氮化熔鉄催化剂流动床合成的冷凝水中的含氧化合物的組成

我国用氮化熔鉄催化剂在中小型密相流动床的合成試驗上已得到良好的結果[1,2]。本文报道上項催化剂在中型試驗中，在反应400—600小时間所生成的冷凝水中含氧化合物的主要成份及含量的分析結果。

我們基本上采用了文献上所提出的用精密分餾和化学分析相結合的綜合方法[3,4]，但进一步采用了物料平衡的方法来驗証分析結果的可靠性。即先将冷凝水用10%氫氧化鈉溶液中和使成微鹼性，过濾，然后将濾液用25个理論層的分餾柱蒸餾，取得相当于冷凝水重11.0%的、沸点在96°C以下的濃縮物，其中含有78.3%的中性含氧化合物。底液中羥基含量仅为原有的0.3%。濃縮物再用60个理論層的分餾柱进行分餾，获得沸点为(I)53.7—62°、(II)62—70°、(III)70—76.5°、(IV)76.5—82°、(V)82—89°等5个餾份，各占濃縮物重量的4.0%、7.2%、2.2%、33.9%、15.6%。分别測定其中有机全碳、羥基、羰基等含量，从而可計算出各餾份中中性含氧化合物的总含量各为(I) 90.7%、(II) 98.6%、(III) 95.9%、(IV) 89.5%、(V)64.9。再取沸点为64°、78°、87°的餾份，制备成3,5-二硝基苯甲酸的衍生物，并測定其熔点，証明分别为甲醇、乙醇和丙醇。根据已有共沸点数据，可認为餾份(I)中含有丙酮，(II)、(III)中含有丁酮，(III)中含有乙醇，(IV)中含有戊酮，(V)中含有己酮。再根据羥基和羰基的分析結果計算出各餾份中中性含氧化合物总含量各为(I)88.7%、(II)98.7、(III) 102.9、(IV) 87.2%、(V) 65.3%。这个結果和上述另一法所获結果極符合，从而驗証了分析結果的可靠性(餾份III相差7%是由于其中含有甲醇，但因为(III)的絕对量很少，对最后結果影响不大，故可忽略)。用类似方法分析底液中所含有的有机酸，即先将底液濃縮、酸化，用乙醚多次抽提出其中含有的有机酸。用60个理論層的分餾柱除去抽提液中的乙醚，再用25个理論層的分餾柱分餾所得酸取得窄餾份。从各餾份的酸价和全碳分析結果，証明無甲酸存在。116—117.5°及140.5—142°的餾份用銀盐法測定可知其为乙酸和丙酸。

采用上述方法說明用氮化熔鉄催化剂的中型流动床合成的冷凝水中含有8.6%的中性含氧化合物和0.44%的酸性含氧化合物。其中主要产品为乙醇4.4%、丙醇1.9%、甲醇0.9%、高級醇(丁醇以上)0.7%、丙酮、戊酮各为0.2%、乙酸0.3%。

当催化剂組成改变时会影响水相含氧化合物的組成。当用碱含量較高的催化剂在小型流动床合成时，在冷凝水中含有9.8%中性含氧化合物和8.3%酸性含氧化合物。主要成份为：乙醇7.3%、乙酸5.2%、丙醇1.5%、丙酸1.1%、高級酸(丁酸以上)2.0%、高級醇(丁醇以上)0.4%、丙酮0.3%、甲醇0.2%。

管荣林　卢佩章
(中国科学院石油研究所)

1957年2月6日

[1] 張存浩、汪蕙，液体燃料研究工作报告会会刊，第4頁，中国科学院，1954。
[2] 楼南泉等，中国科学院石油研究所未發表报告，1955。
[3] А. Н. Башкиров, М. М. Хотимская и Н. А. Орлова, Труды Ин-та Нефти, АН СССР, **6**, 135 (1955).
[4] A. Steitz and D. K., Barnes, Ind. Eng. Chem., **45**, 353 (1953).

鯉魚鱗片年輪的标志及其形成的时期

鑒定魚类鱗片上的年輪，历来都是以环片排列的疏密为依据。一般認为春夏季鱗片生长迅速，生成的环片排列較稀疏；秋冬季生长緩慢，生成的环片排列較紧密，当年排列紧密部份和次年排列稀疏部份之間的分界綫就标志着年輪。Чугунова (1952)在"魚类年令和生长的研究方法"[1]一書中，也把这种見解当作一般法則。关于鯉魚鱗片上的年輪，Hoffbauer [2]在1899年曾进行了专門的研究，認为鯉魚生长迅速时，鱗片上环片間的距离越大，排列得越不規則。生长緩慢时則环片挤紧，排列比較均匀，显現一黑暗区域，这就是一年的界限。这种概念，一直保留到現代，像Pincher (1948)的"魚类知識"[3]就是用这样的特征說明鯉魚的年輪的。

1955年，我們对梁子湖鯉魚鱗片上的年輪作了詳細观察。将不同大小鯉魚的鱗片放在高倍鏡下，从中心到边緣循序測量鱗片上全部环片間的距离，結果显示，一年中环片排列的疏密沒有任何季节性的規律变化，因此环片排列的疏密不能反映鯉魚的年令。同时也找出标志年輪的，是一种由于环片群走向不同而引起的环片切割現象。这現象在鱗片"側部"和"后部"的交界处表現最清楚，其次是在"側部"和"前部"的交界处。在切割处有时还有以下情况出現：(1)有2—3圈环片断裂，排列显得凌乱；(2)缺少1—2圈环片，出現一空白区；(3)2—3圈环片排列紧密，形成一黑圈。因此环片排列的疏密只是年輪的附屬特征，而足以标志年輪的是环片的切割現象(見下圖)。

这种标志是否能代表年輪，已从魚获物的长度变异曲綫中获得証实。根据这种标志，在1955年2—5