.10	34	20	1,42	3,0	2,0	—	9,1

* Катализатор разбавлен водой (~30 л) вследствие невнимания работающего на установке персонала. Каталитический раствор был слит, аппарат в основном очищен от осадка однохлористой меди, незначительного количества смолы и приблизительно 2 кг сульфида. Затем загрузили аппарат катализатором, выпариванием довели его количество до нормы.

Добавлением необходимого количества однохлористой меди (25 кг зав. пасты) хлористого аммония (6 кг) и 10 л соляной кислоты (техн. 33%) довели %-ное содержание компонентов катализатора до необходимой концентрации.

реакции: уксусный альдегид 2—2,8 кг/ч, 87%, хлористый винил 0,08—0,11 кг/ч, 3,5%, мснвинилацетилен 0,08—0,11 кг/ч, 3,5%, остаток 0,14—0,20 кг/ч, 6% (цифры средние).

Выводы

1. Данные, полученные в лабораторных условиях, подтвердились данными пилотной установки.
2. Показано, что оптимальное содержание соляной кислоты в каталитическом растворе должно составлять 2—3% (вес).
3. Установлено, что количество подаваемого сероводорода варьируется в пределах 0,5—1,5 л/ч в зависимости от скорости подачи ацетилен.
4. Конверсия ацетилен составляет 8—23% в зависимости от скорости подачи ацетилен.
5. Установлено, что производительность литра катализатора со-

ставляет 14—19 г/ч при скорости подачи ацетилена 38—95 л/ч на литр катализатора. Выход уксусного альдегида на прореагировавший ацетилен 86—90%. В качестве побочных продуктов получают: хлористый винил 3,5%, моновинилацетилен 3,5%, остаток 6%

6. Данные опытной установки подтверждают данные пилотной установки. При скорости подачи ацетилена 9—10 м³/ч и сероводорода 4—5 л/ч конверсия ацетилена в уксусный альдегид составляет 10—12%, выход продукта реакции—87% (рассчитанный на прореагировавший ацетилен); производительность литра катализатора 16—24 г/ч.

7. При работе с сернистым натрием в качестве активатора предлагается удаление образующегося и выпадающего в осадок хлористого натрия из реактора (как это осуществляется при удалении шлама из реакторов, работающих на ртутном катализаторе).

8. При работе с сернистым водородом регенерацию каталитического раствора предлагается производить аналогично регенерации катализатора для получения моновинилацетилена.

Институт органической химии

АН АрмССР

Армянский филиал ВНИИСК

Поступило 20 X 1961

(Ս. Հ. Վարդանյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Ս. Կ. Փիրեան, Ն. Գ. Մանուշյան, Ժ. Պ. Մանվելյան, Հ. Ս. Թարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա)

ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՇԵՂՈՒԿԱՑԱԶ ՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ ՔԱՅՍԻԱՔՓՎԱԿԱՆ ԱԼԴԵԶԻԴԻ՝ ՊՂՆԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՕԳՆՈՒՅՑԱՄԲ

(Փորձնական և կիսազործարանային սարքավորումներում ստացված արդյունքները)

Ա մ փ ո փ ու մ

Չնայած որ կուչերովի հայտնաբերած և մանրամասն կերպով ուսումնասիրված ացետիլենի հիդրատացման ռեակցիան լայն կիրառություն է գտել արտադրության մեջ քացալսաթթվական ալդեհիդ ստանալու համար և ունի մի շարք անդնահատելի առավելություններ (բարձր արտադրողականություն և կոնվերսիա, բարձր ելք, պարզ տեխնոլոգիա), սնդիկային կատալիզատորի կյանքի համեմատաբար ոչ երկար տևողությունը, նրա թանկությունն ու բարդ ռեգեներացումը, սնդիկի անխուսափելի կորուստներն ու արտադրության մեջ վատառողջ մթնոլորտը բազմաթիվ քիմիկոսների համար վաղուց խթան են հանդիսացել ացետիլենի հիդրատացման պրոցեսի այլ փոփոխակների հայտնաբերման համար:

Հայտնի է նաև ացետիլենի գազաֆազ հիդրատացումը բարձր ջերմաստիճաններում և պինդ կատալիզատորների միջոցով (կադմիումի թթվային աղեր, ցինկի, վոլֆրամի, վանադիումի աղեր և այլն), Ֆավորսկու և Շոստակովսկու առաջարկած եղանակը (ացետիլենից վինիլային եթերների ստացումը և նրանց հիդրոլիզը), ինչպես նաև մի շարք ճապոնական պատենտներ (միարժեք պղնձի աղերի օգնությամբ): Նշված այս բոլոր եղանակները, որոշ բարդությունների հետևանքով շատ դանդաղ են դուրս գալիս

լաբորատորիական և կիսագործարանային փորձարկումների սահմաններից և կամ չեն գտել արտադրական կիրառելիություն:

Հիմնվելով նախկինում մեր կատարած աշխատանքների վրա, ացետիլենի քիմիայի լաբորատորիայում հայտնաբերվել է պղնձային կատալիզատորի օդնութլամբ ացետիլենի հեղուկաֆազ հիդրատացման նոր եղանակ, որը հայտնի եղանակներից տարբերվում է նրանով, որ չեն օգտագործվում թունավոր և թանկարժեք սնդիկային աղեր, չի պահանջվում ացետիլենի նախնական մաքրում և ռեակցիան ընթանում է համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում:

Ներկա հոդվածում բերված են փորձնական և կիսագործարանային սարքավորումների վրա կատարված աշխատանքների արդյունքները: Ցույց է տրված, որ կատալիտիկ լուծույթում աղաթթվի օպտիմալ բաղադրությունը պետք է կազմի 2—3% (կշռային). ժամաջրածնի քանակությունը փոփոխվում է 0,5—1,5 լ/ժ սահմաններում՝ կախված ացետիլենի ծախսից:

Ացետիլենի կոնվերսիան կազմում է 8—23%, արտադրողականությունը՝ 14—19 գ/ժ, քացախաթթվական ալդեհիդի ելքը՝ 87%, 38—95 լ/ժ ացետիլենի արագութլունների դեպքում: Որպես կողմնակի պրոդուկտ առաջանում են 3,5% վինիլի քլորիդ, 3,5% մոնովինիլացետիլեն և 6% մնացորդ: Փորձնական սարքավորման այս տվյալները հաստատված են կիսագործարանային տեղակայվածում: Ացետիլենի 9—10 մ³/ժ և ժամաջրածնի 4—5 լ/ժ արագութլունների դեպքում ացետիլենի կոնվերսիան կազմում է 10—12%, քացախաթթվական ալդեհիդի ելքը՝ 87%, մեկ լիտր կատալիզատորի արտադրողականությունը 16—24 գ/ժ:

Փորձնական սարքավորման կատալիտիկ լուծույթի ընդհանուր քանակը կազմում է 10 լ, իսկ կիսագործարանայինը՝ 110 լ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Кучеров, ЖРФХО 13, 542 (1881); 14, 326 (1882).
2. Ю. А. Горин, Хим. пром. 3, 194 (1959); А. Л. Клебанский, В. Д. Титов, Сб. тр. ГИПХ 28. Госхимиздат, Москва, 1946; R. S. Messing, R. Z. James, Chem. Ind. Week 88, 19 (1951); Ullmann-Bugge, Enzyklop. techn. Chem. 2, Auflage, Berlin 4, 641 (19'9).
3. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, юбилейный выпуск, 1940.
4. J. Copenhagen, M. Bigelow, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, 1949.
5. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Авт. свидетельство № 623030, 1959; ДАН Арм ССР 23, 23 (1956); С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Г. А. Мусаханян, ДАН Арм ССР 27, 2 (1958).
6. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Н. Г. Манасян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 345 (1959); ЖОХ 31, 1269, 2436 (1961).
7. Яп. патенты 158670 [С. А. 43, 7037 (1949)]; 158552 [С. А. 44, 2011 (1950)]; И. К. Христич, Доклад на VIII Менделеевском съезде, секция орг. химии и тех., 65, 1959; Р. М. Флид, Док. диссертация. МИТХТ, Москва, 1959; Кинетика и катализ 2, 65 (1961).