

## Vplyv zinku a jeho solí na oxosyntézu

V. MACHO

*Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky*

Do oxoprocesu sa môže zinok dostať v najrozličnejších formách so surovinami, ktoré sa obvykle znečistia zinočnatými soľami pri korózii zásobníkov a armatúr, najmä však ako zložka technických kobaltnatých solí. Už dlhšie [1, 2] je známe, že zinok a ďalšie prvky sú schopné pri zvýšenej teplote a dostatočnom tlaku kyslíčnika uhoľnatého vytvárať s kobaltom zmiešané karbonyly typu  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{M}$ , kde  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Ba}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Sn}, \text{Ga}$  a  $\text{In}$ . Podľa nášho názoru, ak sú tieto zmiešané karbonyly za podmienok oxosyntézy dostatočne stabilné, možno s určitosťou očakávať, že prítomnosť kovov  $\text{M}$  alebo ich solí v reakčnom prostredí bude pôsobiť retardačne, prípadne pri vyššom obsahu oxosyntéza bude prakticky neuskutočniteľná.

Na druhej strane čím ďalej tým viac vzbudzuje pozornosť modifikovaný oxoproces, nazývaný aj aldox alebo aldoxproces [3—8]. Pri tomto sa do oxosyntézy okrem kobaltového katalyzátora pridáva zinok vo forme kovového prášku alebo solí ako dimerizačný (aldolizačný) katalyzátor, takže z olefínu s  $n$  atómami uhlíka sa získava primárny aldehyd a po hydrogenácii alkohol s  $2n + 2$  atómami uhlíka. Podľa iného spôsobu [9] sa zinočnatá soľ pridáva až do surového oxoproduktu pred dekobaltizáciou, v dôsledku čoho značná časť aldehydov dimerizuje. Aldoxproces by tak mohol byť výhodný nielen na prípravu aldehydov, resp. alkoholov  $\text{C}_{16}$  z olefínov  $\text{C}_7$ , ale aj na prípravu 2-etylhexanolu z propylénu v jednom, resp. v dvoch stupňoch, ak ako druhý stupeň počítame hydrogenáciu 2-etylhexenalu na 2-etylhexanol.

S ohľadom na uvedené okolnosti sme preskúmali vplyv zinku na oxosyntézu za použitia propylénu ako modelového olefínu. Dosiagnuté výsledky dokazujú nielen podstatný vplyv na vlastnú oxonáciu propylénu, ale čiastočne umožňujú aj rozšíriť a spresniť poznatky o aldoxprocese.

### Experimentálna časť

#### *Použité látky*

*Stearan zinočnatý* s obsahom 9,16 % váh. zinku, znečistený stopovými množstvami vápnika, horčíka, hliníka, kobaltu, železa a medi.

*Kovový práškovitý zinok* čistoty p. a.

*Hydrogenované vysokovráce produkty (HVVP)* z produktov oxonácie propylénu, frakcia o b. v. 80 — 200 °C/20 tor;  $d_4^{20} = 0,8576$ ;  $n_D^{20} = 1,437$ ; % OH = 6,83; karbonylové číslo 0,0; brómové číslo 10,4; číslo kyslosti 8,9; esterové číslo 55,1.

*Oktokarbonyl dvojkobaltu* prekryštalizovaný v petroléteri, spektrálne čistý.

Syntézny plyn ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ), stearan kobaltnatý, propylén a toluén sme už špecifikovali [10].

### Pracovný postup

Do pollitrového autoklávu z nehrdzavejúcej ocele sa dalo 25 g rozpúšťadla (toluén, HVVP), ďalej stearan kobaltnatý alebo oktokarbonyl dvojkobaltu (zvyčajne s obsahom 0,050 g kobaltu) a známe množstvo zinku vo forme stearanu alebo kovového prášku. Autokláv sa uzavrel, odstránil sa vzduch, z tlakovej bombičky sa navážilo 25—26 g propylénu a doviedol sa syntézny plyn do tlaku približne 145 atp. Pri trvalom otáčaní autoklávu sa jeho obsah pomocou elektrického odporového vinutia vyhrial asi za 45 minút na teplotu 150 °C. Táto sa udržiavala s presnosťou  $\pm 2$  °C dotiaľ, kým sa reakcia prakticky neukončila, čo sa prejavilo zastavením poklesu tlaku. Teplota i tlak sa odčítavali v 10 až 15 minútových intervaloch. Za začiatok merania sa obvykle zvolil okamih, keď teplota v autokláve dosiahla 150 °C. Prípadné výnimky vyplývajú z ďalšieho textu.

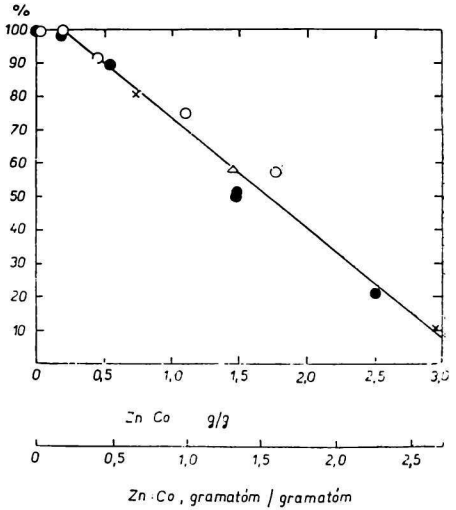
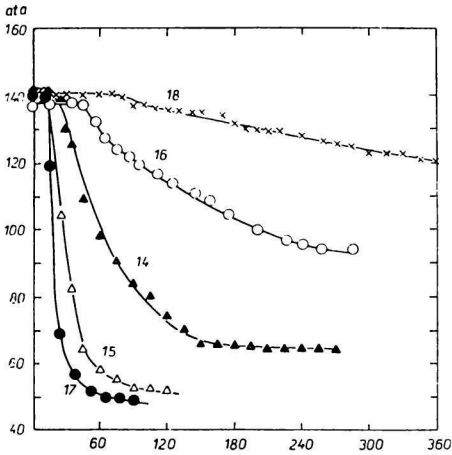
Vplyv zinočnatých solí s osobitným zreteľom na zloženie oxoproduktu sa sledoval v pollitrovom trepacom autokláve za použitia tejto vsádzky: 50 g propylénu, 15 g toluénu, stearan kobaltnatý a zinočnatý. Na rozdiel od uvedeného postupu boli pokusy izochrónne (90 minút od začiatku vlastnej oxosyntézy), pričom pri reakčnej teplote  $150 \pm 3$  °C sa udržiaval celkový tlak syntéznym plynom na  $200 \pm 10$  atp. Produkt z autoklávu sa vypúšťal cez chladič, vážil sa (z váhy sa vypočítala konverzia propylénu na oxoprodukt) a podrobil sa analýze, najmä za použitia chromatografickej metódy kvapalina—plyn [11].

### Výsledky a diskusia

Relatívne porovnanie priebehu oxonácie propylénu v niektorých pokusoch za prítomnosti stearanu zinočnatého vidieť na obr. 1. Tlak  $p_0$  (pre teplotu 0 °C) sa vypočítal z nameraných hodnôt atp podľa stavovej rovnice ideálnych plynov. Zanedbala sa kompresibilita, tlak spôsobený propylénom i HVVP a zväčšovanie objemu kvapalnej fázy v dôsledku tvorby butyraldehydov, pretože ide o porovnanie priebehu reakcií za daných podmienok.

Z obr. 1 je zrejмый retardačný a čiastočne aj inhibičný účinok stearanu zinočnatého na oxonáciu propylénu. Podľa nášho názoru inhibičná doba so zvyšujúcim sa obsahom stearanu zinočnatého vzrastá z toho dôvodu, že vznikajúci hydrotetrakarbonyl kobaltu sa spotrebováva nielen na redukcii ešte prítomného stearanu kobaltnatého (autokatalytická tvorba hydrotetrakarbonylu kobaltu, resp. oktokarbonylu dvojkobaltu z kobaltnatých solí), ale aj stearanu zinočnatého. Pritom nevylučujeme možnosť vytlačenia kyseliny stearovej zo zinočnatej soli hydrotetrakarbonylom kobaltu za bezprostrednej tvorby zmiešaných karbonylov. Okrem toho, ako uvidíme ďalej, aj vyredukovaný zinok reaguje s karbonylmi kobaltu za tvorby zmiešaných karbonylov. Tým ubera ďalšiu možnosť katalýzy vlastnej oxosyntézy, čo sa navonok prejavuje nielen inhibíciou, ale najmä retardáciou oxosyntézy.

Výsledky väčšiny pokusov vidieť na obr. 2, kde je znázornená závislosť konverzie propylénu na oxoprodukty od váhového a molárneho pomeru zinku ku kobaltu v reakčnom prostredí. Konverzia propylénu sa vypočítala z váhy oxoproduktu, vybraného z autoklávu po vychladnutí. Na obr. 2 sú uvedené



Obr. 1. Porovnanie priebehu oxonácie propylénu pri teplote  $150 \pm 2^\circ\text{C}$  za použitia 0,20 % váh. kobaltu na propylén vo forme stearanu a rôzneho obsahu stearanu zinočnatého.  
 17. bez Zn; 15. 0,0366 % váh. Zn :  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; 14. 0,1099 % váh. Zn :  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; 16. 0,2931 % váh. Zn :  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; 18. 0,498 % váh. Zn :  $\text{C}_3\text{H}_6$ .  
 Na osi úsečiek: čas  $t$  v minútach, na osi poradnic: tlak  $p_0$ , ata (kg/cm<sup>2</sup>).

Obr. 2. Závislosť konverzie propylénu (v %) na oxoprodukty od váhového a molárneho pomeru zinku ku kobaltu v reakčnom prostredí.  
 ● — HVVP ako rozpúšťadlo,  
 ○ — toluén ako rozpúšťadlo,  
 △ — kobalt vo forme  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  a zinok kovový (práškovitý),  
 × — z pokusov sledovania vplyvu množstva katalyzátora.

okrem výsledkov pokusov, ktorých priebeh je znázornený na obr. 1, i ďalšie pokusy, uskutočňované nielen v HVVP, ale aj v toluéne ako rozpúšťadle. V jednom prípade je na obr. 2 výsledok pokusu, v ktorom sa použil kovový práškovitý zinok a kobalt vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu. Celková doba pokusov (t. j. do zastavenia spotreby syntézneho plynu), ktorých výsledky sú znázornené na obr. 2, bola 2 až 5 hodín od dosiahnutia reakčnej teploty  $150^\circ\text{C}$ .

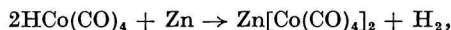
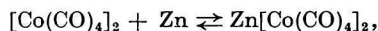
Na obr. 2 vidieť, že prítomnosť zinku v reakčnom prostredí od váhového pomeru  $\text{Zn} : \text{Co} = 0,2$  spôsobuje znižovanie konverzie propylénu. Pri váhovom pomere  $\text{Zn} : \text{Co} = 0,5$  je konverzia propylénu na oxoprodukt za uvedenej reakčnej doby 90 %, pri  $\text{Zn} : \text{Co} = 1$  asi 73 % a pri  $\text{Zn} : \text{Co} = 3$  dosiahne iba 9 %. Z obr. 1 a 2 je potom zrejmé, že zinok atakuje katalyticky aktívne karbonyly kobaltu a vytvára s nimi zlúčeniny, neschopné katalyzovať oxosyntézu. Potvrdzujú to i ďalšie výsledky sledovania vplyvu množstva kobaltu pri stálom obsahu zinku a pri reakčnej teplote  $150^\circ\text{C}$  (tab. 1). V tab. 1 je zreteľný a retardačný vplyv zinočnatých solí na oxonáciu propylénu. Kým pri váhovom pomere  $\text{Zn} : \text{Co} = 2,931$  sa za 5 1/2 hodiny zoxonuje 10,5 % propylénu, pri 1,465 51,3 %, pri 0,732 už 80,6 %, bez zinku už za 1 1/4 hodiny propylén úplne zreaguje so syntéznym plynom.

Tabuľka 1

Vplyv množstva kobaltu na oxonáciu propylénu pri stálom obsahu zinku a pri reakčnej teplote  $150 \pm 2$  °C za použitia HVVP ako rozpúšťadla

Číslo pokusu	Prísada zinku			Prísada kobaltu			Váhový pomer Zn:Co (g/g)	Doba celého pokusu (hod.)	Konverzia $C_3H_6$ (%)
	forma	váha (g)	% váh. zinku na $C_3H_6$	forma	váha (g)	% váh. kobaltu na $C_3H_6$			
22	stearan	0,0733	0,293	stearan	0,025	0,10	2,931	5,30	10,5
19	stearan	0,0733	0,293	stearan	0,050	0,20	1,465	6,30	51,3
24	kovový	0,0733	0,293	$Co_2(CO)_8$	0,050	0,20	1,465	5,30	58,4
23	stearan	0,0733	0,293	stearan	0,100	0,40	0,732	5,30	80,6
17	—	0,0000	0,000	stearan	0,05	0,20	—	1,15	100

Hoci nemožno vylúčiť tvorbu aj iných zlúčenín zinku s karbonylmi kobaltu za podmienok oxosyntézy, najpravdepodobnejšie dochádza k tvorbe zmiešaného karbonylu  $Zn[Co(CO)_4]_2$ :



Tento je pri teplote oxonácie 150 °C pomerne stabilný, a preto katalyticky neúčinný. Avšak o existencii rovnováhy medzi katalyticky aktívnymi karbonylmi na jednej strane a zmiešanými karbonylmi na druhej strane svedčí skutočnosť (tab. 2), že so stúpajúcou teplotou pri inak stálom obsahu zinku a ko-

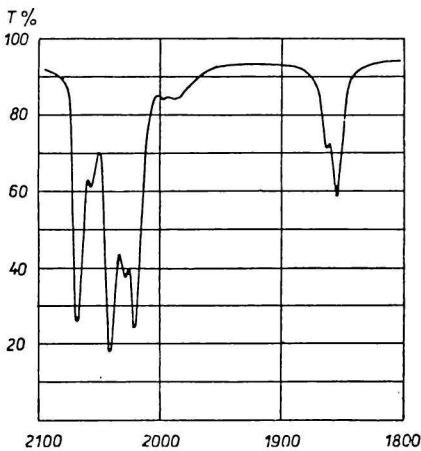
Tabuľka 2

Vplyv teploty na oxonáciu propylénu pri stálom obsahu kobaltu a zinku vo forme stearanov za použitia HVVP ako rozpúšťadla

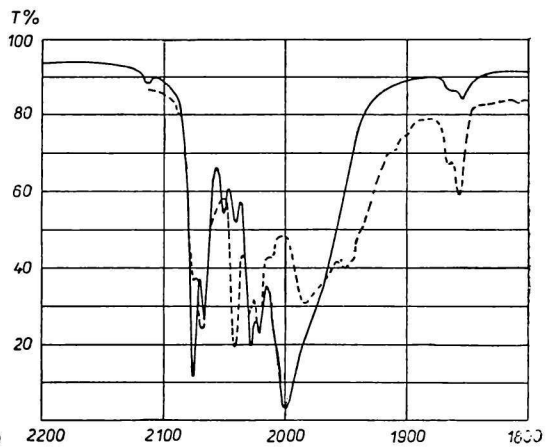
Číslo pokusu	Obsah zinku		Obsah kobaltu		Doba oxonácie (hod.)	Reakčná teplota (°C)	Konverzia $C_3H_6$ (%)
	váha (g)	% váh. zinku na $C_3H_6$	váha (g)	% váh. kobaltu na $C_3H_6$			
1/1	0,000	—	0,05	0,20	1,50	$150 \pm 2$	100
3	0,0733	0,293	0,05	0,20	4,0	$140 \pm 2$	56,3
19/1	0,0733	0,293	0,05	0,20	6,15	$150 \pm 2$	57,3
20	0,0733	0,293	0,05	0,20	4,75	$170 \pm 3$	91,0
2	0,0733	0,293	0,05	0,20	3,30	$184 \pm 4$	100

baltu v reakčnom prostredí vzrastá stupeň dosahovanej konverzie (reakčná rýchlosť). Znamená to, že rovnováha sa posúva na stranu tvorby oktokarboonylu dvojkobaltu, resp. hydrotetrakarboonylu kobaltu.

Za podmienok oxosyntézy sa nám podarilo z práškovitého zinku a oktokarboonylu pripraviť a izolovať svetlozelenožlté kryštáliky zmiešaných karboonylov. Tieto sú pri teplote miestnosti nestabilné a najmä v roztoku sa tak rýchlo rozkladajú na oktokarboonyl dvojkobaltu a na zinok, že nebolo možné urobiť infračervené spektrum čistej látky. Infračervené spektrá čistého oktokarboonylu dvojkobaltu, ako aj zmiešaných karboonylov, zhotovené pomocou dvojlúčového spektrografa UR-10 (VEB Carl Zeiss, Jena), vidieť na obr. 3a, 3b.



Obr. 3a. Infračervené absorpčné spektrum oktokarboonylu dvojkobaltu v cyklohexáne ako rozpúšťadle.



Obr. 3b. Infračervené absorpčné spektrum zmiešaných karboonylov kobaltu so zinkom. — roztok ihneď po vybratí z autoklávu (v petroléteri), --- roztok pripravený rozpustením kryštálov zmiešaných karboonylov v cyklohexáne.

Absorpčné spektrum oktokarboonylu dvojkobaltu (obr. 3a) úplne súhlasí so spektrom uvareným v literatúre [12]. Na obr. 3b je okrem zmiešaných karboonylov zrejmá i prítomnosť oktokarboonylu dvojkobaltu ( $1855\text{--}1865\text{ cm}^{-1}$ ). Po pridaní oktokarboonylu dvojkobaltu do cyklohexánu v porovnávacej kyvete za účelom kompenzácie prímiesného oktokarboonylu dvojkobaltu v zmiešaných karboonyloch ostali pre zmiešané karboonyly zreteľné absorpcie pri vlnočtoch  $\tilde{\nu}$   $1880\text{--}2010\text{ cm}^{-1}$  a  $2080\text{ cm}^{-1}$ .

Napokon si ešte všimnime, ako pri oxonácii propylénu prítomnosť zinočnatých solí ovplyvní zloženie produktu, najmä do akej miery vznikajúci *n*-butyr-aldehyd bude súčasne aldolizáciou spojenou s dehydratáciou tvoriť 2-etylhexen-2-al. Dosiahnuté výsledky izochrónnych pokusov (90 minút od začiatku

vlastnej oxonácie), uskutočňovaných za použitia 0,1 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého a rôzneho obsahu stearanu zinočnatého, sú uvedené v tab. 3.

Tabuľka 3

Vplyv prídavku stearanu zinočnatého na tvorbu 2-etylhexen-2-alu a 2-etyl-4-metylpentenal a zmesi butyraldehydov pri hydroformylácii propylénu

Reakčné podmienky: teplota  $150 \pm 5$  °C; tlak ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ )  $200 \pm 10$  atp; doba vlastnej oxonácie 90 minút, obsah kobaltu 0,05 g (0,1 % váh. na propylén) vo forme stearanu kobaltnatého

Číslo pokusu	Váhový pomer Zn:Co	Konverzia propylénu na oxoprodukt (%)	Obsah butyraldehydov v oxoprodukte (% váh.)	Váhový pomer <i>n</i> -butyraldehyd izobutyraldehyd	Obsah oktanalov v oxoprodukte (% váh.)		
					2-etyl-4-metylpentenal	2-etylhexen-2-al	Spolu
34	bez zinku	94,5	68,4	1,446	0,83	2,5	3,33
38	0,092	85,1	58,5	1,49	0,5	2,41	2,91
36	0,183	78,0	58,5	1,26	0,8	3,18	3,98
42	0,92	71,1	58	1,02	3,2	13,9	17,1
40	1,464	46,6	53,9	1,04	2,4	14,9	17,3

*Poznámka:* Ako rozpúšťadlo sa použil toluén; za oxoprodukt považujeme len produkt vzniknutý oxonáciou propylénu, t. j. bez rozpúšťadla.

Z tab. 3 je zrejmé, že so stúpajúcim obsahom stearanu zinočnatého v reakčnom prostredí oxonácie propylénu zvyšuje sa tvorba 2-etylhexen-2-alu i 2-etyl-4-metylpentenal. Ďalej zreteľne rýchlejšia je tvorba 2-etylhexen-2-alu v porovnaní s 2-etyl-4-metylpentenalom, o čom svedčí aj klesanie váhového pomeru *n*-butyraldehyd: izobutyraldehyd; pochopiteľné je znižovanie konverzie propylénu so zvyšovaním váhového pomeru Zn : Co. Ako vidieť aj z koncentrácie butyraldehydov v oxoprodukte, aldolizácia molekúl *n*-butyraldehydu medzi sebou alebo s izobutyraldehydom neprebíha s vysokým výťažkom, pričom aldolizácia *n*-butyraldehydu samotného prebieha vo väčšej miere. Pri aldoxprocese sa síce obvykle pracuje pri teplote okolo 177 °C a váhovou pomere Co : Zn od 5 do 0,5 najčastejšie okolo 2, ale ani vtedy obsah dimérnych aldehydov, resp. alkoholov netvorí z celkového množstva aldehydov alebo alkoholov viac než 50 % [3—8].

Z hľadiska výroby butyraldehydov a najmä *n*-butyraldehydu oxonáciou propylénu prítomnosť zinku a jeho solí v reakčnom prostredí je nežiadúca, pretože má nielen retardačný účinok na oxosyntézu, čím sa znižuje výrobnosť zariadenia, ale zhoršuje aj selektivitu. Tým, že zinočnaté soli katalyzujú aldolizáciu butyraldehydov spojenú s dehydratáciou, klesá výťažok najmä *n*-butyr-

aldehydu, vznikajúce dehydratované aldoly sa dostávajú do vysokovrúceho podielu oxoproduktu. Z tohto síce po hydrogenácii [13] možno získať zmes 2-etylhexanolu s 2-etyl-4-metylpentanolom, avšak ich izolácia je nákladnejšia než príprava 2-etylhexanolu obvyklým postupom z vydestilovaného *n*-butyraldehydu.

### Súhrn

Diskontinuítnymi pokusmi oxonácie propylénu pri 150 °C za použitia 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého alebo oktokarboxylu dvojkobaltu a rôzneho obsahu zinku vo forme stearanu alebo kovového prášku sa zistil retardačný a pri použití stearanu zinočnatého aj inhibičný účinok na oxosyntézu. Pri celkovej reakčnej dobe 2 až 5 hodín sa začína od váhového pomeru  $Zn : Co = 0,2$  prejavovať znižovanie konverzie propylénu na oxoprodukt. Pri váhovom pomere  $Zn : Co = 0,5$  za uvedenú dobu zoxonuje 90 %, pri  $Zn : Co = 1$  asi 73 % a pri 3 iba 9 % propylénu. Zinok viaže katalyticky aktívne karboxyly kobaltu za tvorby neaktívnych zmiešaných karboxylov. So stúpajúcou teplotou retardačný účinok zinku klesá. Izochrónnymi pokusmi sa sledoval vplyv váhového pomeru  $Zn : Co$  na konverziu a najmä na zloženie oxoproduktu. So stúpaním tohto pomeru klesá konverzia propylénu, v oxoprodukte klesá pomer *n*-butyraldehyd : izobutyraldehyd a vzrastá obsah 2-etyl-4-metylpentanolu a najmä 2-etylhexen-2-olu.

### ВЛИЯНИЕ ЦИНКА И ЕГО СОЛЕЙ НА ОКСОСИНТЕЗ

В. Махо

Исследовательский институт петрохимии, Новаки

Прерывными опытами оксонации пропилена при 150°C при применении 0,2 % вес. кобальта в виде стеарата двухвалентного кобальта или дикообальтоктокарбонилла при различном содержании цинка во виде стеарата или металлического порошка было определено ретардационное и при применении стеарата цинка также ингибиционное действие оксосинтеза. При общем реакционном времени 2—5 часов от весового соотношения  $Zn : Co = 0,2$  начинает проявляться понижение конверсии пропилена на оксопродукт. При весовом соотношении  $Zn : Co = 0,5$  в течении указанного времени подвергнется оксонации 90 %, при  $Zn : Co = 1$  приблизительно 73 % и при 3 только 9 % пропилен. Цинк соединяется с каталитически активными карбонилами кобальта за возникновения неактивных смешанных карбониллов. С повышающейся температурой ретардационное действие цинка падает. Изохронными опытами наблюдалось за влиянием весового соотношения  $Zn : Co$  на превращение и особенно на состав оксопродукта. С повышением этого соотношения падает конверсия пропилен, в оксопродукте соотношение *n*-бутиральдегид : изобутиральдегид и повышается содержание 2-этил-4-метилпентенала и особенно 2-этилгексен-2-ала.

## EINFLUSS DES ZINKS UND DESSEN SALZE AUF DIE OXOSYNTHESE

V. Macho

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky

Durch diskontinuierliche Versuche der Oxierung des Propylens bei 150 °C unter Verwendung von 0,2 Gew.-% Kobalt in Form von Kobalt(II)-stearat oder als Dikobalt-octocarbonyl, mit einem verschiedenen Gehalt an Zink in Form des Stearats oder als Metallpulver wurde eine retardierende, und bei Benutzung von Zinkstearat auch eine inhibierende Wirkung auf die Oxosynthese festgestellt. Bei einer Gesamtreaktionsdauer von 2 bis 5 Std. beginnt von dem Gewichtsverhältnis von Zn : Co = 0,2 an eine Abnahme der Konversion des Propylens zum Oxoprodukt zum Ausdruck zu kommen. Bei einem Gewichtsverhältnis von Zn : Co = 0,5 oxieren während des angeführten Zeitraums 90 %, bei Zn : Co = 1 etwa 73 %, und bei 3 nur 9 % des Propylens. Zink bindet die katalytisch aktiven Carbonyle des Kobalts unter Bildung nichtaktiver Mischcarbonyle. Mit steigender Temperatur sinkt die retardierende Wirkung des Zinks. Mittels isochroner Versuche wurde der Einfluss des Gewichtsverhältnisses von Zn : Co auf die Konversion, und namentlich auf die Zusammensetzung des Oxoproduktes untersucht. Mit dem Ansteigen dieses Verhältnisses nimmt die Konversion des Propylens und im Oxoprodukt das Verhältnis von *n*-Butyraldehyd : Isobutyraldehyd ab, und wächst der Gehalt an 2-Äthyl-4-methylpentenal, und namentlich an 2-Äthylhexen-2-al zu.

## LITERATÚRA

1. Belozerskij N. A., *Karbonily metallov*. Metallurgizdat, Moskva 1958, 158; cit. Hieber W., Teller U., *Z. anorg. Chem.* **249**, 43 (1942); Hieber W., Behrens H., Teller U., *Z. anorg. Chem.* **249**, 26 (1942); Schulten H., *Diss. München*, 1937.
2. Bailar J. C., *The Chemistry of the Coordination Compounds*. Reinhold, New York 1956. Ruský preklad: *Chimija koordinacionnych sojedinenij*, 345. Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskva 1960.
3. Mason R. B., U. S. pat. 2 811 567 (1957).
4. Mertzweiler J. K., Watts R. N., Franc. pat. 1 261 231 (1961); DAS 1 114 469 (1961).
5. Brit. pat. 867 799 (1961).
6. Moulin M. M., Bull. Ass. Franc. Techn. Petrol., No 149, 672 (1961).
7. Jaros S. E., Roming Ch., Jr., Franc. pat. 1 275 890 (1960).
8. Anon., *Chem. Eng.* **68**, No 25, 70 (1961).
9. Mertzweiler J. K., Gull N. L., McCracken E. A., U. S. pat. 2 820 067 (1958).
10. Macho V., *Chem. zvesti* **16**, 73 (1962).
11. Šingliar M., Brida J., Bobák A., *Chem. průmysl* **10**, 530 (1960).
12. Bor G., Markó L., *Spectrochim. Acta* **15**, 747 (1959).
13. Mistrík J. E., Čs. pat. 101 307 (1961).

Do redakcie došlo 29. 1. 1963

*Adresa autora:**Inž. Vendelín Macho, C. Sc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.*