

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (31) VIII

NR 5

MAJ 1952

T R E Ś Ć :

	str.		str.
Chemia — Prezydentowi Bolesławowi Bierutowi	213	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
F. Wajngot — Pierwsza Teoretyczna Konferencja Chemików	216	J. Ciborowski i J. Roszak — O suszeniu gazów metodą fluidyzacji	244
St. Bretsznajder — Niektóre problemy przemy- słowych procesów katalitycznych	219	I. Chmielewska i D. Ciecierska — Witaminy i antywitaminy K	253
T. Hobler — Metoda sumowania oporów przeni- kania masy w dwu fazach przy dyfuzji jedne- go składnika w obecności składników obo- jętnych	225	A. Pilc i S. Domanusowa — Badania nad otrzy- maniem melaminy	256
M. Janczewski i J. Suszko — Z badań nad otrzy- maniem kwasu naftaleno 1,4 dwusulfonowego i 1,4 dwusulfonowego	234	DZIAŁ WYMIANY DOŚWIADCZEŃ	
W. Hermanowicz i C. Sikorowska — Oznaczanie cynku w wodzie metodą chromatografii na bibule	238	W. Kubica — O gospodarce wodnej w zakła- dach przemysłu gumowego	262
W. Bobrownicki — Produkcja kwasu siarkowego z gipsu według Müller Kühne	241	F. Waclawczyk — O zastosowaniu stali i żelaza przy produkcji kwasu siarkowego	266
		ZE SWIATA	267
		KRONIKA	271

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

Wewnątrz numeru załącznik (broszura o metodzie inż. Kowalowa).
Druk ukończono 15.VI.52 r.



Химия — Президенту Болеславу Беруту . . .	Стр. 213
Ф. Вайнгот — Первая Теоретическая Конференция Химиков	216
Ст. Бретшнайдер — Некоторые проблемы промышленных каталитических процессов . . .	219
Т. Гоблер — Метод суммирования сопротивлений проникания массы в двух фазах при диффузии одного компонента в присутствии инертных компонентов	225
М. Янчевский и Г. Сушко — Исследования получения нафтадена 1,4 дисульфоновой и 1,4 дисульфоновой кислот	234
В. Германович и Ц. Сикоровская — Определение цинка в воде методом бумажной хроматографии	238
В. Бобровницкий — Продукция серной кислоты из гипса методом Мюллер-Кинэ . . .	241

БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Я. Циборовский и Г. Рошак — Сушение газов в кипящем слое	244
И. Хмелевская и Д. Цецерская — Витамины и антивитамины К	253
А. Пильц и С. Доманус — Исследования получения меламина	256

ОБМЕН ОПЫТОМ

Вл. Кубица — Водное хозяйство в резиновых промышленных предприятиях	262
Ф. Вацлавчик — Применение стали и железа в продукции серной кислоты	266
ЗА РУБЕЖОМ	267
ХРОНИКА	271

The Chemistry to Boleslaw Bierut, the President of the Polish Popular Republic . . .	213
The First Theoretical Conference of Chemists — by F. Wajngot	216
Some Industrial Problems of Catalytic Processes — by St. Bretsznajder	219
A Method of Adding Mass Transfer Resistances in Two Phases in Case of Diffusion of One of the Components in Presence of Inert Substances — by T. Hobler	225
On Preparation of Naphthalene-1,4-Disulphonic and 1,4-Disulphinic Acids — by M. Janczewski and J. Suszko	234
Determination of Zink in Water by Paper Chromatography — by W. Hermanowicz and C. Sikorowska	238
Production of Sulphuric Acid from Gypsum by the Method of Müller-Kühne — by W. Bobrownicki	241

BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY

Drying of Gases by Fluidization — by J. Ciborowski and J. Roszak	244
Vitamins and Antivitamins K (part V) — by I. Chmielewska and D. Ciecierska . . .	253
On Preparation of Melamine — by A. Pilc and S. Domanusowa	256

EXCHANGE OF EXPERIENCES

Water Economy in Rubber Industry — by W. Kubica	262
Application of Steel and Iron by the Production of Sulphuric Acid — by F. Wacławczyk . .	266
FROM THE WORLD	267
CHRONICLE	271

Prenumerata roczna 108— zł, 1/2 roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmazyński Aleksander, inż. Olaszek Adam, inż. Głowacka Maria.

Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemyslowej — redaguje Komitet Wydawniczy G. I. Ch. P.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Mysia 3, tel. 8.58.02. Redaktor inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10. Konto w PKO „Ruch“ Nr I-19385/110.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Podpisano do druku 16.VI.52 r. Druk ukończono 23.VI.52 r. Obj. 3 3/4 ark. Nakład 2800 + 50 egz. P. dr. sat V kl. A1.60 g. Zam. 792 3-B- 19195 Zakł. Graf. RSW „Prasa“, W-wa, Smolna 10.

KONWERSATORIUM ANALIZY SPEKTRALNEJ

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego (Gmach Chemii U. W. ul. Pasteura 1) w II semestrze br. akademickiego czynne będzie konwersatorium analizy spektralnej, na którym omawiane będą przede wszystkim podstawowe zagadnienia związane z emisyjną analizą spektralną.

Przewidziane są następujące zebrania z referatami:

- 1) 26.2.52 a) Mgr Świętosławska-Ścisłowska. Nowe kierunki rozwoju emisyjnej analizy spektralnej.
b) Dyskusja.
- 2) 11.3.52. B. Kontnik. Zagadnienie kalibrowania płyt fotograficznych: podstawy teoretyczne.
- 3) 25.3.52 a) M. Racińska. Zagadnienie kalibrowania płyt fotograficznych: zastosowania praktyczne.
b) Mgr Świętosławska-Ścisłowska. Nowa metoda precyzyjnej spektrofotometrii i kolorymetrii analitycznej.
- 4) 8.4.52 Mgr A. Tramer. Analiza spektralna roztworów za pomocą wyładowań na elektrodzie Wehnelta.
- 5) 22.4.52 a) S. Skalska. Analiza spektralna ziem rzadkich.
b) H. Skrzek. Fotometria lamp fluorescencyjnych.
- 6) 6.5.52 Mgr K. Morkowska. Metoda warstwy katodowej w analizie spektralnej.
- 7) 20.5.52 A. Hulanicki. Zagadnienia wzorców w emisyjnej analizie spektralnej.
- 8) 3.6.52 Mgr D. Ciecierska. Widma absorpcyjne cząsteczek organicznych w nadfiolecie.

9) 17.6.52 Inż. Gałązka. Nowa metoda spektralnej emisyjnej analizy ilościowej.

Zebrania odbywać się będą w Sali 141 (parter) o godz. 16-ej we wtorki.

KONWERSATORIUM POLAROGRAFICZNE

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego (Gmach Chemii U.W. ul. Pasteura 1) w II semestrze b. roku akademickiego czynne będzie konwersatorium polarograficzne, na którym będą omawiane podstawowe zagadnienia polarografii.

Przewidziane są następujące referaty:

- 1) 27.2.52. Mgr J. Chodkowski. Nowsze prace, dotyczące odtwarzalności prądów granicznych w polarografii.
- 2) 12.3.52. Mgr Z. R. Grabowski. Wpływ składu elektrolitu podstawowego na przebieg krzywej polarograficznej.
- 3) 26.3.52. Mgr S. Siekierski. Różnicowe metody w polarograficznej analizie ilościowej.
- 4) 9.4.52. Z. Przybyłowicz. Zastosowania potencjostatu w polarografii analitycznej.
- 5) 23.4.52. Mgr E. Weroński. Wpływ związków organicznych na przebieg elektrolizy na kropłowej rtęciowej elektrodzie.
- 6) 7.5.52. Mgr D. Szymańska. Nowsze osiągnięcia polarometrycznej (amperometrycznej) metody miareczkowania.
- 7) 21.5.52. Mgr J. Chodkowski. Kinetyczne prądy w polarografii.
- 8) 4.6.52. Mgr B. Behr. Zastosowanie oscylografu katodowego w polarografii.
- 9) 18.6.52. Prof. Dr W. Kemula. Postępy w dziedzinie aparatury polarograficznej.

Zebrania odbywać się będą w Sali 141 (parter) Zakładu Chemii Nieorganicznej o godz. 18-ej w środy.

W dniach 17, 18 i 19 maja br. odbędzie się konferencja chemików z udziałem naukowców i przedstawicieli przemysłu pt. „Surowce mineralne Polski“ z następującym programem:

Odczyty wstępne

Prof. SMULIKOWSKI: „Geochemiczne rozmieszczenie krajowych surowców“.

Prof. BOLEWSKI: „Perspektywy wykorzystania surowców mineralnych“.

Sekcja Potasu

Mgr. GRZYMEK: „Wykorzystanie pyłów cementowych jako źródła potasu“.

Prof. TOKARSKI: „Możliwości wykorzystania tufów“.

Inż. SIKORA: „Przeróbka chemiczna krajowych soli potasowych“.

Sekcja Fosforu

Dr MORAWIECKI: „Krajowe złoża fosforytów“.

Prof. BOBROWICKI: „Obecny stan i możliwości przeróbki krajowych fosforytów“.

Inż. BŁASIAK: „Przeróbka fosforytów na termofosfaty“.

Sekcja Siarki

Mgr AKERMAN: „Otrzymywanie kwasu siarkowego i produktów pobocznych na podstawie siarczanów“.

Prof. WEYCHERT: „Źródła siarki w Polsce“.

Prof. BRETSZNAJDER: „Wykorzystanie gazów siarkonośnych w przemyśle“.

Inż. NIELUBOWICZ: „Krajowe złoża gipsu i anhydrytu“.

Prof. CIBOROWSKI: „O wypalaniu siarczków metodą fluidyzacji“.

INFORMACJE

w sprawie rozprowadzenia „Prac Instytutów Naukowo - Badawczych“, wydawanych przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne

W obrocie księgarskim „Domu Książki“ znajdują się „Prace“ następujących instytutów:

Centralnego Instytutu Ochrony Pracy
Głównego Instytutu Górnictwa
Głównego Instytutu Lotnictwa
Głównego Instytutu Pracy
Głównego Urzędu Miar
Instytutu Architektury i Urbanistyki
Instytutu Budownictwa Mieszkaniowego
Instytutu Celulozowo - Papierniczego
Instytutów Chemii Przemysłowej
Instytutu Elektrotechniki
Instytutów Mechanicznych

Instytutu Metalurgii
Instytutu Naftowego
Instytutu Odlewnictwa
Instytutu Organizacji Mechanizacji
Budownictwa
Instytutu Przemysłu Rolnego
i Spożywczego
Instytutu Przemysłu Skórzanego
Instytutu Techniki Budowlanej
Instytutu Torfowego
Instytutu Włókiennictwa
Przemysłowego Instytutu Telekomunikacji

W celu zapewnienia zainteresowanym systematycznej dostawy kolejnych zeszytów „Prac Instytutów Naukowo - Badawczych“, Księgarnia Techniczna „Domu Książki“ w Warszawie, ul. Bracka 20 wprowadza z dniem 1 kwietnia 1952 r. system abonamentowy dostawy (sprzedaż wiązana) w/w wydawnictw. Zakłady pracy, instytucje i osoby prywatne, które pragną otrzymywać „Prace INB“ powinny przesłać zamówienie na dostawę tych wydawnictw do w/w księgarni „Domu Książki“.

W zamówieniu należy podać:

- dokładny adres zamawiającego,
- pełną nazwę instytutów, których „Prace“ mają być dostarczone,
- ilość egzemplarzy zamawianych „Prac“ oddzielnie dla każdego instytutu.

Przesłane zamówienie zobowiązuje do odbioru i opłacania wszystkich zeszytów wychodzących w ramach planu wydawniczego danego instytutu na rok 1952.

Na podstawie zamówień w/w księgarnia „Domu Książki“ będzie wysyłać zamawiającemu kolejne zeszyty „Prac INB“ z roku 1952.

Przesyłka następuje w miarę ukazywania się poszczególnych zeszytów — **za zaliczeniem pocztowym z doliczeniem kosztów przesyłki.**

Księgarnia będzie dostarczać również na zamówienie poszczególne zeszyty „Prac INB“ z roku 1951 w miarę posiadania ich na składzie.

Niezależnie od rozprowadzania „Prac INB“ systemem abonamentowym, są one do nabycia w wolnej sprzedaży w następujących księgarniach „Domu Książki“:

Gdańsk-Wrzeszcz ul. Grunwaldzka 8,
Gliwice ul. Zwycięstwa 31,
Katowice ul. Młyńska 2,
Kraków Rynek 36,
Łódź ul. Piotrkowska 45,
Poznań ul. Paderewskiego 6,

Rzeszów ul. 3 Maja 2,
Szczecin ul. Sikorskiego 7,
Warszawa ul. Bracka 20,
Warszawa ul. Poznańska 12,
Warszawa ul. Wilcza 27,
Wrocław Rynek 14.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROK (31) VIII

MAJ 1952

Nr 5

Chemia – Prezydentowi Bolesławowi Bierutowi

W okresie przebudowy naszej rzeczywistości postać Prezydenta Bieruta skupia w okół siebie wszystkie żywotne siły narodu, wszystkich patriotów i uczciwych Polaków: partyjnych i bezpartyjnych, robotników, inteligencję i w ogóle ludzi pracy.

Olbrzymi jest udział Prezydenta Bieruta we wszystkich wielkich dokonaniach Polski Ludowej.

Sposób, w jaki szerokie masy pracujące postanowiły uczcić sześćdziesięciolecie Jego urodzin, świadczy o ścisłej więzi, która łączy Prezydenta z narodem. Wiąż ta wynika z faktu, iż On właśnie od pierwszej chwili montowania nowego ustroju stanął na czele jako organizator i przewodniczący Krajowej Rady Narodowej, która ugruntowała fundamenty nowego Ludowego Państwa Polskiego.

Plan 6-letni wytycza drogi przekształcenia Polski w kraj nowoczesny, przemysłowy i kulturalny, wytycza drogę wiodącą do socjalizmu, a Bolesław Bierut, który jako Prezydent Rzeczypospolitej brał decydujący udział w opracowywaniu tego Planu, stoi dziś na czele walki o jego wykonanie.

Dlatego też najwyższym hołdem jaki złożyć Mu można w związku z przypadającą w roku bieżącym jego rocznicą, jest przyczynienie się do przyspieszenia wykonania Narodowego Planu Gospodarczego.

Zwłaszcza, że rok 1952 jest etapem szczególnej wagi w procesie realizacji Planu, masowe zobowiązania, które płyną wielką falą od ludzi pracy, mają specjalną wymowę. Ujawniona w związku z uczczeniem tego uroczystego dnia miłość ludzi pracy do naszego Prezydenta, jako do człowieka, który przekształca i przetwarza systematycznie i konsekwentnie naszą rzeczywistość, który prowadzi naród ku lepszej przyszłości i jest z nim ściśle związany, znalazła swe potężne echo również i na terenie całego przemysłu chemicznego. Nie ma bowiem zakładu, nie ma warsztatu, placówki naukowej, którego pracownicy niezależnie od wieku i wykształcenia nie zgłosiliby swego udziału w tym ogólnym spontanicznym ruchu, mającym na celu podniesienie dobrobytu kraju, a tym samym utrwalenie pokoju i tworzącym nowe nieznanie naszej rzeczywistości dzieła ku uczczeniu 60-le-

cia urodzin Prezydenta Bolesława Bieruta i Międzynarodowego Święta 1 Maja.

Nie słowem ale czynem dokumentuje naród swoje przywiązanie do Prezydenta i składa Mu życzenia. Każda cegielka dołożona do budowy i wzmożenia potencjału gospodarczego naszego kraju jest ogniwem przy utrwalaniu wielkiego gmachu pokoju.

W przemyśle chemicznym jako pierwsze PZA Chorzów i Zakłady Sodowe w Inowrocławiu podjęły zobowiązania na wezwanie rzuczone przez Załogę Państwowej Fabryki Wagonów we Wrocławiu.

Wkrótce wszystkie placówki i zakłady pracy przemysłu chemicznego od najmniejszego do największego zostały objęte falą zobowiązań.

Zobowiązania podejmowane były przez poszczególnych pracowników, zespoły, grupy, całe oddziały.

Dotyczą one: ponadplanowej produkcji, obniżki kosztów własnych poprzez obniżkę kosztów robocizny, wzrostu wydajności pracy, większego przekroczenia obowiązujących norm pracy, oszczędności surowców, materiałów pomocniczych, energii, paliwa, a także: skrócenia czasu trwania remontów, przyspieszenia terminów wykonania niektórych inwestycji, uporządkowania terenów, miejsc pracy itp.

Specjalną kategorię zobowiązań stanowią zobowiązania Instytutów Badawczych, których pracownicy wiążąc naukę z praktyką i korzystając w jak najszerszym zakresie z doświadczeń przodującej chemii radzieckiej postanowili nie szczędzić sił i energii dla skrócenia terminów prac w zakresie uruchomienia nowych produkcji, modernizacji stosowanych dotychczas metod i urządzeń, właściwego wykorzystania surowców krajowych oraz bezużytecznych dotychczas produktów odpadkowych.

Wśród podejmujących zobowiązania nie brak nawet instytucji handlowych podległych MPChem. Centralny Zarząd Zbytu zobowiązał się do podniesienia sumy obrotu na szczeblu hurtu w planach operatywnych na II i III kwartał 1952 r. na łączną sumę zł 50.000.000.—

Należy podkreślić, że tam nawet, gdzie na ogólnych zebraniach podejmowane były zobowiązania całych oddziałów, rozpracowywano je następnie na poszczególne stanowiska robocze.

Poszczególni pracownicy i zespoły robocze podejmowały zobowiązania zabezpieczające wykonanie globalnych zobowiązań całego oddziału.

W każdym zakładzie pracy specjalne komisje systematycznie co kilka dni kontrolowały przebieg realizacji zobowiązań i w razie potrzeby organizowały pomoc umożliwiającą ich wykonanie.

Realizacja podjętych zobowiązań przyczyniła się w niektórych zakładach do wykonania a nawet przekroczenia planów produkcyjnych w marcu br., nawet tam, gdzie wypadły niespodziewane awarie aparatów czy urządzeń.

Przykładem tego mogą być Zakłady Sodowe w Inowrocławiu, gdzie dzięki mobilizacji załogi plan produkcji sodu surowego za marzec został wykonany w 100,3%.

Nadesłane dotychczas meldunki z jednostek bezpośrednio podległych MPChem wykazują, że tylko w 68 zakładach pracy podjęto zobowiązania produkcyjne na ogólną sumę zł 16.970.000, oszczędnościowe — na zł 18.570.000.

W Przemysle Nieorganicznym, który zgłosił ogółem zobowiązań produkcyjnych na sumę zł 950700.—, a oszczędnościowych — na zł 539 250.—, zobowiązania podjęły:

Zakłady Sodowe w Inowrocławiu — zobowiązań produkcyjnych na ogólną sumę zł 259.556.—, a oszczędnościowych — na zł 363.148.—. Z indywidualnych na specjalną uwagę zasługuje zobowiązanie ob. Mariańskiego Tadeusza, który podjął się sporządzić dokumentację techniczną dla instalacji rozpuszczania sodu i wapna.

Zakłady Sodowe — Kraków — zobowiązań podjęto na łączną sumę zł 197.156, w czym wartość zobowiązań produkcyjnych wynosi zł 158.369.—.

Gliwicka Fabryka Sadzy aktywnej — podjęła zobowiązań na ogólną sumę zł 74.042.—.

Centralny Zarząd Przemysłu Syntezy Chemicznej (wg meldunków z 7 zakładów). Ogółem podjęto 651 zobowiązań. Wartość zobowiązań dotyczących ponadplanowej produkcji wynosi zł 4.173.039.—, wartość zobowiązań oszczędnościowych wynosi złotych 3.568.403.—.

Zakłady im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie zobowiązały się od 7.III. do 3.V.1952 roku zaoszczędzić zł 712.858.—, podnosząc jednocześnie wydajność pracy. Do dnia 31 marca br. zobowiązanie zostało zrealizowane w 100%.

Zakłady Elektrod Węglowych w Raciborzu zobowiązały się zaoszczędzić zł 316.965.—. Wpłynęło to również na podniesienie wydajności pracy.

Zakłady Przemysłu Azotowego w Chorzowie. Wartość zobowiązań wyraża się sumą zł 2.080.000.—. Zobowiązania wpłynęły na stopniowe zwiększenie wydajności produkcji karbidu o 4%.

Zakłady Chemiczne Oświęcim. Podjęły ogółem 98 zobowiązań zespołowych oraz

114 indywidualnych o ogólnej wartości zł 571.479.—.

Zakłady Przemysłu Azotowego Kędzierzyn. 1584 pracowników podjęło zobowiązania o łącznej wartości zł 193.016, których poważna część posiada charakter inwestycyjno-remontowy.

Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego i nawozów Fosforowych. Jak wynika z meldunków otrzymanych z zakładów wartość podjętych zobowiązań dotyczących ponadplanowej produkcji wynosi zł 2.617.836.— oszczędnościowych zaś zł 335.836.—. Należy tu wymienić ważniejsze zakłady:

Fabryka superfosforu. Zobowiązania objęły wykonanie ponad plan 600 ton superfosfatu wartości zł 174.000.—.

Fabryka supertomasyny Bonarka zobowiązała się wykonać ponad plan 1064 ton supertomasyny wartości zł 415.000.—.

Fabryka nawozów fosforowych. Spośród innych wyróżnia się zobowiązanie zmniejszenie ilości siarki w wypadkach o 0,2%. Zobowiązania podjęte do dnia 7.IV. zostały już zrealizowane.

Poznańskie Zakłady Nawozów Fosforowych podjęły zobowiązanie długofalowe wykonania rocznego planu kwasu siarkowego do 30 listopada br.,

PRZEMYSŁ BARWNIKÓW I PÓLPRODUKTÓW

W Zakładzie Przemysłu Barwników w „Borucie” podjęto zobowiązania na łączną sumę zł 2.208.479.—.

W Zakładach Przemysłu Barwników w „Borucie” podjęto zobowiązania na sumę zł 1.818.665.—.

Zakłady Przemysłu Barwników w Woli Krzysztoporskiej podjęły zobowiązania na ogólną sumę zł 532.242.—.

PRZEMYSŁ WŁÓKIEN SZTUCZNYCH

Globalna wartość podjętych zobowiązań w 5 zakładach wynosi zł 7.222.808, z czego na zobowiązania produkcyjne przypada zł 4.053.160.—.

W Tomaszowskich Zakładach Włókien Sztucznych podjęto 380 zobowiązań na ogólną sumę: produkcyjne zł 1.212.518.—, oszczędnościowe zł 1.102.235.—.

W Chodakowskich Zakładach Włókien Sztucznych podjęto 198 zobowiązań na sumę: zł 358.950.— produkcyjne, zł 23.158.— oszczędnościowe.

W Wrocławskich Zakładach Włókien Sztucznych. Wartość produkcyjnych zobowiązań wynosi zł 827.657.—, a oszczędnościowych — zł 360.721.—.

W Gorzowskich Zakładach Włókien Sztucznych zobowiązano się wykonać ponadplanową produkcję wartości zł 2.621.816.—.



Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych podjęły się wykonać ponad plan produkcję wartości zł 554.035.— oraz zaoszczędzić zł 148.651.—

PRZEMYSŁ GUMOWY

Wartość globalna podjętych zobowiązań wynosi zł 7.128.992.— Na wyróżnienie zasługują zobowiązania Poznańskich Zakładów Przemysłu Gumowego sięgające sumy zł 5.519.747.—

PRZEMYSŁ PAPIERNICZY

W Bydgoskich Zakładach Przemysłu Papierniczego podjęto zobowiązań ogólną sumę zł 218.000.—

W Kaletńskich Zakładach Celulozy i Papieru podjęto zobowiązania na łączną sumę zł 2.000.074.— z czego na zobowiązania produkcyjne przypada zł 1.907.176.—

W Fabryce papieru w Raszycach zobowiązania dotyczące ponadplanowej produkcji wynoszą zł 145.700.—, ponadto zobowiązano się zmniejszyć ilość braków o 1%.

Czułowskie Zakłady Papiernicze podjęły zobowiązania o wartości zł 25.000.—

Załoga Fabryki Papieru w Oławie zobowiązała się przyspieszyć o 15 dni termin uruchomienia montowanego w ramach inwestycji gniotownika, aby w ten sposób wykonać półroczny plan produkcji na 16 dni przed terminem.

PRZEMYSŁ FARB I LAKIERÓW

W 10 podległych zakładach pracy podjęto zobowiązanie produkcyjne wartości zł 882.442.— oraz oszczędnościowe — wartości zł 202.949.—

PRZEMYSŁ GAZÓW TECHNICZNYCH

W 9 zakładach podjęto zobowiązania produkcyjne wartości zł 326.572.— oraz oszczędnościowe wartości zł 84.814.—

PRZEMYSŁ BUDOWY ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

Wartość zobowiązań produkcyjnych wszystkich podległych CZ zakładów wynosi zł 433.816, a oszczędnościowych zł 909.933.—

W Bierawskich Zakładach Budowy Aparatury zobowiązano się przekroczyć wykonanie planów miesięcznych o 2% i dać w ten sposób ponadplanową produkcję wartości zł 32.700.—

Gliwickie Zakłady Budowy Urządzeń Chemicznych podjęły zobowiązania wartości zł 180.116.—

Przedsiębiorstwo Robót Montażowych Przemysłu Chemicznego, zobowiązało się zaoszczędzić zł 643.095.—

ZOBOWIĄZANIA INSTYTUTÓW I LABORATORIÓW BADAWCZYCH

Instytut Chemii Ogólnej, Tworzyw Sztucznych, Barwników i Półfabrykatów oraz Farmaceutyczny.

Podjęto 74 zobowiązania z czego 39 długofalowych i 35 krótkofalowych. W zobowiązaniach bierze udział 214 pracowników, z czego 34 pracowników indywidualnie, 180 — zespołowo. Realizacja podjętych zobowiązań przyniesie około zł 2.000.000 oszczędności. Z ważniejszych zobowiązań należy wymienić:

Zobowiązania Instytutu Chemii Ogólnej.

1. Podniesienie zdolności produkcyjnej instalacji bezwodnika kwasu octowego w jednym z zakładów chemicznych do końca br. o 100% wspólnie z załogą zakładu.

2. Opracowanie ponadplanowe do 12.IV. br. nowego kontaktu dla zakładów chemicznych w Gorzowie.

3. Opracowanie do dn. 15 maja br. tj. o 15 dni przed terminem nowego katalizatora dla syntezy.

4. Przeprowadzenie do dnia 17 marca pierwszych półtechnicznych prób prażenia rud ubogich w siarkę, w celu otrzymania gazów bogatych w dwutlenek siarki do produkcji kwasu siarkowego.

Zobowiązania Instytutu Farmaceutycznego

1. Do dnia 1.IV. br. uruchomienie ponadplanowe w skali półtechnicznej produkcji N-etylopiperydyny, ważnego surowca dla produkcji penicyliny krystalicznej.

2. Opracowanie w skali wielkolaboratoryjnej do I.V. br. syntezy kofeiny — dotychczas importowanej.

Zobowiązanie Instytutu Tworzyw Sztucznych

1. Opracowanie o miesiąc wcześniej metody produkcji tłoczyw dwucyanodwuamidowych, co pozwoli na częściowe zastąpienie deficytowych tłoczyw fenolowych i mocznikowych.

2. Opracowanie ponad plan metody otrzymywania i zastosowania lakieru antykorozyjnego dla przemysłu spożywczego.

Zobowiązania Instytutu Barwników i Półfabrykatów, Oddział w Warszawie

1. Opracowanie do 1.VII. ponadplanowe ulepszonej syntezy chlorku benzylu pozwalającej na zwiększenie wydajności produktu co najmniej o 50%.

2. Opracowanie ponad plan do 1.VI ulepszonej metody do poprawy jakości azotoksu.

Centralne Laboratorium Badawcze Przemysłu Gumowego

Z ważniejszych zobowiązań należy wymienić:

1. Opracowanie do dnia 1. VII. br. tj. na miesiąc przed terminem mieszanki próbnej do prac badawczych na temat „Zastosowanie nagrzewania pojemnościowego do wulkanizacji gumy porowatej“.

2. Przyspieszenie o 2 tygodnie terminu ukończenia pracy na temat: „Badania zastosowania specjalnie spreparowanego drewna jako napelnacza gumy i porównanie produktu z kaolinem i sadzą aktywną“.

3. Przeprowadzenie ponad plan badań nad skórgumą.

Centralne Laboratorium Badawcze

Zobowiązano się do dnia 31. XII. br. przeprowadzić prace badawcze w skali laboratoryjnej i półtechnicznej dla opracowania nowej meto-

dy produkcji supertomasyny przy znacznie mniejszym niż dotychczas zużyciu sody.

Wszystkie wymienione wyżej zobowiązania jakkolwiek nie odzwierciedlają kompletnie wszystkich zobowiązań w przemyśle chemicznym świadczą dostatecznie o świadomej woli i wysiłku ludzi budujących nowoczesny przemysł chemiczny wyzwolony z pod wpływu obcego kapitału, który hamował twórczą inicjatywę mas. Według danych dostarczonych do chwili obecnej przez SITPChem, 67 brygad inżyniersko-robotniczych zapoczątkowało nowy etap ścisłej współpracy inżyniera, technika z racjonalizatorem i nowatorem z szeregów robotniczych. Zjawisko to wiąże bezpośrednio naukowca, technika i robotnika z Planem 6-letnim i tworzy jedną rodzinę świadomych realizatorów naszych trudnych planów gospodarczych. Zespólna twórczość rodziny chemicznej potęguje obronność kraju daje swój wkład w dzieło międzynarodowej solidarności, która znajduje swój wyraz w Świecie 1 Maja.

I Teoretyczna Konferencja Chemików

Fr. Wajngot

„Jeżeli technika... zależy przeważnie od stanu nauki, to nauka zależna jest w daleko większym stopniu od stanu i potrzeb techniki. Jeśli w społeczeństwie ukazuje się pewna potrzeba techniczna, pomaga ona postępowi nauki więcej niż 10 uniwersytetów“. (Z listu Engelsa od Starkenburga)

W dniach 17—24. II br. w Bierutowicach odbyła się I Teoretyczna Konferencja Chemików zorganizowana przez Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego z inicjatywy Zrzeszenia Przyrodników Marksistów przy udziale Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Konferencja stanowiła dalszy ciąg prac Sekcji Chemicznej I Kongresu Nauki Polskiej i miała na celu:

1. Uzupełnienie luki jaką stanowiło nieuwzględnienie w dostatecznym stopniu rozważań teoretycznych w toku obrad kongresowych. Na I Kongresie Nauki sprecyzowano kontakt teorii z praktyką, troskę o to, aby z rozważań naukowych wyrastała praktyka, a równocześnie, aby doświadczenia produkcyjne na równi z eksperymentami badawczymi dostarczały materiału do uogólnień teoretycznych dla procesów technologicznych.

Z tego wynikałoby, że działalność produkcyjna nie jest tylko biernym konsumentem nauki, a jej współtwórcą i co za tym idzie praktyka jest sprawdzianem słuszności teorii. Skuteczne zastosowanie wniosków teoretycznych w praktyce odzwierciedla wiernie koncepcje naukowe i odwrotnie, niepowodzenia w zasto-

sowaniu praktycznym wskazują na konieczność skorygowania lub zrewidowania teorii.

2. Wykazanie szkodliwego i hamującego wpływu filozofii idealistycznej na koncepcje teoretyczne w chemii.

W obradach Konferencji brało udział 131 naukowców w tej liczbie znaczna część młodych pracowników nauki.

Referaty wygłoszone na Konferencji można podzielić na dwie grupy: pierwsze cztery — o charakterze światopoglądowym to referaty:

dr Mieczysława Szleyena p. t. „Znaczenie leninowskiej teorii poznania dla nauk przyrodniczych“, w którym została podkreślona rola filozofii materializmu dialektycznego, szkodliwy wpływ filozofii idealistycznej, która przenika do podręczników stosowanych na wyższych uczelniach u nas oraz hamuje prawidłowy rozwój prac badawczych, referaty prof. Szczepana Szczeniowskiego p. t. „Mechanika kwantowa“, Jerzego Suszki p. t. „Hipotezy wiązania chemicznego“ i Józefa Hurwica p. t. „Teoria rezonansu w świetle dyskusji w ZSRR“, w których również podkreślono znaczenie materializmu dialektycznego. Do drugiej grupy należały referaty:

Prof. Stanisława Bretsznajdera p. t. „Teoria procesów kontaktowych“, w którym sprecyzowano rolę i znaczenie prac badawczych nad katalizatorami i ich wpływ na unowocześnienie procesów technologicznych. Podkreślono również w omawianym referacie znaczenie twórczej inicjatywy oddolnej, która uzupełnia długoletnią żmudną pracę naukowca właściwą su-

gestją i przyspiesza prawidłowe rozwiązanie zagadnienia,

prof. Bogdana Kamińskiego p. t. „Związki powierzchniowo czynne“, w którym zostało omówione znaczenie metod flotacji dla wzbogacenia ubogich rud oraz inne zagadnienia,

mgra Grzymka p. t. „Powierzchnia rozwinięta produktów krystalicznych w procesach technologicznych“, w którym przeprowadzono analizę znaczenia struktury krystalicznej w procesach technologicznych uzasadniając rolę praktyków przy rozwiązywaniu tak trudnych zagadnień.

Cechą charakterystyczną Konferencji była niezwykle ożywiona dyskusja, która toczyła się w ciągu całego okresu obrad nad tymi dwiema grupami referatów.

Przewodnią myślą wszystkich referatów jak i wystąpień dyskutantów było uznanie przodującej roli chemii rosyjskiej (Mendelejew, Butlerow) i radzieckiej. W dyskusji zabierała głos połowa uczestników, młodzi również obok starszych przedstawicieli świata naukowego.

Szczególną uwagę zwrócono na teorię rezonansu, która została świadomie odrzucona przez polskich chemików, czego uzasadnieniem był bogaty materiał zademonstrowany na Konferencji przez profesorów: Szczeniowskiego, Achmatowicza, Gumińskiego, Hurwica, Kamińskiego, Trzebiatowską, Złotowskiego i in.

Konferencja podkreśliła również wielkie znaczenie chemii polskiej, konieczność zapoznania ogółu z postępowymi postaciami chemików polskich, uwzględnienie stopniowego rozwoju historii chemii jako szkoły myślenia naukowego, w której współdziałają ludzie różnych okresów związani wspólnym celem poznania rzeczywistości.

W toku dyskusji wyłoniła się konieczność uzupełnienia wiadomości chemików z dziedziny fizyki i matematyki.

Podkreślono również konieczność stworzenia uogólnień teoretycznych dla nagromadzonego materiału doświadczalnego.

W dyskusji przejawiały się elementy samokrytyki, które wynikały z dokładnej analizy błędów, a nie tylko ze słownych deklaracji.

Konferencja Chemików dała bogaty materiał, który może stać się źródłem koordynacji sił twórczych naukowców i potrzeb przemysłu chemicznego, gdyż to, co dotychczas w tej dziedzinie uczyniono, nie jest dostateczne, aby zmobilizować wszystkie elementy twórcze nauki i skierować je na właściwe tory. W dalszej pracy należy uwzględnić przy badaniach naukowych możliwie wszystkie powiązania wzajemne, zależności społeczne, gospodarcze i techniczne. Właściwy postęp techniczny jest

wtedy możliwy i realny, gdy jest wynikiem przemian społecznych, wówczas daje on wartości jakościowe w technice.

Mając to na względzie Departament Techniki Ministerstwa Przemysłu Chemicznego uczynił wielki krok naprzód w kierunku powiązania instytutów badawczych branżowych z potrzebami przemysłu. W tym krótkim okresie czasu można stwierdzić pewne rezultaty, a mianowicie:

a) zbliżenie naukowców do przemysłu, które wyraża się w b. konkretnych zobowiązaniach,

b) zlikwidowanie w praktyce przy opracowywaniu planu na r. 1952 mocno już związanych z zadaniami Planu 6-letniego działów postępu technicznego przy Centralnych Zarządach, których miejsce zajęły instytuty. Dzięki temu poziom jest wyższy a aparat bardziej sprawny i operatywny. Jest to dopiero początkowy etap wielkiej pracy, która nas czeka w procesie realizacji trudnych i doniosłych planów gospodarczych. To nas zobowiązuje do rozszerzenia zasięgu współpracy wszystkich ośrodków naukowych, czy to w systemie szkolnictwa wyższego, czy też na terenie klubów racjonalizatorskich lub innych. Musi to być wzajemny wysiłek zarówno ze strony resortu jak i naukowców i na tym odcinku mamy wiele trudności do pokonania.

Poziom dyskusji na Konferencji wykazał, że przy umiejętnym sprecyzowaniu zadań przemysłowych w stosunku do naukowców, przy obopólnym wysiłku porozumienie wzajemne da pożądane rezultaty.

Uczony jest przede wszystkim członkiem społeczeństwa i narodu i o tym mu nie wolno nigdy zapominać. Winien z tej racji wiązać się w swej pracy ze wszystkimi siłami twórczymi narodu. Jego twórcza współpraca z praktyką nie może pominąć takich racjonalizatorów jak np. inżynierowie, technicy i robotnicy:

Silber	Wrocławskie Zakł.			
Wincenty	Włók. Szt.	17-krotny	racj.	
Rosada	Stomil			
Antoni		11	„	„
Pasieka	Szczecińskie Zakł.			
Józef	Włók. Szt.	11	„	„
Sacuda M.	Wytwórnia Nr 2	8	„	„
Rządowski	Pomorskie Zakł.			
St.	Pap.	8	„	„
Torka	Fabryka im. Dąbrowskiego	7	„	„
Antoszewski	Wytwórnia Nr 1			
Stanisław		5	„	„
Sobczyk	Zakł. Chem.	4	„	„
Eugeniusz				

i wielu innych.

Sprzyja to przenikaniu osiągnięć naukowo-badawczych do ogólnej gospodarki narodowej, sprzyja przekazywaniu ich przemysłowi. Nauka związana z życiem i jego potrzebami może lepiej przewidzieć kierunek swoich dalekosiężnych prac badawczych. Technika jest owocem nauki, która ułatwia pracę, podnosi wydajność. Każda komórka naukowa od najniższej do najwyższej winna być związana bezpośrednio z praktyką i produkcją, winna ją uzupełniać, gdyż wspólny wysiłek da najlepsze rezultaty.

Im wyżej stoi postęp techniczny tym szersze jest pole działania. Z dniem każdym nauka powinna głębiej przenikać do procesów technologicznych uzyskując coraz większy wpływ na rozwój gospodarki narodowej. Zrealizowanie tego zadania da nam podstawę dla pokonania przeszkód na drodze wykonania planu przemysłu chemicznego.

Gwarancją realności tych zamierzeń jest potężna fala zobowiązań, która w związku z 60 rocznicą urodzin Prezydenta Bieruta i Świętem 1 Maja płynie od poszczególnych ludzi pracy i zespołów bez względu na stopień wykształcenia i charakter wykonywanej pracy (robotnik, naukowiec, student, urzędnik).

Wszystkie nasze posunięcia dążą do zjednoczenia sił narodu dla dalszego spotęgowania postępu technicznego, tym samym do wzmożenia potencjału gospodarczego i utrwalenia pokoju na świecie. Jednym z takich posunięć była odbyta Konferencja, która w rezultacie obrad:

1. nakreśliła właściwy kierunek pracy dydaktycznej i naukowej,

2. wykazała, że jedynie oparcie się w pracy naukowej o zasady materializmu dialektycznego zapewnia każdemu badaczowi owocność wysiłku i chroni przed ześlizgnięciem się na bezdroża idealizmu,

3. wykazała, że ważne dla nauki i praktyki wyniki można najwłaściwszą drogą osiągnąć przez zespołową pracę specjalistów z różnych dziedzin,

4. spowodowała podjęcie zobowiązań na podstawie nawiązania bezpośrednich kontaktów między naukowcami różnych ośrodków, które przyczynią się do dalszego rozwoju nauk chemicznych.

Do poważnych niedociągnięć Konferencji zaliczyć można:

1. niedostatecznie silne podkreślenie w przemówieniach dyskutantów trudności piętrzących się przed chemikami w procesie realizacji wielkiego Planu 6-letniego przemysłu chemicznego,

2. słaby udział Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

Odzwierciedleniem przebiegu obrad jest następująca rezolucja:

Art. 63 Projektu nowej Konstytucji daje wyraz trosce władz Polski Ludowej „o wszechstronny rozwój nauki opartej na dorobku przodującej myśli ludzkiej i postępowej myśli polskiej — nauki w służbie narodu“.

Wyrazem tej troski jest odbycie w dniach od 17—24 lutego 1952 r. w Karpaczu-Bierutowicach Ogólnopolskiej Konferencji Teoretycznej Chemików. Uczestnicy Konferencji w liczbie 131: profesorowie wyższych uczelni i młodzież naukowa reprezentujący wszystkie ośrodki naukowe na odcinku chemii stwierdzają:

1. Nie ma nauki oderwanej od światopoglądu filozoficznego. Jedynym światopoglądem warunkującym twórczy rozwój nauki jest materializm dialektyczny. Chroni on badacza przed fałszywymi koncepcjami i błędną interpretacją faktów. Materializm dialektyczny winien być orężem świadomości stosowanym przez chemików polskich w codziennej pracy naukowej i dydaktycznej.

2. Tzw. teoria rezonansu i teoria mezomerii w dziedzinie budowy związków organicznych stanowi błędną interpretację rachunku matematycznego i całkowite oderwanie od faktów ustalonych przez chemików. Wyrosła ona z fałszywej postawy światopoglądowej jej twórców. Teoria budowy związków organicznych powinna być elektronową interpretacją i rozwinięciem materialistycznej koncepcji podanej przed 90 laty przez Aleksandra Butlerowa.

3. Polska chemia musi nawiązać do szczytnych tradycji Jędrzeja Śniadeckiego, Karola Olszewskiego, Mariana Smoluchowskiego, Marii Skłodowskiej-Curie, Jakuba Natansona, Stanisława Kostaneckiego i innych wielkich chemików polskich.

4. Aby móc sprostać wielkim zadaniom, jakie chemikom polskim stawia Plan 6-letni i dać podstawy dalszym planom rozwoju gospodarczego Polski na odcinku chemii, konieczne jest stworzenie mocnych fundamentów teoretycznych polskiej chemii.

5. Ugruntowanie i rozbudowa podstaw teoretycznych w Polsce wymaga uzupełnienia w zakresie matematyki i fizyki teoretycznej programów studiów chemicznych na wyższych uczelniach na stopniu magisterskim, kandydackim i doktorskim.

6. Wskazane jest kreowanie katedr chemii teoretycznej lub fizykochemii. Pożądane jest uwzględnienie historii chemii w nauczaniu oraz rozwinięcie badań w tej dziedzinie przez utworzenie odpowiedniej katedry w jednym z ośrodków naukowych.

Niektóre problemy przemysłowych procesów katalitycznych

St. Bretsznajder

(Część referatu wygłoszonego na I Konferencji Chemii Teoretycznej w Bierutowicach w dniu 22. II. 1952 r.)

Omówiono pewne zależności między aktywnością katalityczną kontaktów, a sposobem ich przygotowania. Przedyskutowano wpływ niektórych czynników ubocznych (działanie katalityczne ścian aparatu, obecność małych ilości zanieczyszczeń) na przebieg technicznych procesów kontaktowych.

Рассмотрена зависимость каталитической активности контактов от способа их приготовления. Продекутировано влияние некоторых побочных факторов (каталитическое действие стенок аппарата, небольшое количество загрязнений) на ход контактных процессов в заводском масштабе.

Some relations between the activities of catalysts and the means of their preparation have been discussed. The influence of certain additional factors (catalytic reaction of the walls of the apparatus, the presence of small quantities of impurities) on the course of technological processes has been analysed.

Postępująca niezwykle szybko rozbudowa krajowego przemysłu chemicznego stawia przed nami zadanie opanowania nowych metod produkcyjnych.

Te nowoczesne sposoby pracy, to często, może nawet w przeważającej liczbie przypadków, metody katalityczne stosujące szeroko katalizatory celem przyspieszenia procesu lub jego skierowania w pożądanym kierunku. Szczególnie wielkie znaczenie zyskały dziś procesy kontaktowe, w których reakcja przebiegająca między gazowymi substratami zostaje przyspieszona dzięki obecności stałego katalizatora — kontaktu¹⁾.

Można wyliczyć setki ważnych technicznych procesów kontaktowych tego typu; w pierwszym rzędzie produkcje wielkiej syntezy, więc przemysł paliw syntetycznych, liczne procesy petrochemii, syntezy z gazu wodnego, syntezy monomerów tworzyw organicznych, przemysły przeróbki etylenu oraz acetyleny itp. w przeważającej części opierają się na reakcjach między gazami, przebiegających w obecności stałych kontaktów.

Ciekawym przykładem ilustrującym wielkie znaczenie omawianego typu procesów może być rozwiązanie problemu produkcji syntetycznego toluenu.

W okresie drugiej wojny światowej wzrosła bardzo znacznie produkcja materiału wybuchowego trójnitoluenu (trotylu), wskutek czego powstała potrzeba wytwarzania podstawowego surowca toluenu na drodze syntetycznej, powstały zatem fabryki wytwarzające syntetyczny toluen przy pomocy różnych metod.

Od połowy 1942 r. Niemcy produkowali toluen na podstawie reakcji między metanolem i benzenem; reakcja ta przebiega w fazie gazowej na kontakcie złożonym z pięciotlenku fosforu i tlenku cynku, w temperaturze 340—380° pod ciśnieniem 35 atm.²⁾.

Inna fabryka niemiecka stosowała jako surowiec do wytwarzania toluenu n-heptan je-

den ze składników syntyny-benzyny syntetycznej otrzymywanej metodą Fischera i Tropsha. Składnik ten wydzielony przez rektyfikację syntyny poddawano procesowi dehydrocyklizacji w obecności kontaktu złożonego z tlenków chromu i glinu w temperaturze 480—530°C. Toluen powstaje w tych warunkach dzięki odszczepieniu części atomów wodoru od sześciu atomów węgla i zamknięciu pierścienia.

Trzecia metoda wytwarzania toluenu wykorzystana przez strony prowadzące wojnę polegała na zastosowaniu zbadanej przez Mołdawskiego reakcji aromatyzacji benzyny³⁾ przebiegającej w temperaturze 460—560°C pod ciśnieniem 30—50 atm. na kontakcie złożonym z tlenku molibdenu osadzonego na tlenku glinu, jako nośniku. Również inne kontakty zawierające obok tlenku glinu tlenek chromu, a czasem nikiel znajdują zastosowanie do reakcji aromatyzacji polegających na odszczepieniu wodoru przez węglowodory naftenowe i na nie-selektywnej dehydrocyklizacji łańcuchów węglowodorów alifatycznych. Z otrzymanej mieszaniny węglowodorów przez selektywną ekstrakcję i rektyfikację wydzielano toluen.

Wrzeczcie jeszcze jedna metoda wytwarzania toluenu, zasługująca na wzmiankę, polega na reakcji demetylizacji ksylenu, który w mieszaninie z benzenem w temperaturze ok. 500°C w obecności kontaktu glinokrzemianowego typu montmorillonitu (analogicznego do kontaktów krakowania) daje toluen.

Jest wysoce znamienne, że powstały w czasie wojny problem syntezy toluenu został rozwiązany na czterech zupełnie różnych drogach, przy czym wszystkie cztery procesy należą do tej samej grupy gazowych reakcji kontaktowych; fakt ten obrazuje wielkie znaczenie tego typu reakcji dla nowoczesnych procesów przemysłowych.

Dziś technika nieustannie korzysta z kontaktów dobierając najodpowiedniejsze kataliza-

tory drogą mozolnych prób i empirycznych poszukiwań; mimo bowiem nagromadzenia olbrzymiego materiału doświadczalnego z dziedziny reakcji kontaktowych, wciąż jeszcze nie posiadamy metod, które na drodze teoretycznej pozwoliłyby nam dokonywać wyboru właściwych kontaktów. Jak dotąd, jedyną wskazówką w poszukiwaniach jest oparcie się na analogii i szukanie aktywnych katalizatorów wśród substancji przyspieszających reakcje podobne: takimi katalizatorami np. reakcji uwodorniania są pewne metale (platyna, nikiel, kobalt, żelazo, miedź) oraz niektóre siarczki (wolframu, molibdenu), reakcję odszczepienia wody przyspieszają tlenki (glinu, toru) oraz fosforany (sodu, cynku) itp. Jeśli jednak zważyć, że mamy z reguły do czynienia z mieszaninami kilku substancji, a o własnościach katalitycznych decyduje na równi ze składem substancji sposób jej przygotowania, pojmiemy, na jak wielkie trudności natrafia chemik pragnący dobrać możliwie najaktywniejszy kontakt dla danego procesu.

Trudności poznania mechanizmu procesów kontaktowych wpływają w znacznej mierze z naszej niedostatecznej znajomości budowy czynnej powierzchni faz stałych; dlatego prace teoretyczne z dziedzin adsorpcji, budowy kryształów, reakcji między fazami stałymi oraz reakcji dysocjacji termicznej ciał stałych posiadają doniosłe znaczenie dla poznania zjawisk kontaktowych.

Problemy wybrane, poruszone fragmentarycznie w niniejszym artykule, będą dotyczyły dwóch zagadnień o dużym praktycznym znaczeniu: zagadnienia sposobu przygotowania aktywnych kontaktów w procesie dysocjacji termicznej ciał stałych oraz zagadnienia ubocznych czynników zakłócających przebieg przemysłowych procesów kontaktowych.

W dążeniu do znalezienia zależności między aktywnością katalityczną kontaktów, a ich budową dawno już zwrócono uwagę na reaktywność fazy stałej, jako własność, którą można ściśle zdefiniować i mierzyć. Według określenia Hüttiga⁴⁾ miarą reaktywności fazy stałej jest różnica między wartościami energii swobodnej jednego mola substancji układu aktywnego i układu idealnie wykształconego pozostającego w stanie termodynamicznym równowagi. Zgodnie z tym określeniem układ o zwiększonej reaktywności będzie wykazywał w procesie dysocjacji termicznej wyższe prężności rozkładowe, niż układ idealny, co zostało stwierdzone doświadczalnie w pracach J. Zawadzkiego i autora referatu⁵⁾⁶⁾ nad powstawaniem faz aktywnych w reakcjach typu A (ciało stałe) $\rightleftharpoons$ B (ciało stałe) + C (gaz).

W omawianych pracach po raz pierwszy powiązano występowanie stanów aktywnych charakteryzujących się wysokimi wartościami prężności rozkładowych ze znanymi z dziedziny reakcji kontaktowych pojęciami miejsc aktywnych powierzchni i podano interpretację zjawiska.

Istnieje związek między reaktywnością fazy stałej kontaktu a jego aktywnością katalityczną. Tak np. Rienäcker⁷⁾ znalazł, że prężności rozkładowe kontaktów złożonych z tlenku miedziowego aktywowanego tlenkiem chromu i ich zdolność katalitycznego przyspieszania reakcji utleniania tlenku węgla zmieniają się zupełnie równolegle — najaktywniejszy kontakt utleniania posiada najwyższą krzywą prężności rozkładowych. Na podstawie prac J. Zawadzkiego i autora referatu (1. c) można dziś twierdzić, że głównym procesem prowadzącym do powstania aktywnej fazy stałego produktu w procesie dysocjacji termicznej (lub reakcji odwrotnej) jest zjawisko tworzenia się zarodków nowej fazy stałej związane z powstaniem bardzo rozdrobnionego produktu o wielkiej liczbie usterek w budowie sieci krystalicznej.

We wszystkich reakcjach z udziałem faz stałych i gazów zarodki nowej fazy tworzą się tym liczniej, im w większej odległości od położenia równowagi przebiega proces; pragnąc zatem otrzymać aktywne fazy stałe należy prowadzić proces w warunkach bardzo różniących się od warunków równowagi, np. reakcję dysocjacji termicznej należy prowadzić pod niskim ciśnieniem w wysokiej temperaturze, reakcję redukcji tlenków wodorem — stosując bardzo szybki przepływ gazu redukującego itd.

Przytoczone tu rozważania doprowadziły Rogińskiego⁸⁾ do sformułowania „teorii przesycenia“ określającej optymalne warunki tworzenia się aktywnych stałych katalizatorów.

Autor ten rozważał proces powstawania nowej fazy stałej w reakcji topochemicznej (np. redukcji lub dysocjacji), w której tworzenie się nowych zarodków dwu — i trójwymiarowych kryształu wymaga wkładu energii.

Szybkość powstawania nowej fazy stałego kontaktu, wielkość kryształów, liczba usterek w ich budowie, liczba obcych elementów w sieci krystalicznej kontaktu i inne czynniki decydujące o budowie aktywnej powierzchni stałej fazy katalizatora muszą zależeć od nadmiaru energii w procesie tworzenia się nowej fazy stałej. Wniosek ten stanowi istotę teorii przesycenia; za miarę nadwyżki energii procesu powstawania nowej fazy stałej można uważać oddalenie od stanu równowagi układu reagującego, wielkość nazwaną (przez analogię do procesu krystalizacji) przesyceniem układu.

Teoria przesycenia nie zajmuje się istotą zmian zachodzących na powierzchni kryształu i powodujących, że powierzchnia ta nabiera własności katalitycznych, lecz wychodząc z pojęć termodynamicznych ogólnie przypisuje aktywność katalityczną niektórym stanom powierzchni kryształów posiadających wyższą energię swobodną od kryształów idealnie wykształconych; wiąże ona proces powstawania takich faz stałych o wysokiej energii swobodnej, a więc dużej aktywności katalitycznej, z warunkami znacznego przesycenia układu reagującego. Teoria przesycenia znalazła po-

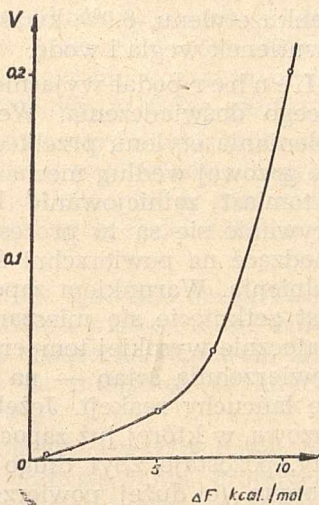
twierdzenie w pracach doświadczalnych Rogińskiego i jego szkoły⁹⁾. Badał on wspólnie z Cellińską i Kejer¹⁰⁾ aktywność kontaktu niklawego otrzymywanego przez dysocjację termiczną węgla niki w różnych warunkach oddalenia od równowagi i znalazł, że zdolność katalityczna kontaktu przyspieszenia reakcji utleniania wodoru oraz tlenku węgla zmienia się równolegle do stopnia przesycenia układu, w którym tworzył się kontakt. Przesycenie to obliczano ze wzoru $\Delta F = RT \ln (p/p_0)$ (p — ciśnienie, pod którym prowadzono reakcję rozkładu, p_0 — prężność równowagowa układu w temperaturze reakcji) i wyrażono w kaloriach.

Wyniki omawianych doświadczeń są przedstawione na wykresie 1.

Zastosowanie teorii przesycenia w doświadczeniach nad otrzymywaniem kontaktu niklowego do uwodornienia tłuszczów pozwoliło w krótkim czasie opracować metodę otrzymywania aktywnych katalizatorów z mrówczanu niklu¹¹⁾.

Omawiając wyniki tych badań W. H. Lohse wskazał na fakt, że zastosowanie teorii przesycenia pozwoliło szybko rozwiązać zagadnienie, które tłuszczowy przemysł amerykański rozwiązał dopiero po długoletnich doświadczeniach i empirycznych próbach⁹⁾.

Teoria przesycenia Rogińskiego stała się przedmiotem krytyki ze strony niektórych uczonych, jak Frosta i Dankowa. Badacze ci dyskutując teorię przesycenia zarzucili Rogińskiemu posługiwanie się termodynamicznymi pojęciami bez możliwości związania tych pojęć z konkretnym modelem, przedstawiającym zjawiska fizyczne zachodzące na powierzchni kontaktu. Należy zauważyć, że zarzut ten nie jest słuszny w świetle prac J. Zawadzkiego i autora referatu nad dysocjacją termiczną ciał stałych. Z prac tych wynika niewątpliwie, że proces powstawania powierzchni czynnej kontaktu wiąże się ściśle z powstawaniem zarodków trójwymiarowych nowej fazy stałej; nowym tego dowodem jest doskonałe podobieństwo krzywej Rogińskiego (wykr. 1) (zależności aktywności katalitycznej od stopnia przesycenia w procesie tworzenia się kontaktu), do opublikowanej przez nas jeszcze w r. 1933 krzywej zależności szybkości reakcji typu $A \text{ (c. st.)} \rightleftharpoons B \text{ (c. st.)} + C \text{ (gaz)}$ od przesycenia⁶⁾



Wykres 1

Podobieństwo to nie jest przypadkowe ani formalne, lecz wynika stąd, że istnieje ta sama znaczenie praktyczne, gdyż wskazuje ogólność powierzchni kontaktowej, jak na szybkość rozkładu topochemicznego — jest nią szybkość tworzenia się zarodków trójwymiarowych nowej fazy stałej.

W wyniku wspomnianej dyskusji Rogiński uzupełnił swą teorię, która niewątpliwie ma znaczenie praktyczne, gdyż wskazuje ogólne zasady wytwarzania aktywnych stałych katalizatorów.

Drugim zagadnieniem, które zasługuje na krótkie omówienie, jest wpływ niektórych niekontrolowanych czynników na przebieg przemysłowego procesu kontaktowego. Spośród wielu zjawisk, które można zaliczyć do tej grupy, ograniczę się tylko do omówienia zjawisk komplikujących reakcję kontaktową będących następstwem równoczesnego udziału w procesie reakcji łańcuchowych oraz zjawisk wywołanych obecnością w substratach reakcji bardzo drobnych, często trudnych do skontrolowania ilości obcych substancji przyspieszających lub zwalniających główny proces kontaktowy.

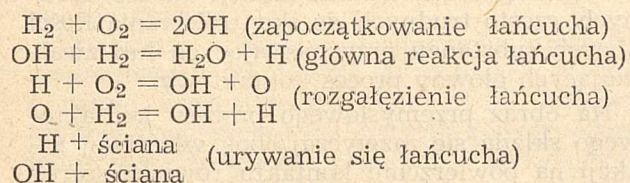
Na obraz przemysłowego procesu kontaktowego składa się zazwyczaj obok właściwej reakcji na powierzchni kontaktu również szereg reakcji ubocznych i następnych przebiegających jednorodnie w fazie gazowej poza powierzchnią stałego katalizatora lub katalizowanych przez ściany naczynia, przez drobne ilości zanieczyszczeń itp.

Najbardziej rozpowszechnionym mechanizmem, według którego przebiegają wspomniane tu uboczne i następne procesy, jest mechanizm łańcuchowy reakcji. Do reakcji łańcuchowej zaliczamy, jak wiadomo, wiele najpospolitszych procesów, jak łączenie się chloru z wodorem, liczne procesy spalania, rozkładu itd.

Na przykład prosta (pozornie) reakcja łączenia się wodoru z tlenem według równania: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ przebiega jako reakcja łańcuchowa, istnieją bowiem przeszkody uniemożliwiające bezpośrednie łączenie się cząsteczek wodoru i tlenu. Więc by reakcja zaszła zgodnie z napisanym tu równaniem powinny zderzyć się równocześnie dwie cząsteczki wodoru z jedną cząsteczką tlenu — prawdopodobieństwo takiego potrójnego zderzenia jest bardzo małe; jeżeli nawet zajdzie przypadek takiego spotkania, musiałoby nastąpić rozerwanie lub co najmniej rozluźnienie bardzo mocnych wiązań między atomami w cząsteczkach wodoru i tlenu, po czym dopiero mogłoby nastąpić przegrupowanie atomów i utworzenie cząsteczek wody. Ten proces przejścia od stanu substratów do stanu produktów wymagałby chwilowo wielkiego wkładu energii na utworzenie stanu pośredniego, czyli wysokiej energii aktywacji dla przekroczenia bariery energetycznej, odgradzającej stan początkowy od stanu końcowego układu. Konieczność nagromadzenia tak dużej ilości energii kinetycznej w układzie trzech zderzających się z sobą przypadkowo cząsteczek czyni

proces przemiany na tej drodze zupełnie nieprawdopodobnym. Gdyby nawet energia aktywacji była wystarczająca i reakcja tworzenia się wody przebiegała zgodnie z wyżej napisanym równaniem, uwolniłaby się energia reakcji zwiększona o wyzwoloną energię aktywacji procesu. Nośnikiem tej wielkiej ilości energii byłyby utworzone dwie cząsteczki wody, które zapewne w tych warunkach uległyby dysocjacji.

Opisane tu trudności przebiegu reakcji zostają rozwiązane, gdy zachodzi ona według mechanizmu łańcuchowego, którego cechą charakterystyczną jest, że w reakcji obok produktu końcowego zawsze powstają nietrwałe, aktywne produkty pośrednie np. atomy, rodniki lub aktywne cząsteczki. Według wyników prac licznej grupy badaczy¹³⁾ spośród kilkunastu, równoległe przebiegających reakcji prostych, składających się na złożony proces tworzenia się wody z tlenu i wodoru, najważniejsze są następujące:



Taki przebieg reakcji pozwala ominąć wyżej wyliczone trudności uniemożliwiające bezpośrednie łączenie się cząsteczek wodoru i tlenu na wodę.

Mianowicie, podane tu reakcje łańcuchowe są to reakcje dwucząsteczkowe, zachodzące po zderzeniu dwóch elementów reagujących (cząsteczek, atomów lub rodników); prawdopodobieństwo takich zderzeń jest duże.

Dalej, reakcje proste łańcucha przebiegają między atomami względnie rodnikami a cząsteczkami — wkład energii na rozszczepienie cząsteczki reagującej jest bardzo niewielki, czyli energia aktywacji przemiany jest mała.

Efekt cieplny głównej reakcji łańcucha $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ jest mały — wynosi za ledwie 14 kcal/mol, zatem i trzecia przeszkoda w przebiegu reakcji (odprowadzenie energii wydzielonej w przemianie) jest tu bez znaczenia.

Dla naszych rozważań nad procesami kontaktowymi ważne było stwierdzenie poglądu wypowiadanego przez niektórych badaczy (Haber¹⁴⁾, Lewisa i Elbe, Polakowa¹²⁾, że tworzenie się wolnych atomów względnie rodników zapoczątkowujących łańcuchy może następować na działającej w tym przypadku katalitycznej powierzchni ciał stałych (na przykład ścian naczyń). Procesy takie otrzymały nazwę reakcji łańcuchowych „niejednorodnie — jednorodnych“ (ze względu na zapoczątkowanie reakcji w układzie niejednorodnym). Jeżeli zważyć, że zderzenie ze ścianą może prowadzić do dezaktywacji czynnego uczestnika łańcucha i urwania się przemiany łańcuchowej, jasnym staje się duże znaczenie powierzchni faz stałych, stykających się z gazowym obszarem reakcji

łańcuchowej, jako czynnika katalizującego zapoczątkowanie oraz urywanie się łańcuchów. Szczególnie w technicznych procesach kontaktowych, gdzie często równoległe do głównej reakcji zachodzącej na powierzchni kontaktu przebiegają uboczne i następne reakcje łańcuchowe, komplikujący wpływ katalityczny ścian reaktora może mieć duże znaczenie.

Przykładem niezwykle skomplikowanych stosunków panujących w przestrzeni reakcyjnej może służyć opisane przez L e n h e r a¹⁵⁾ doświadczenie nad utlenianiem etylenu tlenem. Autor ten wprowadzał mieszaninę zawierającą 80% C_2H_4 i 20% O_2 do naczynia wypełnionego rurkami szklanymi ogrzanego do temperatury 450°C.

Czas przebywania mieszaniny gazowej w rozgrzanej części aparatu wynosił 70 sekund. W tych warunkach nie stwierdzono reakcji chemicznej między etylenem i tlenem. Gdy jednak zwiększono szybkość przepływu gazów i do aparatury przyłączono niewypełnioną kolbę szklaną, którą utrzymywano w temperaturze 315°C, reakcja przebiegała bardzo szybko. Produkty reakcji zawierały 34,7% formaldehydu, 11,6% tlenku etylenu, 6,9% kwasu mrówkowego oraz dwutlenek węgla i wodę.

L e n h e r podał wyjaśnienie tego zdumiewającego doświadczenia. Według niego reakcja utleniania etylenu przebiega jednorodnie w fazie gazowej według mechanizmu łańcuchowego, natomiast zainicjowanie łańcuchów oraz ich urywanie się są to procesy niejednorodne zachodzące na powierzchni ścian naczyń i wypełnienia. Warunkiem zapoczątkowania reakcji jest zetknięcie się mieszaniny gazowej w dostatecznie wysokiej temperaturze z katalizującą powierzchnią ścian — na niej zapoczątkowują się łańcuchy reakcji. Jeżeli jednak mieszanina gazowa, w której już zapoczątkowały się łańcuchy, pozostaje zbyt długo w naczyniu wypełnionym (o dużej powierzchni ścian), reakcja łańcuchowa nie może się rozwinąć wskutek szybkiego urywania się łańcuchów na stałych powierzchniach.

Przez kolejne zainicjowanie łańcuchów w pierwszym wypełnionym naczyniu, a następnie rozwinięcie reakcji łańcuchowych w kolbie niewypełnionej zostają stworzone korzystne warunki dla przebiegu opisanego procesu.

Równie pouczające doświadczenia nad równoczesnym przebiegiem reakcji kontaktowych i łańcuchowych wykonał P o l a k o w z gronem współpracowników¹⁶⁾. W doświadczeniach tych badano powolne utlenianie wodoru, metanu, tlenku węgla i innych gazów. Jeden z tych gazów w mieszaninie z tlenem ogrzewano w naczyniu kwarcowym, do którego wprowadzano pręt platynowy. Znalezione, że dla danych warunków doświadczenia istnieje pewna optymalna długość pręta, przy której reakcja utleniania przebiega najszybciej. Zwiększenie lub zmniejszenie długości pręta powoduje zmniejszenie szybkości reakcji. Gdyby przypisać powierzchni pręta tylko działanie kontaktowe, należałoby

oczekiwać stałego narastania szybkości reakcji ze zwiększeniem długości pręta; jeśli założyć, że proces jest reakcją łańcuchową, przebiegającą wyłącznie w fazie gazowej, a łańcuchy urywają się na powierzchni platyny, największą szybkość reakcji obserwowalibyśmy dla najmniejszej długości pręta. Wyjaśnienie obserwowanego przebiegu doświadczeń jest możliwe jedynie wówczas, gdy przypiszemy powierzchni pręta platynowego trojaką funkcję:

- a) Przyspieszanie reakcji na powierzchni tj. działanie kontaktowe,
- b) Inicjowanie reakcji łańcuchowych wskutek tworzenia się na powierzchni platyny atomów względnie rodników, które następnie porzucają powierzchnię metalu i w jednorodnej fazie gazowej zapoczątkowują łańcuchy.
- c) Urywanie się łańcuchów będące następstwem zderzeń aktywnych uczestników reakcji łańcuchowych z powierzchnią platyny.

Omówione tu przykłady reakcji niejednorodnie — jednorodnych w sposób dostateczny ilustrują niezwykle skomplikowany przebieg technicznych procesów, w których współcześnie z główną reakcją na powierzchni kontaktu przebiegają procesy łańcuchowe w fazie gazowej.

Innym, bardzo ważnym czynnikiem wpływającym często na przebieg przemysłowych procesów katalitycznych jest obecność w gazowych substratach reakcji drobnych ilości substancji zanieczyszczających.

Znane jest powszechnie zjawisko dezaktywacji kontaktów w obecności małych ilości substancji zatrzymujących będące następstwem silnej adsorpcji trucizn na miejscach czynnych powierzchni kontaktowej.

Natomiast, na ogół niewiele jeszcze mówi się o innych sposobach oddziaływania drobnych ilości substancji zanieczyszczających substraty, na przebieg procesu kontaktowego. Zagadnienie to zasługuje na krótkie omówienie. W pierwszym rzędzie należy wymienić tu działanie promotorujące (aktywujące), jakie wywierają małe ilości niektórych zaadsorbowanych względnie zaabsorbowanych substancji gazowych na stałe kontakty. Dla zilustrowania omawianych zjawisk można posłużyć się przykładami z obszernych badań Rogińskiego, Ablezowej, Cellińskiej, Rawdela, Rozinga, Kryłowa, i in.¹⁷⁾ Ci ostatni znaleźli np., że platyna i pallad tracą swą aktywność jako kontakty reakcji utleniania wodoru, jeżeli przez długotrwałe ogrzewanie w próżni zostaną z tych metali starannie usunięte zaadsorbowane i zaabsorbowane gazy. Zetknięcie tak dezaktywowanego metalu z tlenem (w podwyższonej temperaturze) przywraca metalowi własności katalityczne.

Wolfram staje się aktywnym kontaktem przyspieszającym reakcję uwodornienia etylenu, jeżeli zawiera zaabsorbowane ok. 0,5% mola azotu. Podobnie wodór zaabsorbowany w sieci

krystalicznej niklu, zwiększa aktywność tego metalu jako kontaktku uwodornienia.

Również drobne ilości zanieczyszczeń zaadsorbowane na powierzchni kontaktu, mogą wydatnie zwiększyć jego aktywność: Zabrowa, Rogiński i Fokina¹⁸⁾ stwierdzili wzrost szybkości reakcji utlenienia wodoru na katalizatorze złożonym z tlenków miedzi i chromu, po zaadsorbowaniu na powierzchni tego kontaktu nieznacznej ilości czteroetylku ołowiu. Podobnie niektóre kontakty aktywują się po zaadsorbowaniu małych ilości fosforowodoru.

Corson¹⁹⁾ opisał przypadek aktywacji kontaktu miedzianego, służącego do uwodorniania benzenu wskutek adsorpcji 0,01% ołowiu. Należy zauważyć, że zazwyczaj większe ilości substancji adsorbowanej nie aktywują, lecz zatrzymują kontakt, np. w przypadku opisanym przez Corsona katalizator, który zaadsorbował 0,09% ołowiu, stracił całkowicie aktywność.

Możliwości oddziaływania drobnych ilości zanieczyszczeń gazowych na przebieg przemysłowego procesu kontaktowego stają się znacznie większe, gdy równocześnie z reakcją główną na powierzchni kontaktu przebiegają reakcje łańcuchowe, bądź to jako reakcje uboczne, bądź też jako reakcje następce głównego procesu.

Zanieczyszczające substancje mogą wówczas w różny sposób zakłócić przebieg procesu: albo biorą udział w rozwijających się łańcuchach, jako jeden ze składników reagujących, tak, jak to ma miejsce na przykład w przypadku b. małych ilości pary wodnej, przyspieszającej reakcję łączenia się wodoru z chlorem przez tworzenie aktywnych zespołów $\text{Cl-H}_2\text{O}^{20)}$, albo udział ich w reakcji polega na urywaniu łańcucha przez dezaktywowanie jednego z czynnych partnerów łańcucha — znamy takie substancje pod nazwą inhibitorów.

Jeżeli w rozważanym przez nas procesie przemysłowym mają miejsce reakcje niejednorodnie-jednorodne, wówczas, jak to wskazał Polakow¹²⁾, działanie ujemnego katalizatora procesu może polegać na zatruciu miejsc czynnych powierzchni kontaktu, na których następuje zainicjowanie reakcji łańcuchowej, przebiegającej dalej w fazie gazowej. Zatrucie tych miejsc może wcale nie wpłynąć na zdolność kontaktu przyspieszania reakcji głównej, ponieważ działanie kontaktu jest tu najczęściej selektywne, to znaczy, inne miejsca czynne przyspieszają proces główny, inne zaś inicjują powstawanie łańcuchów w fazie gazowej. Jako przykład Polakow przytacza wpływ obecności bardzo małych ilości siarkowodoru na przebieg reakcji powolnego utlenienia tlenku węgla względnie metanu tlenem w obecności platyny²¹⁾.

Zazwyczaj na powierzchni metalu powstają rodniki, inicjujące reakcję łańcuchową w jednorodnej fazie gazowej. Mała zawartość siarkowodoru w gazach reagujących bardzo wydatnie zmniejsza szybkość powolnego spa-

lania metanu czy tlenku węgla; równocześnie stwierdzono znaczne rozszerzenie obszaru ciśnień, w którym może nastąpić wybuchowy przebieg reakcji, co niewątpliwie dowodzi wpływu dodanego siarkowodoru na proces tworzenia się i urywania łańcuchów na powierzchni platyny.

Oprócz zatrucia miejsc czynnych kontaktu, na których zapoczątkowują się łańcuchy procesu niejednorodnie-jednorodnego, dodany siarkowódor wywiera inny wpływ na przebieg reakcji: zaadsorbowana na powierzchni platyny cząsteczka siarkowodoru ulega rozszczepieniu, powstaje zespół grupy -SH z atomami powierzchni uwalnia się równocześnie atom wodoru, który w fazie gazowej inicjuje nowy łańcuch przemian. Takie działanie zanieczyszczeń stanowi odrębny przykład wpływu drobnych ilości substancji obcych na przebieg katalitycznej przemiany.

W technicznych procesach kontaktowych zazwyczaj całkowite wyeliminowanie drobnych ilości gazowych zanieczyszczeń jest niemożliwe; substancje te często stanowią nieuchwytny i niekontrolowany czynnik procesu przemysłowego.

We wszystkich przypadkach, gdy procesom kontaktowym towarzyszą reakcje łańcuchowe w fazie gazowej, reakcje te wymagają zapoczątkowania, po czym już rozwijać się mogą nawet w takich warunkach, w jakich normalnie zapoczątkowanie reakcji łańcuchowej nie byłoby możliwe. Zatem występowanie lub nie występowanie ubocznych i następnych reakcji łańcuchowych zależy od uprzedniego traktowania układu i od okoliczności, czy znajdował się on w warunkach sprzyjających zapoczątkowaniu łańcuchów, zależy zatem od historii układu reagującego.

Istnieje niezwykle ważna różnica między laboratoryjnym badaniem reakcji kontaktowej w wyidealizowanych warunkach, a przebiegiem technicznego procesu, w którym reakcję komplikuje wpływ katalityczny ścian aparatu, wpływ drobnych ilości zanieczyszczeń, wahań temperatury itd. W przypadku badania laboratoryjnego szybkość reakcji jest wyłącznie funkcją parametrów określających stan układu w danej chwili, zależy więc od temperatury, stężeń reagentów, rodzaju kontaktu i warunków zetknięcia reagujących składników z powierzchnią katalizującą.

W technicznym procesie przemysłowym szybkość reakcji zależy nie tylko od wyżej wymienionych parametrów, ale również od historii układu, na przykład od prawdopodobieństwa zainicjowania reakcji łańcuchowych w okresie poprzedzającym proces katalityczny na powierzchni kontaktu.

Nie ulega wątpliwości, że w wielu przypadkach trudności, jakie wyłaniają się przy przejściu od skali doświadczalnej do realizacji procesu kontaktowego w skali przemysłowej są następstwem opisanych tu komplikujących przebieg reakcji kontaktowych zjawisk ubocznych, które z tego względu zasługują na szczególne poznanie.

Literatura

1. S. Bretsznajder: *Chemia i Technika*, tom VIII, 117 (1950); tom X, 30 (1949).
2. Raport aliancki CIOŚ XXXII — 107.
3. B. L. Mołdawskij i wsp. *Żurnal Obszecznej Chimii* **7**, 167 (1937).
4. G. F. Hüttig: *Disc. Faraday Soc.* **8**, 215 (1950).
5. S. Bretsznajder: *Roczniki Chemii* **12**, 551 (1932); **12**, 799 (1932).
6. J. Zawadzki i S. Bretsznajder: *Z. physikal. Chem.* **B22**, 60 (1933); **B22**, 79 (1933); **B40**, 158 (1933) *Z. Elektrochem.* **41**, 215 (1935).
7. Rienäcker: *Z. anorg. allg. Chem.* **258**, 280 (1949).
8. S. Z. Roginskij: *Żurnal Fizycznej Chimii* **15**, 703 (1941); *Żurnal Prikladnoj Chimii* **17**, 3, 97 (1944); S. Z. Roginskij, T. F. Cellinskaja: *Żurnal Fizycznej Chimii* **18**, 477 (1943).
9. Problemy kinetyki i kataliza. *Geterogennyj Kataliz* **6**, 46 (1949).
10. N. P. Kejer, S. Z. Roginskij: *Żurnal Fizycznej Chimii* **21**, 539 (1947).
11. D. P. Dobyczin, S. Z. Roginskij, T. F. Cellinskaja: *Żurnal Fizycznej Chimii* **13**, 1367 (1939); G. M. Żabrowa: *Żurnal Fizycznej Chimii* **14**, 1271 (1940); D. P. Dobyczin: *Żurnal Fizycznej Chimii* **14**, 1284 (1940).
12. M. W. Polakow: *Uspiechi Chimii* **17**, 351 (1948).
13. A. B. Nałbandian, W. W. Nojewodskij: *Mechanizm okislenja i gorienja wodoroda*. Monografia wyd. Akad. Nauk ZSRR. 1949.
14. F. Haber, H. N. Alyea: *Z. physikal. Chem.* **B10**, 193 (1930).
15. S. Lenher: *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 3737, 3752 (1931).
16. M. W. Polakow, I. E. Nejmark: *Żurnal Fizycznej Chimii* **11**, 555 (1938).
17. G. M. Żabrowa: *Uspiechi Chimii* **20**, 450 (1951).
18. G. M. Żabrowa, S. Z. Roginskij, E. A. Fokina: *Doklady Akademii Nauk ZSRR* **52**, 315 (1946).
19. B. Corson: *J. Phys. Chem.* **45**, 431 (1941).
20. J. Franck, E. Rabinowitsch: *Z. Elektrochem.* **36**, 798 (1930).
21. M. W. Polakow, K. K. Grianienko: *Żurnal Fizycznej Chimii* **8**, 719 (1936).

Wszyscy do walki o przedterminowe wykonanie odpowiedzialnych zadań tegorocznych, decydujących o zwycięstwie 6-letniego planu budowy podstaw socjalizmu!

Metoda sumowania oporów przenikania masy w dwu fazach, przy dyfuzji jednego składnika w obecności składników obojętnych

T. Hobler

Proponuje się dla wymiany masy między fazami w obecności składników obojętnych równanie:

$$\begin{aligned} dG_A &= k_A dF \Delta \pi_A, \\ \text{gdzie } \Delta \pi_A &= \frac{p_A - p_A^*}{(p_{im})_{og}}; \quad (p_{im})_{og} = \frac{p_i^* - p_i}{\ln \frac{p_i^*}{p_i}} \end{aligned} \quad \begin{aligned} \frac{1}{k_A} &= \frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n}{\alpha_{Ac}}; \quad \alpha_{Ag} = k_g p_{im}; \quad \alpha_{Ac} = k_c c_{im} \\ n &= H_y r; \quad H_y = \frac{y_A^*}{x_A}; \quad r = \frac{d \ln Y_A^*}{d \ln X_A} \end{aligned}$$

Wyraz r jest wykładnikiem funkcji przybliżającej krzywą równowagi względnie jej pochyleniem na wykresie logarytmicznym.

Для массообмена между фазами в присутствии инертных компонентов предлагается уравнение:

$$\begin{aligned} dG_A &= k_A dF \Delta \pi_A, \\ \text{где } \Delta \pi_A &= \frac{p_A - p_A^*}{(p_{im})_{og}}; \quad (p_{im})_{og} = \frac{p_i^* - p_i}{\ln \frac{p_i^*}{p_i}} \end{aligned} \quad \begin{aligned} \frac{1}{k_A} &= \frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n}{\alpha_{Ac}}; \quad \alpha_{Ag} = k_g p_{im}; \quad \alpha_{Ac} = k_c c_{im} \\ n &= H_y r; \quad H_y = \frac{y_A^*}{x_A}; \quad r = \frac{d \ln Y_A^*}{d \ln X_A} \end{aligned}$$

Выражение r — показатель функции приближающей линию равновесия или ее наклон на графике в логарифмических координатах.

The following equation has been suggested to calculate the rate of mass transfer between phases in the presence of inert components

$$\begin{aligned} dG_A &= k_A dF \Delta \pi_A, \\ \text{where } \Delta \pi_A &= \frac{p_A - p_A^*}{(p_{im})_{og}}; \quad (p_{im})_{og} = \frac{p_i^* - p_i}{\ln \frac{p_i^*}{p_i}} \end{aligned} \quad \begin{aligned} \frac{1}{k_A} &= \frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n}{\alpha_{Ac}}; \quad \alpha_{Ag} = k_g p_{im}; \quad \alpha_{Ac} = k_c c_{im} \\ n &= H_y r; \quad H_y = \frac{y_A^*}{x_A}; \quad r = \frac{d \ln Y_A^*}{d \ln X_A} \end{aligned}$$

The term r is the slope of the equilibrium line plotted in logarithmic scale or the exponent of an approximating curve.

Metody stosowane

Jeżeli opory przenikania masy występują zarówno w fazie gazowej jak ciekłej stosuje się powszechnie następujące zasadnicze metody ich sumowania: (nie wyliczam alternatyw pochodnych*)

1) W oparciu o równania:

$$dG_A = k_g dF(p_A - p_{Az}) = k_c dF(C_{Az} - C_A),$$

gdzie

$$k_g = \frac{1}{s} \frac{DP}{RT p_{im}}; \quad k_c = \frac{DC}{s C_{im}},$$

sumuje się opory równaniem ogólnym:

$$G_A = \int_0^F K_g(p_A - p_A^*) dF$$

przy czym

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{m'}{k_c},$$

zaś m' jest pochyleniem krzywej równowagi w układzie współrzędnych

$$p_A^*, C_A, m' = \frac{dp_A^*}{dC_A}.$$

Całkę rozwiązuje się w ten sposób, że traktując K_g w przybliżeniu jako stałą wyprowadza się ten wyraz spod znaku całki i sprowadza wzór do postaci:

$$G_A = K_g F \Delta p_{Am}$$

gdzie

$$\Delta p_{Am} = \frac{Y_{A2} - Y_{A1}}{2} \int_1^2 \frac{dY_A}{\Delta p_A}$$

Znany jest szereg sposobów do rozwiązania ostatniego wyrażenia. Gdy np. linia równowagi jest prostą, to jest gdy układ stosuje się do

*) Oznaczenia i wymiary podane są na końcu artykułu.

prawa Henry'ego wartość jego przechodzi w średnią logarytmiczną:

$$\Delta p_{Am} = \frac{\Delta p_{A1} - \Delta p_{A2}}{\ln \frac{\Delta p_{A1}}{\Delta p_{A2}}}$$

Ujęcie to najbardziej popularne można raczej uważać dziś za konserwatywne, a to na skutek towarzyszących mu zbyt wielu nieścisłości.

a) Ani k_g ani też k_c nie są stałe, albowiem:

$$k_g = f(p_{im}) \quad \text{a} \quad k_c = f(C_{im})$$

Zarówno ciśnienie średnie składników obojętnych w fazie gazowej jak i średnie stężenie składników niedyfundujących w fazie ciekłej może się zmieniać w bardzo dużych granicach na drodze przepływu przez wymiennik masy.

Jeżeli np. wymywamy prawie zupełnie jakiś składnik z gazu o nieznacznej zawartości składników obojętnych u wlotu (do wymiennika), k_g może na skutek wzrostu „ p_{im} ” spaść u wylotu (wymennika) do wartości kilkakrotnie niższej.

Podobny wpływ ma wyraz C_{im} w fazie ciekłej.

Tym samym (ogólny) współczynnik przechodzenia masy K_g może w niektórych wypadkach być tak silnie zmienny, że wyniesienie tego wyrazu spod znaku całki nie może być nawet uzasadnione jako przybliżenie.

b) Drugim źródłem nieścisłości, niestety nieuniknionym, to zmienność wyrazu „ m ”, określającego pochylenie krzywej równowagi

$$p_A^* = f(C_A)$$

jeżeli układ nie stosuje się do prawa Henry'ego. Tylko bowiem, gdy obowiązuje prawo Henry'ego,

$$m' = H_p = \text{constans}$$

W ogromnej większości wypadków krzywizna linii równowagi nie jest jednak zbyt silna, a ponadto wyraz m' wpływa tylko na wartość jednego człona wielkości K_g , tak że zmienność tego wyrazu odbija się słabiej na sumującą wartość K_g .

2) Sposób zaproponowany przez Colburna¹⁾ stosuje tzw. „jednostkową wysokość wymiany masy” w równaniu:

$$H = h_{og} N_{og}$$

$$h_{og} = \frac{G}{K_g a P (y_{im})_{og} f};$$

gdzie
$$N_{og} = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{(y_{im})_{og}}{y_i} \frac{dy_A}{y_A - y_A^*}$$

$$(y_{im})_{og} = \frac{y_i - y_i^*}{\ln \frac{y_i}{y_i^*}} = \frac{y_A - y_A^*}{\ln \frac{1 - y_A}{1 - y_A^*}}$$

Alternatywnie wyraz K_g może być rozbity na człony składowe. A wtedy:

$$\frac{1}{K_{ga}} = \frac{1}{k_{ga}} + \frac{m'}{k_{ca}} = \frac{1}{k_{ga}} + \frac{mP}{k_{ca} C}$$

$$h_{og} = h_g \frac{y_{im}}{(y_{im})_{og}} + m \frac{G_g}{G_c} h_c \frac{x_{im}}{(y_{im})_{og}},$$

gdzie

$$h_g = \frac{G_g}{k_{ga} P y_{im} f} \quad \text{jedn. wys. wym. masy dla fazy gazowej}$$

$$h_c = \frac{G_c}{k_{ca} C x_{im} f} \quad \text{jedn. wys. wym. masy dla fazy ciekłej}$$

m - nachylenie krzywej równowagi w układzie y^*_A, x_A

$$m = \frac{dy_A^*}{dx_A}; \quad \frac{mP}{C} = m'$$

Metoda ostatnia ma w porównaniu z poprzednią pewne zalety okupione jednakże nieprzejrzystością wzorów.

a) Przez zgrupowanie wyrazów k_{ga} i p_{im} , podobnie k_{ca} i C_{im} w iloczyny:

$$(k_{ga} P y_{im}) \quad \text{względnie} \quad (k_{ca} C x_{im}),$$

które występują w wielkościach h_g i h_c unika autor zmienności tych ostatnich.

Ponieważ:

$$k_{ga} P y_{im} = k_{ga} p_{im} = \frac{DP}{s RT}$$

zaś
$$k_{ca} C x_{im} = k_{ca} C_{im} = \frac{DC}{s}$$

wyrażenia te są rzeczywiście prawie stałe. W ten sposób i wielkości h_g wzgl. h_c , które tu pełnią rolę współczynników przenikania masy, stabilizują się.

b) Z pewną zmiennością wyrazu m metoda ta godzi się.

c) Przez podzielenie w wyrażeniach h_g i h_c współczynników przenikania masy k_{ga} i k_{ca} przez zmienną prędkość masową (wyrażoną w kilomolach):

$$\frac{G_g}{f} \quad \text{wzgl.} \quad \frac{G_c}{f} \quad \text{autor spo-}$$

dziewa się jeszcze bardziej ustabilizować h_g i h_c .

Wiadomo, że:

$$k_{ga} p_{im} = f(d_e, D_g, Re_g, Sc_g),$$

$$k_{ca} C_{im} = f(d_e, D_c, Re_c, Sc_c),$$

zatem $k_{ga} p_{im}$ i $k_{ca} C_{im}$ są funkcjami liczby Reynoldsa.

Na ogół zależność ta wyraża się np. dla fazy gazowej w potęgach 0,8—0,49 (tj. $Re^{0,8}$ — $Re^{0,49}$), czyli w takiej samej potęgach zależność będzie

$$k_g a p_{im} \text{ od } \left(\frac{G}{f}\right)^{0,8} - \left(\frac{G}{f}\right)^{0,49}.$$

Iloraz zatem

$$\frac{k_g a p_{im} f}{G}$$

jaki występuje w h_g za-

leżeć będzie od prędkości masowej w potęgach 0,2—0,51.

W pierwszym granicznym wypadku (potęga 0,2) wpływ zmiennej prędkości masowej będzie rzeczywiście nieznaczny, w drugim jednakże atut wysuwany przez autora nie miałby zastosowania.

d) We wzorach na h_g i h_c występują wyrazy $p_{im} = p_{y_{im}}$ oraz $C_{im} = C_{x_{im}}$ trudne do ścisłego wyznaczenia i zastępowane w rachunku praktycznym przybliżeniami.

e) Wprowadzenie w wyrażenie na h_{og} silnie zmiennego wyrazu $\frac{G_g}{G_c}$ psuje efekt uzyskany przez operację opisaną w p. c).

f) Niewygodny jest w ostatniej metodzie brak analogii z ogólnie przyjętymi ujęciami przenikania i przechodzenia ciepła. Podobieństwo takie istniejące np. w metodzie pierwszej ułatwia uczącym się szybkie przyswojenie sobie reguł dyfuzyjnego ruchu masy.

Metoda proponowana

Niżej podany sposób sumowania oporów dyfuzyjnych (o ile mi wiadomo w literaturze nie wysunięty) omija wyszczególnione trudności, poza nieuniknionymi niedomaganiem punktu b), z którymi się godzi jak wszystkie inne metody.

Nazwijmy wyrażenia mało zmienne:

$$\frac{DP}{sRT} = \alpha_{Ag}; \quad \frac{DC}{s} = \alpha_{Ac}$$

Wtedy:

$$k_g p_{im} = \alpha_{Ag}, \quad k_c C_{im} = \alpha_{Ac}$$

Równanie przenikania masy przyjmuje postać:

$$dG_A = \alpha_{Ag} dF \frac{p_A - p_{Az}}{p_{im}} = \alpha_{Ac} dF \frac{C_{Az} - C_A}{C_{im}}$$

Nazwijmy modułami napędowymi wyrażenia.

$$\Delta\pi_{Ag} = \frac{p_A - p_{Az}}{p_{im}} \text{ oraz } \Delta\pi_{Ac} = \frac{C_{Az} - C_A}{C_{im}}$$

Ponieważ:

$$\Delta\pi_{Ag} = \frac{p_A - p_{Az}}{p_{im}} = \frac{p_{iz} - p_i}{p_{i,n}}$$

$$\text{oraz } p_{im} = \frac{p_{iz} - p_i}{\ln \frac{p_{iz}}{p_i}}$$

$$\Delta\pi_{Ag} = \ln \frac{p_{iz}}{p_i} \text{ podobnie } \Delta\pi_{Ac} = \ln \frac{C_i}{C_{iz}}$$

Zależnie od stosowanego ujęcia stężeń $\Delta\pi_{Ag}$ czy $\Delta\pi_{Ac}$ mogą przybierać rozmaite postacie, jak:

$$\begin{aligned} \Delta\pi_{Ag} &= \frac{\Delta p_A}{p_{im}} = \frac{\Delta y_A}{y_{im}} = \frac{\Delta r_A}{r_{im}} = \frac{\Delta Y_A}{(1 + Y_A)_{im}} = \\ &= \ln \frac{p_{iz}}{p_i} = \ln \frac{y_{iz}}{y_i} = \ln \frac{r_{iz}}{r_i} = \ln \frac{1 + Y_A}{1 + Y_{Az}} \end{aligned}$$

Równanie zasadnicze przenikania masy brzmieć będzie np.:

$$dG_A = \alpha_{Ag} dF \Delta\pi_{Ag} = \alpha_{Ag} dF \ln \frac{p_{iz}}{p_i}$$

$$dG_A = \alpha_{Ac} dF \Delta\pi_{Ac} = \alpha_{Ac} dF \ln \frac{C_i}{C_{iz}}$$

Stąd:

$$\Delta\pi_{Ag} = \ln \frac{p_{iz}}{p_i} = \frac{dG_A}{dF \alpha_{Ag}};$$

$$\Delta\pi_{Ac} = \ln \frac{C_i}{C_{iz}} = \frac{dG_A}{dF \alpha_{Ac}}$$

Pomnóżmy ostatnią równość przez:

$$n = \frac{\ln \frac{p_i}{p_{iz}}}{\ln \frac{C_i}{C_{iz}}},$$

gdzie p_i^* jest ciśnieniem inertów wynikającym ze stanu równowagi odniesionego do rdzenia fazy ciekłej

$$p_i^* = P - p_A^* = P - H_p C_A,$$

$$n \Delta\pi_{Ac} = \ln \frac{C_i}{C_{iz}} \frac{\ln \frac{p_i^*}{p_{iz}}}{\ln \frac{C_i}{C_{iz}}} = \frac{dG_A n}{dF \alpha_{Ac}},$$

$$n \Delta\pi_{Ac} = \ln \frac{p_i^*}{p_{iz}} = \frac{dG_A n}{dF \alpha_{Ac}},$$

$$\Delta\pi_A = \Delta\pi_{Ag} + n \Delta\pi_{Ac} = \ln \frac{p_{iz}}{p_i} + \ln \frac{p_i^*}{p_{iz}} =$$

$$= \ln \frac{p_i^*}{p_i} = \frac{dG_A}{dF} \left(\frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n}{\alpha_{Ac}} \right),$$

$$dG_A = \left(\frac{1}{\frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n}{\alpha_{Ac}}} \right) dF \ln \frac{p_i^*}{p_i},$$

$$dG_A = k_A dF \Delta\pi_A$$

$$\text{gdzie } \frac{1}{k_A} = \frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n}{\alpha_{Ac}}; \quad \Delta\pi_A = \ln \frac{p_i}{p_i^*}$$

Otrzymany moduł napędowy (sumaryczny) ma identyczną budowę jak moduły napędowe poszczególnych faz i może być też przedstawiony przy pomocy dowolnych stężeń.

$$\Delta\pi_A = \ln \frac{p_i}{p_i^*} = \ln \frac{y_i}{y_i^*} = \ln \frac{r_i}{r_i^*} = \ln \frac{1+Y_A}{1+Y_A^*},$$

lub

$$\Delta\pi_A = \frac{\Delta p_A}{(p_{im})_{og}} = \frac{\Delta y_A}{(y_{im})_{og}} = \frac{\Delta r_A}{(r_{im})_{og}} = \frac{\Delta Y_A}{(1+Y_A)_{mog}},$$

gdzie $\Delta p_A = p_A - p_A^*$, $\Delta y_A = y_A - y_A^*$ itd., zaś wartości średnie $(p_{im})_{og}$, $(y_{im})_{og}$ itd. są średnimi logarytmicznymi*) wielkości p_i i p_i^* , y_i i y_i^* itd. Masa wymieniona na całkowitej drodze przepływu czynnika przez wymiennik będzie:

$$G_A = \int_0^F k_A dF \Delta\pi_A$$

Przed rozwiązaniem tej całki zbadamy zmienność wyrazu k_A .

Zmienność współczynnika k_A

Jak widzimy nie zawiera on zmiennych p_{im} i C_{im} , a jest funkcją tylko mało zmiennych współczynników przenikania masy α_{Ag} i α_{Ac} oraz wyrazu n .

Współczynniki przenikania masy:

$$\alpha_{Ag} = f(d_e, D_g, Re_g, Sc_g)$$

$$\alpha_{Ac} = \varphi(d_e, D_c, Re_c, Sc_c)$$

będą się nieco zmieniać głównie na skutek zmian liczby Reynoldsa. W przeważającej większości wypadków będzie to zależność w potęgę 0,49–0,8, wpływ zatem tej zmienności będzie osłabiony.

Z kolei poddajmy analizie zmienność wyrazu n .

Wyrazowi:

$$n = \frac{\ln \frac{p_i}{p_{iz}}}{\ln \frac{C_i}{C_{iz}}} = \frac{\ln \frac{y_i}{y_{iz}}}{\ln \frac{x_i}{x_{iz}}}$$

możemy nadać inną postać, a mianowicie:

$$n = \frac{\ln y_i - \ln y_{iz}}{\ln x_i - \ln x_{iz}} = \frac{\Delta \ln y_i}{\Delta \ln x_i} \sim \frac{d \ln y_i}{d \ln x_i} = \frac{d y_A}{d x_A} \frac{x_i}{y_i}$$

Gdybyśmy krzywą równowagi w układzie współrzędnych y_A^* , x_A wyrazili równaniem przybliżającym:

$$y_A^* = A x_A^p, \text{ to } \ln y_A^* = \ln A + p \ln x_A$$

$$d \ln y_A^* = p d \ln x_A; \quad p = \frac{d \ln y_A^*}{d \ln x_A} = \frac{d y_A^*}{d x_A} \frac{x_A}{y_A^*}$$

Porównując z równaniem na n otrzymamy:

$$\frac{n}{p} = \frac{x_i y_A^*}{y_i x_A} = \frac{Y_A^*}{X_A} = H_Y$$

Stąd:

$$n = p H_Y,$$

gdzie p jest wykładnikiem krzywej równowagi w układzie y_A^* , x_A , (albo jej pochyleniem na wykresie logarytmicznym), zaś H_Y stałą równowagi w układzie Y_A^* , X_A .

Alternatywnie możemy wyrazić n też w następujący sposób:

Jeżeli krzywą równowagi w układzie Y_A^* , X_A wyrazimy za pomocą równania przybliżonego:

$$Y_A^* = B X_A^r,$$

to przy podobnym przekształceniu jak w poprzednim wypadku otrzymamy:

$$r = \frac{d \ln Y_A^*}{d \ln X_A} = \frac{d Y_A^*}{d X_A} \frac{X_A}{Y_A^*}$$

A, że:

$$d Y_A^* = d \left(\frac{y_A^*}{y_i} \right) = d \left(\frac{1 - y_i}{y_i} \right) = d \left(\frac{1}{y_i} - 1 \right) = \frac{d y_A^*}{y_i^2},$$

zaś:

$$Y_A^* = \frac{y_A^*}{1 - y_A^*} = \frac{y_A^*}{y_i};$$

$$\frac{d Y_A^*}{Y_A^*} = \frac{d y_A^* y_i}{y_i^2 y_A^*} = \frac{d y_A^*}{y_i y_A^*}$$

Podobnie:

$$\frac{d X_A}{X_A} = \frac{d x_A}{x_i x_A}$$

Zatem:

$$r = \frac{d y_A^* x_i x_A}{d x_A y_i y_A^*}, \text{ a że } n = \frac{d y_A^* x_i}{d x_A y_i}$$

$$\frac{n}{r} = \frac{x_i y_i y_A^*}{y_i x_i x_A} = \frac{Y_A^*}{X_A} = H_Y$$

Stąd:

$$n = r H_Y,$$

*) W rachunku praktycznym najczęściej średnie logarytmiczne dadzą się zastąpić średnimi arytmetycznymi, jeżeli wartości skrajne nie będą się zbyt silnie różnić.

gdzie r jest wykładnikiem krzywej równowagi w układzie Y^*_A, X_A (albo jej pochyleniem na wykresie logarytmicznym), zaś H_y stałą równowagi w układzie y^*_A, x_A .

Każda z otrzymanych zależności nadaje się do dyskusji charakterystycznych wypadków.

Weźmy pod uwagę np. związek:

$$n = rH_y$$

1) Jeżeli układ stosuje się do prawa Henry'ego $H_y = \text{const}$. Wykładnik „ r ” jest stały a w tym szczególnym wypadku, jeżeli linia równowagi $Y^*_A = f(X_A)$ będzie w przybliżeniu prosta,

$$r = 1$$

Zatem $n = H_y = \text{const}$.

2) Jeżeli układ nie stosuje się do prawa Henry'ego:

$$r = \text{const.} \neq 1; H_y \neq \text{const.}; n = rH_y \neq \text{const.}$$

Zmienność wyrazu H_y , który wtedy decyduje o zmienności „ n ”, nie jest większa niż wyrażenia „ m ” (pochylenia krzywej równowagi) w metodzie Colburna. Wynika to z następującego porównania:

Jeżeli:

$$y_A \sim A x_A^p; H_y = \frac{y_A}{x_A} = A x_A^{p-1}$$

$$m = \frac{d y_A}{d x_A} = A p x_A^{p-1}$$

Widzimy, że zarówno H_y jak i m zmieniają się w potęgę $(p-1)$ wraz ze zmianą wartości x_A , a zatem pod tym względem sposób proponowany jest równorzędny do metod poprzednio cytowanych.

Wnioski.

Z przeprowadzonej analizy zmienności współczynników α_{Ag}, α_{Ac} i n wynika, że współczynnik przechodzenia masy ujęty jako związek:

$$\frac{1}{k_A} = \frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n}{\alpha_{Ac}}$$

będzie znacznie bardziej stały od analogicznego współczynnika metody pierwszej:

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{mP}{k_c C} = \frac{1}{k_g} + \frac{m'}{k_c}$$

Podobnie będzie równorzędnie stabilny jak h_{og} w metodzie Colburna. Jeżeli współczynnik k_A wyniesiemy spod znaku całki równania:

$$G_A = \int_0^F k_A dF \Delta\pi_A$$

to jest to nawet bardziej uzasadnione jak wyniesienie spod znaku całki wyrażenia:

$$K_{gAp}(y_{im})_{og}$$

w metodzie Colburna, gdyż pomnożenie przez $(y_{im})_{og}$ może ale nie musi kompensować zmienności y_{im} i x_{im} , które to zmienne zawarte są we współczynnikach k_{gA} i k_{cA} .

Równanie zasadnicze przechodzenia masy przyjmuje zatem postać:

$$G_A = k_A \int_0^F dF \Delta\pi_A$$

Wygodniej zastąpić je innym, a mianowicie:

$$G_A = k_A F \Delta\pi_{Am}$$

Do wyznaczania $\Delta\pi_{Am}$ użyjemy równań:

$$dG_A = k_A dF \Delta\pi_A,$$

$$dG_A = G_i dY_A,$$

$$G_A = G_i (Y_{A2} - Y_{A1}),$$

przy czym indeksy (1) i (2) odnoszą się do stanów na początku i końcu wymiennika masy.

$$dF = \frac{dG_A}{k_A \Delta\pi_A} = \frac{G_i dY_A}{k_A \Delta\pi_A} = \frac{G_A}{Y_{A2} - Y_{A1}} \frac{dY_A}{k_A \Delta\pi_A}$$

Dla $k_A \sim \text{const}$

$$F = \frac{G_A}{(Y_{A2} - Y_{A1}) k_A} \int_1^2 \frac{dY_A}{\Delta\pi_A}$$

Wstawiając to wyrażenie do równania zasadniczego otrzymujemy:

$$G_A = k_A \frac{G_A}{(Y_{A2} - Y_{A1}) k_A} \int_1^2 \frac{dY_A}{\Delta\pi_A} \Delta\pi_{Am}$$

a stąd:

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{Y_{A2} - Y_{A1}}{\int_1^2 \frac{dY_A}{\Delta\pi_A}}$$

Rozwiązania ostatniego wyrażenia są analogiczne jak dla Δp_{Am} w metodzie pierwszej.

Zatem np. dla prostoliniжного przebiegu krzywej równowagi $Y^*_A = f(X_A)$ otrzymujemy:

$$\Delta\pi_{Am} \cong \frac{\Delta\pi_{A1} - \Delta\pi_{A2}}{\ln \frac{\Delta\pi_{A1}}{\Delta\pi_{A2}}}$$

tj. średnią logarytmiczną itd.

Zaproponowana tu metoda daje następujące korzyści:

- 1) Uniezależnia współczynnik przechodzenia masy k_A od ciśnienia p_{im} i stężenia C_{im} stabilizując go w ten sposób.

- 2) Eliminuje trudne do ścisłego wyznaczenia wyrazy $p_{im} = P y_{im}$ oraz $C_{im} = C x_{im}$, występujące w wielkościach h_g i h_c metody Colburna.
- 3) Podkreśla w sposobie ujęcia analogię z ruchem ciepła.

Praktyczne wyznaczanie wyrazu „n”.

Wyznaczanie wielkości n w rachunkach praktycznych wymaga jeszcze paru słów omówienia.

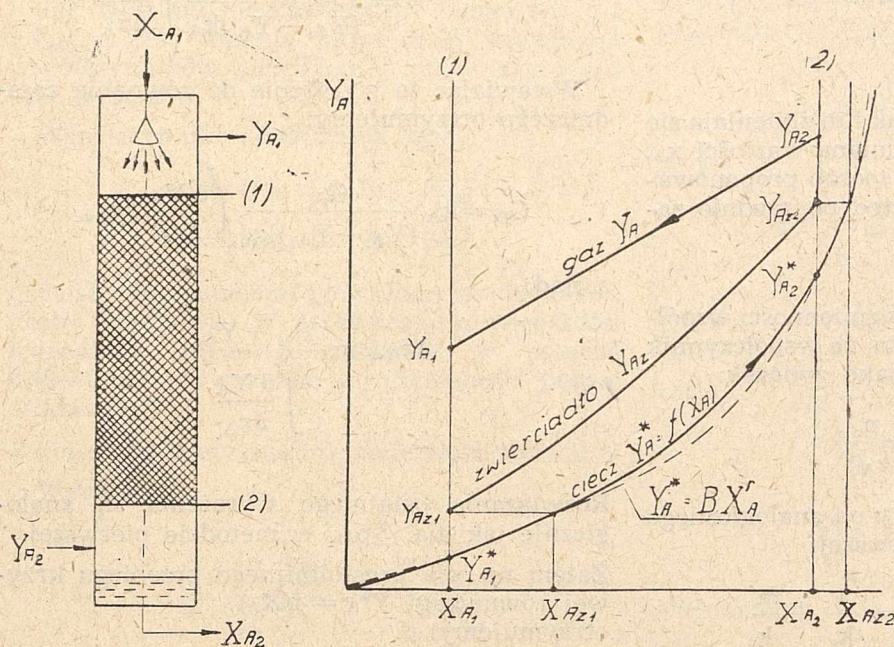
Możemy korzystać albo z ujęcia:

$$n = r H_Y \text{ albo też } n = p H_Y$$

Stosując np zależność pierwszą wyznaczymy najpierw z warunków u wlotu i wylotu wymiennika i krzywej równowagi wykładnik r . Skoro:

$$r = \frac{d \ln Y_A^*}{d \ln X_A} \approx \frac{\ln Y_{A2}^* - \ln Y_{A1}^*}{\ln X_{A2} - \ln X_{A1}},$$

to znając z bilansu materiałowego X_{A1} oraz X_{A2} , musimy określić odpowiadające tym stężeniom fazy ciekłej stężenia w równowadze fazy gazowej Y_{A1}^* oraz Y_{A2}^* . Znajdujemy je bądź na krzywej równowagi w układzie $Y_A^* = f(X_A)$,



Rys. 1. Oznaczenie stężeń absorbera.

Krzywą równowagi przybliża jedna krzywa: $Y_A^* = B X_A^r$

bądź też z tabeli podającej stany równowagi w takich czy innych stężeniach.

Znając tak obliczony wykładnik r , który jest wielkością stałą, szukamy wielkości:

$$H_{Y1} = \frac{Y_{A1}^*}{X_{A1}} \text{ oraz } H_{Y2} = \frac{Y_{A2}^*}{X_{A2}}$$

również z krzywej równowagi albo tabeli.

Przydatna może być przy tym zależność między stałymi równowagi

$$H_Y = \frac{Y_A^*}{X_A}, \text{ a } H_Y = \frac{Y_A^*}{X_A}$$

$$H_Y = H_Y \frac{1 + X_A}{1 + Y_A^*}$$

Otrzymane wartości:

$$n_1 = r H_{Y1} \text{ oraz } n_2 = r H_{Y2}$$

będą tylko w wypadku prostolinijnego przebiegu krzywej równowagi jednakowe, w innych — różne. Wstawimy je do wyrażenia na miejsce K_A a potem użyjemy wartości średniej K_A .

Należy zauważyć, że wyznaczając H_Y , oraz H_{Y2} dla stężeń X_{A1} i X_{A2} , popełniamy pewną nieścisłość. Dokładnie biorąc wartości H_Y powinnyby odpowiadać stężeniom średnim leżącym między X_{A1} i X_{A2} oraz między Y_{A1}^* a Y_{A2}^* . Wobec tego, że nie znamy tych stężeń, przyjmujemy ich przybliżenia.

Powyższy sposób wyznaczania „ r ” a stąd „ n ”, jest zupełnie ścisły, gdy krzywa równowagi spełnia rzeczywiście równanie:

$$Y_A^* = B X_A^r, \text{ wtedy bowiem:}$$

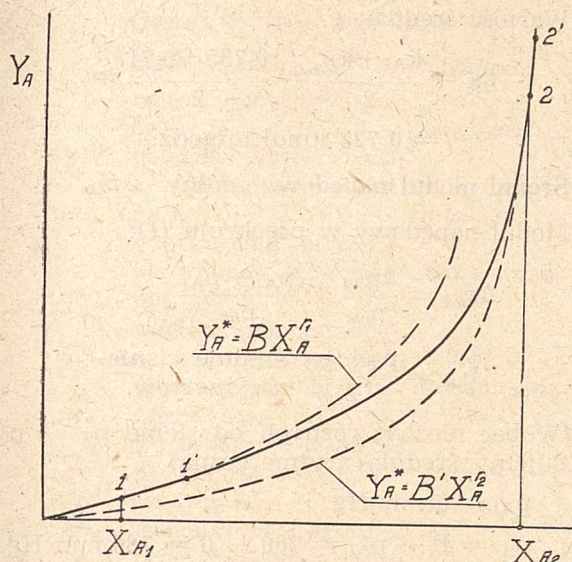
$$\frac{d \ln Y_A^*}{d \ln X_A}$$

jest stałe w każdym punkcie krzywej.

Jest zatem obojętne jakich dwu punktów użyjemy do wyznaczania tej pochodnej. Najwygodniej jest oczywiście użyć znanych punktów (1) i (2) odpowiadających stanom cieczy u wlotu i wylotu wymiennika, jak to powyżej zaproponowano. Jeżeli rzeczywista krzywa równowagi ma przebieg regularny, ale odbiega od krzywej $Y_A^* = B X_A^r$, wtedy tą ostatnią możemy uważać za przybliżenie, które w szczególności w okolicy punktów (1) i (2) będzie najczęściej bardzo dobre.

Należy pamiętać, że krzywa $Y_A^* = B X_A^r$ ma zastąpić rzeczywistą funkcję $Y_A^* = f(X_A)$ tylko w obszarze X_{A1} do X_{A2} oraz X_{A2} do X_{A1} , a więc w bezpośrednim sąsiedztwie punktów (1) i (2). W innych obszarach przybliżenie, jakie osiągniemy, jest obojętne.

W wyjątkowych wypadkach dużej nieregularności krzywej równowagi (rys. 2) można wyz-



Rys. 2. Krzywą równowagi przybliżają w okolicy punktów X_{A1} i X_{A2} dwie krzywe wykładnicze

naczyć osobno r_1 dla punktu (1) obierając jakiś bliski punkt (1') a osobno dla punktu (2) przy pomocy dodatkowego punktu (2'). Wtedy:

$$r_1 = \frac{\ln Y_{A1'} - \ln Y_{A1}}{\ln X_{A1'} - \ln X_{A1}}$$

$$r_2 = \frac{\ln Y_{A2'} - \ln Y_{A2}}{\ln X_{A2'} - \ln X_{A2}}$$

$$n_1 = H_{y1} r_1; \quad n_2 = H_{y2} r_2$$

Przykład

W skrubie, który pracuje przeciwprądowo i izotermicznie, nasycamy czyste powietrze amoniakiem do stężenia $r_{A2} = 0,10 \text{ m}^3 \text{ A/m}^3$. Temperatura w skrubie $t = 40^\circ \text{C}$, średnie ciśnienie panujące w aparacie (przy pominięciu oporów przepływu) wynosi $P = 760 \text{ mm Hg}$. Cieczą zraszającą jest woda amoniakalna o udziale molowym $x_{A2} = 0,0736 \text{ kmol A/kmol}$ u wlotu. Udział molowy amoniaku w cieczy wylotowej $x_{A1} = 0,01255 \text{ kmol A/kmol}$. Pomijając wilgotność powietrza obliczyć czynną powierzchnię wymiany masy, jeśli ilość desorbowanego amoniaku wynosi $G_A = 58,8 \text{ kmol/godz}$. Dla skrubie tego wyliczono uśrednione współczynniki przenikania masy. Wynik obliczenia:

$$\alpha_{Ag} = 1,05 \text{ kmol A/m}^2 \text{ godz.}$$

$$\alpha_{Ac} = 5,18 \text{ kmol A/m}^2 \text{ godz.}$$

Powierzchnię wymiany masy określa wzór:

$$F = \frac{G_A}{k_A \Delta \pi_{Am}} \text{ m}^2$$

k_A — średni współczynnik przechodzenia masy $\text{kmol/m}^2 \text{ godz}$.

$\Delta \pi_{Am}$ — średni moduł napędowy ogólny

Wartość współczynnika przechodzenia masy liczymy wg zależności:

$$\frac{1}{k_A} = \frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n}{\alpha_{Ac}}$$

gdzie $n = rH_y$,

r — wartość wykładnika przybliżającej krzywej równowagi w układzie Y_A, X_A (stosunki molowe),

$H_y = \frac{Y_A^*}{x_A}$ — stała równowagi w układzie

y_A^*, x_A (udziały molowe)

Obliczenie stałych równowagi H_{y1} i H_{y2} (rys. 3)

Z tabel przy $t = 40^\circ \text{C}$ dla:

$x_{A1} = 0,01255 \text{ kmol A/kmol}$ w rdzeniu cieczy (przekrój 1)

odczytujemy $p_{A1}^* = 18,3 \text{ mm Hg}$ (odpowiadające ciśnienie równowagi)

dla $x_{A2} = 0,0736 \text{ kmol A/kmol}$ w rdzeniu cieczy (przekrój 2)

$p_{A2}^* = 120 \text{ mm Hg}$ (odpowiadające ciśnienie równowagi).

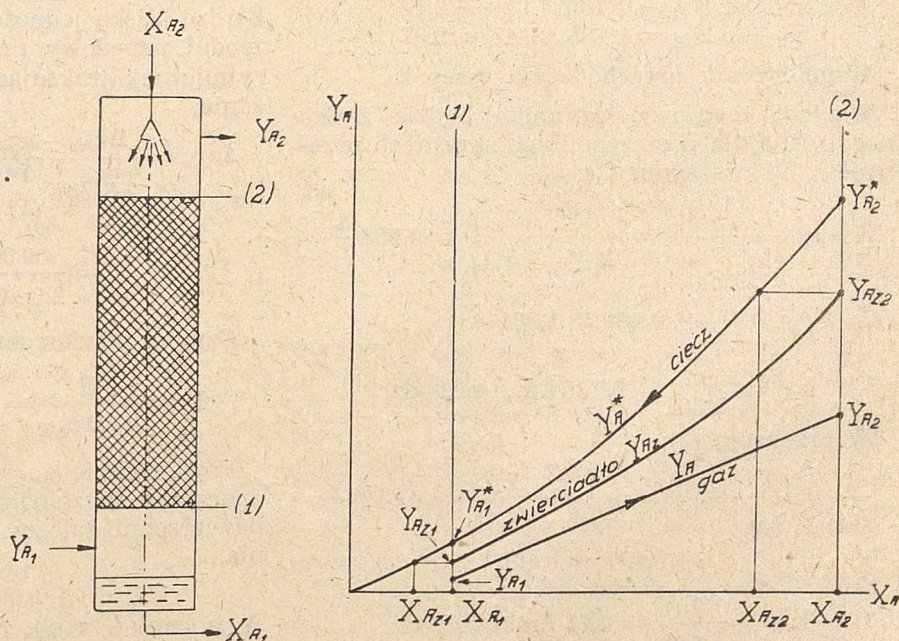
Stąd udziały molowe:

$$y_{A1} = \frac{p_{A1}^*}{P} = \frac{18,3}{760} = 0,0241 \text{ kmol A/kmol}$$

$$y_{A2} = \frac{p_{A2}^*}{P} = \frac{120}{760} = 0,158 \text{ kmol A/kmol}$$

Wartości stałych równowagi w obu przekrojach:

$$H_{y1} = \frac{y_{A1}}{x_{A1}} = \frac{0,0241}{0,01255} = 1,92$$



Rys. 3. Oznaczanie stężeń desorbiera

$$H_{y_2} = \frac{y_{A2}}{x_{A2}} = \frac{0,158}{0,0736} = 2,148$$

Stwierdzamy, że $\neq H_y \text{ const.}$, czyli, że układ nie spełnia prawa Henrygo.

Obliczenie wykładnika r

Celem znalezienia wartości wykładnika „r” krzywej równowagi w układzie Y_A^* , X_A przeliczamy udziały molowe (y_A^* , x_A) odpowiadające stanowi równowagi z cieczą na stosunki molowe:

$$Y_{A1}^* = \frac{y_{A1}}{1 - y_{A1}} = \frac{0,0241}{0,9759} = 0,0247 \text{ kmol A/kmol i}$$

$$Y_{A2}^* = \frac{y_{A2}}{1 - y_{A2}} = \frac{0,158}{0,842} = 0,1875 \text{ kmol A/kmol i}$$

$$X_{A1} = \frac{x_{A1}}{1 - x_{A1}} = \frac{0,01255}{0,98745} = 0,0127 \text{ kmol A/kmol i}$$

$$X_{A2} = \frac{x_{A2}}{1 - x_{A2}} = \frac{0,0736}{0,9264} = 0,0794 \text{ kmol A/kmol i}$$

Wykładnik „r” określa wzór:

$$r = \frac{\ln Y_{A2}^* - \ln Y_{A1}^*}{\ln X_{A2} - \ln X_{A1}} = \frac{\log \frac{Y_{A2}^*}{Y_{A1}^*}}{\log \frac{X_{A2}}{X_{A1}}} =$$

$$= \frac{\log \frac{0,1875}{0,0247}}{\log \frac{0,0794}{0,0127}} = \frac{\log 7,59}{\log 6,25} = \frac{0,8802}{0,7959} = 1,105$$

Ponieważ $r \neq 1$ stwierdzamy, że krzywa równowagi nie jest prostą i równocześnie, że od niej nie wiele odbiega.

Obliczenie zamiennika n

Wobec zmienności stałej równowagi otrzymujemy dwie wartości „n”:

$$n_1 = r H_{y1} = 1,105 \cdot 1,92 = 2,12$$

$$n_2 = r H_{y2} = 1,105 \cdot 2,148 = 2,37$$

Współczynnik przechodzenia masy k_A

Wartość tego współczynnika będzie zatem nieco różna dla poszczególnych skrajnych przekrojów. W przekroju (1):

$$\frac{1}{k_{A1}} = \frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n_1}{\alpha_{Ac}} = \frac{1}{1,05} + \frac{2,12}{5,18} = 0,952 +$$

$$+ 0,409 = 1,361$$

$$k_{A1} = \frac{1}{1,361} = 0,735 \text{ kmol/m}^2\text{godz.}$$

W przekroju (2):

$$\frac{1}{k_{A2}} = \frac{1}{\alpha_{Ag}} + \frac{n_2}{\alpha_{Ac}} = \frac{1}{1,05} + \frac{2,37}{5,18} = 0,952 +$$

$$+ 0,457 = 1,409$$

$$k_{A2} = \frac{1}{1,409} = 0,71 \text{ kmol/m}^2\text{godz.}$$

Wartość średnia:

$$k_A = \frac{k_{A1} + k_{A2}}{2} = \frac{0,735 + 0,71}{2} =$$

$$= 0,723 \text{ kmol/m}^2\text{godz.}$$

Średni moduł napędowy ogólny $\Delta\pi_{Am}$

Moduł napędowy w przekroju (1):

$$\Delta\pi_{A1} = \frac{\Delta p_{A1}}{p_{im}} = \frac{p_{A1} - p_{A1}}{p_{im}}$$

$$p_{im} = \frac{p_{i1} + p_{i1}}{2} \text{ średnie ciśnienie}$$

$$\text{nie inertów.}$$

(Wobec niezbyt różnych od siebie p_{i1}^* i p_{i1} stosujemy średnią arytmetyczną)

$$p_{A1} = 0 \text{ mm Hg}$$

$$p_{i1} = P - p_{A1} = 760 - 0 = 760 \text{ mm Hg}$$

$$p_{r1} = P - p_{A1} = 760 - 18,3 = 741,7 \text{ mm Hg}$$

$$p_{im} = \frac{741,7 + 760}{2} = 750,85 \text{ mm Hg}$$

$$\Delta\pi_{A1} = \frac{18,3 - 0}{750,85} = 0,0244$$

Moduł napędowy w przekroju (2):

$$p_{A2} = r_{A2} P = 0,1760 = 76 \text{ mm Hg}$$

$$p_{i2} = P - p_{A2} = 760 - 76 = 684 \text{ mm Hg}$$

$$p_{r2} = P - p_{A2} = 760 - 120 = 640 \text{ mm Hg}$$

$$p_{im} = \frac{640 + 684}{2} = 662 \text{ mm Hg}$$

$$\Delta\pi_{A1} = \frac{p_{A2} - p_{A2}}{p_{im}} = \frac{120 - 76}{662} =$$

$$= \frac{44}{662} = 0,0664$$

Wobec faktu, że wartość wykładnika „r” krzywej równowagi w układzie X_A, Y_A^* jest bardzo bliska jedności (1,105) obliczamy średni moduł napędowy przy pomocy średniej logarytmicznej, traktując ten sposób jako przybliżenie.

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{\Delta\pi_{A2} - \Delta\pi_{A1}}{2,3 \log \frac{\Delta\pi_{A2}}{\Delta\pi_{A1}}} = \frac{0,0664 - 0,0244}{2,3 \log \frac{0,0644}{0,0244}} =$$

$$= \frac{0,0420}{2,3 \cdot 0,4348} = 0,042$$

Czynna powierzchnia wymiany masy:

$$F = \frac{G}{k_A \Delta\pi_{Am}} = \frac{58,8}{0,723 \cdot 0,042} \cong 1937 \text{ m}^2$$

Powierzchnię do wbudowania (większą) wyznaczymy uwzględniając stopień użyteczności powierzchni zależny od intensywności zraszania.

Literatura

- A. P. Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 35, 211 (1939); Ind Eng. Chem. 33, 459 (1941).

Oznaczenia i wymiary

G_A	masa wymieniana	kmol/godz	$p_i^* = P - p_A^*$	ciśnienie	cząstkowe
G	nateżenie przepływu ma			składników	obojętnych
	sy	kmol/godz		wynikające z równowa	gi z fazą ciekłą w jej
G_i	nateżenie przepływu ma		C_A	rdzeniu	atm
	sy składników obojęt			koncentracja składnika	
	nych	kmol/godz		dyfundującego A w	
k_g	współczynnik przenika		C_{Az}	rdzeniu fazy ciekłej	kmol/m ³
	nia masy w fazie gazo	kmol/m ² godz.		koncentracja składnika	
	wej	atm		dyfundującego A u	
k_c	współczynnik przenika		C_i	zwierciadła	kmol/m ³
	nia masy w fazie ciekłej	kmol/m ³		koncentracja składników	
K_g	współczynnik przecho	kmol/m ² godz.		obojętnych w rdzeniu	
	dzenia masy	atm		fazy ciekłej	kmol/m ³
h_g	jednostkowa wysokość		$C_{iz} = C - C_{Az}$	koncentracja składników	
	przenikania masy w fa			obojętnych u zwierciadła	kmol/m ³
	zie gazowej	m	$C = C_A + C_i$	suma wszystkich kon	
h_c	jednostkowa wysokość			centracji fazy ciekłej	
	przenikania masy w fa	m		(wartość średnia na	
	zie ciekłej			drodze dyfuzji przez	
h_{og}	jednostkowa wysokość		y_A	warstwę graniczną)	kmol/m ³
	przechodzenia masy			udział molowy składni	
	(ogólna)	m		ka dyfundującego A w	
α_{Ag}	współczynnik przenika		y_{Az}	rdzeniu fazy gazowej	kmol A/kmol
	nia masy w fazie gazo	kmol/m ² godz		udział molowy składni	
	wej			ka dyfundującego A w	
α_{Ac}	współczynnik przenika		y_A^*	fazie gazowej u zwier	
	nia masy w fazie ciek	kmol/m ² godz		ciadła	kmol A/kmol
	łej			udział molowy składni	
k_A	współczynnik przecho	kmol/m ² godz		ka A w równowadze z	
	dzenia masy (ogólny)			fazą ciekłą w jej rdze	
a	powierzchnia jednostko	m ² /m ³	y_i	niu	kmol A/kmol
	wa wypełnienia			udział molowy inertów	
F	powierzchnia wymiany	m ²	$y_{iz} = 1 - y_{Az}$	w rdzeniu fazy gazowej	kmol i/kmol
	masy			udział molowy inertów	kmol i/kmol
f	przekrój wymiennika	m ²		fazy gazowej u zwier	
	masy			ciadła	kmol A/kmol
T	temperatura bezwzględ	°K		udział molowy inertów	
	na		$y_i^* = 1 - y_A^*$	wynikający z równowa	
R	stała gazowa	atm.m ³ /kmol.1°		gi z fazą ciekłą w jej	
D	współczynnik dyfuzji	m ² /godz		rdzeniu	kmol i/kmol
s	zastępcza grubość war		x_A	udział molowy składni	
	stwy granicznej (lami	m		ka dyfundującego A w	
	narnej)			rdzeniu fazy ciekłej	kmol i/kmol
P	ciśnienie całkowite	atm	x_{Az}	udział molowy składni	
				ka dyfundującego A fa	
p_A	ciśnienie cząstkowe		x_i	zy ciekłej	kmol A/kmol
	składnika dyfundujące			udział molowy inertów	
	go A w rdzeniu gazu	atm		w rdzeniu fazy ciekłej	kmol i/kmol
p_{Az}	ciśnienie cząstkowe		$x_{iz} = 1 - x_{Az}$	udział molowy inertów	
	składnika dyfundujące			w fazie ciekłej u zwier	
	go A u zwierciadła cie	atm	y_A	ciadła	kmol A/kmoli
	czy			stosunek molowy skład	
p_A^*	ciśnienie cząstkowe			nika dyfundującego A	
	składnika dyfundujące		y_A^*	w rdzeniu fazy gazowej	kmol A/kmol
	go A w równowadze z			stosunek molowy skład	
	fazą ciekłą w jej rdze	atm		nika dyfundującego A	
	niu			w równowadze z fazą	
p_i	ciśnienie cząstkowe		X_A	ciekłą	kmol A/kmol i
	składników obojętnych			stosunek molowy skład	
	w fazie gazowej w jej			nika dyfundującego A	
	rdzeniu	atm		w rdzeniu fazy ciekłej	kmol A/kmoli
$p_{iz} = P - p_{Az}$	ciśnienie cząstkowe		m'	pochylenie krzywej rów	
	składników obojętnych			nowagi w układzie p_A, C_A	atm.m ³ /kmol
	w fazie gazowej u zwier		m	pochylenie krzywej rów	
	ciadła	atm		nowagi w układzie y_A, x_A	(bezwym)

$H_y = \frac{y_A^*}{x_A}$	stała równowagi w układzie y_A, x_A	(bezwym)
$H_p = \frac{Y_A^*}{X_A}$	stała równowagi w układzie Y_A, X_A	(bezwym)
$H_y = \frac{P_A^*}{C_A}$	stała równowagi w układzie P_A, C_A	(bezwym)
$\Delta\pi_{Ag}$	moduł napędowy przenikania masy w fazie gazowej	(bezwym)
$\Delta\pi_{Ac}$	moduł napędowy przenikania masy w fazie ciekłej	(bezwym)
$\Delta\pi_A$	moduł napędowy przechodzenia masy (ogólny)	(bezwym)

N_{og}	liczba jednostek wysokości przechodzenia masy (ogólna)	(bezwym)
H	wysokość warstwy wypełnienia	m

Indeksy

1 i 2	odnoszą się do początku i końca wymiennika masy
m	wartości średniej
g, c	fazy gazowej i ciekłej
og	tam, gdzie osobne symbole nie odróżniają faz od siebie
og	wartości ogólnych

Z badań nad otrzymaniem kwasu naftaleno 1,4 dwusulfonowego i 1,4 dwusulfonowego

M. Janczewski i J. Suszko

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu Poznańskiego.

W pracy opisano ulepszoną metodę Gattermanna otrzymywania kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego (temp. top. dwusulfochloroku 162°C) oraz syntezę i własności nieznanego dotąd kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego (temp. top. 156—157°C z rozkł.).

Описан улучшенный метод Гаттерманна получения нафтадено — 1,4 — дисульфоновой кислоты, (температура плавления дисульфохлорида — 162°C) а также синтез и свойства неописанной дотыне нафтадено — 1,4 — дисульфоновой кислоты (температура плавления с одновременным разложением — 156—157°C).

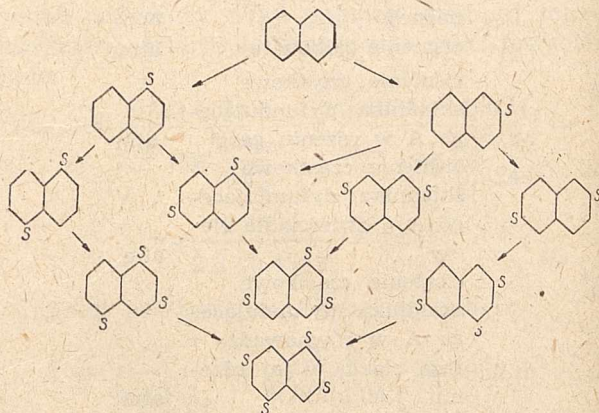
A modification of the Gattermann method for preparing naphthalene —1,4—disulphonic acid (disulphochloride m. p. 162°C), a method for preparing naphthalene-1,4-disulphinic acid (m. p. 156—157°C decomp.) and its properties are described.

W związku z rozwojem przemysłowej syntezy barwników, kwasy naftalenowo-jedno- i trójsulfonowe stały się bardzo wartościowym artykułem handlowym o charakterze półfabrykatu, a proces ich otrzymywania stanowił jedno z poważniejszych zagadnień technologicznych.

Na drodze bezpośredniego sulfonowania naftalenu (w zależności od temperatury i czasu trwania reakcji oraz ilości użytego kwasu siarkowego i jego stężenia) powstają dwa kwasy monosulfonowe, cztery-dwu i trzy-trójsulfonowe. W niskich temperaturach przy użyciu łagodnych środków sulfonujących ma miejsce substytucja w położeniach alfa, w wyższych natomiast powstają beta-izomery. Stosowanie nadmiaru kwasu siarkowego w połączeniu z odpowiednio dobranym czasem trwania reakcji sprzyja powstawaniu połączeń polisulfonowych.

Zgodnie z opracowanymi przez H. E. Armstronga i W. P. Wynne¹⁾, a później V. Vesely'ego—M. Jakesa²⁾ regułami substytucji w układzie naftalenowym proces bezpośredniego

sulfonowania można przedstawić przy pomocy następującego schematu.



Niemal wszystkie powstające w toku bezpośredniego sulfonowania i figurujące w powyższym schemacie kwasy naftaleno-jedno, dwu- i trójsulfonowe posiadają większe lub mniejsze znaczenie technologiczne. Omówienie wartości technologicznej poszczególnych kwa-

sów zajęłoby zbyt dużo miejsca, dlatego ograniczamy się tutaj jedynie do wyliczenia najpospolitszych ich zastosowań;

I. Kwas alfa-naftalenosulfonowy przerabiany jest na: a) alfa-naftol, b) kwasy naftolosulfonowe, c) kw. 1,8- i 1,5-nitronaftaleno-sulfonowe, d) kw. 1,8-amino-naftolo-5,7-dwusulfonowy, e) kw. 1-naftylamino-4,8-dwusulfonowy (tzw. kw. S), f) kw. 1-amino-5-naftolo-7-sulfonowy, g) sól sodową (dodatek do mydła), h) alfa-tionaftol i jego bromo- i chloro-pochodne (barwniki naftotioindyga).

II. Z kwasu beta-naftaleno-sulfonowego otrzymuje się: a) beta-naftol, b) beta-naftylaminę, c) kwas J, d) kw. kroceinowy, e) kw. G, f) kw. gamma, g) kw. Schäffer'a, h) kw. Brönnera, i) naftol AS, j) kw. beta-nafto-chinonosulfonowy, k) kw. 1-amino-2-naftolo-6-sulfonowy, l) fenylo-beta-naftylaminę, m) kw. Cleve, n) 1,5- i 1,7-aminonaftole, o) kw. dwuizopropyl-1,6-naftaleno-7-sulfonowy (środki emulgujące i kryjące), p) beta-tionaftol (zaprawy zbożowe, beice, środki flotacyjne, barwniki antrachinonowe), r) węgiel aktywny.

III. Kwas naftaleno-1,5-dwusulfonowy służy do przeróbki na: a) kw. 1-naftylamino-4,8-dwusulfonowy, b) kw. p-amino-fenylo-1,2-naftotrójazo-4,8-dwusulfonowy, c) kw. 1,8-dwuhydroksynaftaleno-4-sulfonowy, d) kw. 1,8-amino-naftolo-2,4-dwusulfonowy (tzw. kw. Chicago), e) kw. 1,8-amino-naftolo-4,6-dwusulfonowy (tzw. kwas K), f) 1,5-dwuhydroksynaftalen, g) używany jest jako stabilizator związków dwuazowych.

IV. Z kwasu naftaleno-1,6-dwusulfonowego dochodzi się do półproduktów jak: a) kw. 1-naftolo-3,8-dwusulfonowy, b) kw. 1-naftolo-3,6-dwusulfonowy (tzw. kw. Rudolfa-Gürcke), c) kw. 1-naftylamino-3,6,8-trójsulfonowy (tzw. kwas Kocha), d) kw. 1,8-aminonaftolo-3,6-dwusulfonowy (tzw. kw. H), e) kw. 1,8-dwuhydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy (tzw. chromotropowy), f) naftaleno-1,6-dwumerkaptan (barwniki kadziowe grupy antrachinonu).

V. Przeróbka kwasu naftaleno-2,7-dwusulfonowego prowadzi do połączeń technicznych w sposób następujący: a) kw. 1-naftylamino-3,6-dwusulfonowy (tzw. kw. Freunda), b) kwas H, c) kw. chromotropowy, d) kw. 1,8-naftaleno-dwuamino-3,6-dwusulfonowy, e) 2,7-dwuhydroksynaftalen, f) naftaleno-2,7-dwumerkaptan (barwniki antrachinonowe), g) kwas ten stosuje się również do stabilizacji dwuazozwiązków.

VI. Kwas naftaleno-2,6-dwusulfonowy daje w toku dalszej przeróbki: a) kw. 1-naftolo-3,7-dwusulfonowy, b) kw. 1,5-naftaleno-dwuamino-3,7-dwusulfonowy, c) kw. 1-naftylamino-3,7-dwusulfonowy, d) naftaleno-2,6-dwumerkaptan (barwniki grupy antrachinonu i naftotioindyga), e) ma zastosowanie jako stabilizator dwuazozwiązków.

VII. Kwas naftaleno-1,3,5-trójsulfonowy jest materiałem do przeróbki na: a) kw. 1-naftylamino-4,6,8-trójsulfonowy (produkcja germaniny), b) kw. 1,8-amino-naftolo-4,6-dwusulfonowy.

VIII. Kwas naftaleno-1,3,6-trójsulfonowy wykorzystywany jest na: a) kw. Kocha, b) kw. H.

Pozostają jedynie dwa kwasy wielosulfonowe bezpośrednio dostępne drogą sulfonowania, tj. kw. naftaleno-1,3,7-trójsulfonowy i kwas naftaleno-1,3,5,7-czterosulfonowy, które nie mają na razie ważniejszego zastosowania przemysłowego.

Izomeryczne połączenia, jak np. niektóre kwasy naftaleno-dwusulfonowe nie występujące w podanym zestawieniu, można w wielu wypadkach otrzymać na drodze okężnej. Najczęściej wychodzi się z kwasów naftylamino-sulfonowych poprzez dwuazozwiązki, w których układy dwuazowe zostają podstawione bądź rodnikiem ksantogenianowym (metoda R. Leuckarta³⁾), bądź też grupą sulfinową (met. L. Gattermanna⁴⁾). Przekształcenie kwasów halogeno-sulfonowych poprzez połączenia grignardowskie w układy merkaptosulfonowe

i utlenianie ostatnio wymienionych do pochodnych dwusulfonowych nie ma tutaj większego znaczenia.

Wszystkie te operacje są stosunkowo kosztowne i w wielu wypadkach jeszcze niedostatecznie opracowane do stosowania na skalę przemysłową. Trudności te były prawdopodobnie przyczyną zaniechania prób wykorzystania kwasów naftaleno-sulfonowych, które nie powstawały w toku reakcji sulfonowania do syntez o znaczeniu przemysłowym. Nie jest jednak wykluczone, że w miarę rozwoju dalszych badań tworzą się i tutaj nowe możliwości.

W toku przeprowadzonych przez nas systematycznych studiów nad równocześnie poszczególnych par położeń w cząsteczce naftalenu, względnie nad elementami symetrii tego węglowodoru⁵⁾, zainteresowaliśmy się między innymi kwasami naftaleno-dwusulfonowymi, które otrzymać można jedynie poza reakcją bezpośredniego sulfonowania. Na pierwszy plan naszych badań wysunęła się sprawa uzyskania kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego w stanie możliwie czystym. Kwas ten należy wprawdzie do typu dość prostych połączeń organicznych, niemniej jednak znamy niewiele tylko metod jego otrzymywania. Pierwsza z nich została opracowana przez H. E. Armstronga i W. P. Wynne¹⁾, druga przez L. Gattermanna⁴⁾. Metoda Gattermanna daje zasadniczo lepsze wyniki, jest prosta w wykonaniu i znacznie tańsza od poprzednio wymienionej. W roku 1936 została ona zmodyfikowana przez badaczy W. M. Cuminga i G. D. Muira⁶⁾. Sposób podany przez tych autorów upraszcza cały proces wymiany grupy aminowej kwasu naftionowego na grupę sulfonową. Jednak substancje otrzymane na tej drodze są mniej czyste od opisanych w pracach Gattermanna i Armstronga-Wynne.

W naszych badaniach dysponowaliśmy technicznym kwasem naftionowym i wybraliśmy metodę Gattermanna spodziewając się pomyślnych wyników. Tymczasem podczas przeprowadzania doświadczeń zaobserwowaliśmy, że wydajność kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego i stopień czystości odpowiadającego mu dwusulfochloru pozostawały wiele do życzenia. W toku systematycznych doświadczeń przekonaaliśmy się, że błąd metodyki Gattermanna polega na przeprowadzaniu dwóch kolejno po sobie następujących reakcji w tym samym środowisku. Kwas azotawy, niezbędnie potrzebny w nadmiarze do należytego zdwuazowania kwasu naftionowego, jest bardzo szkodliwy w dalszej fazie substytucji grupy dwuazowej rodnikiem sulfinowym i znacznie obniża wydajność produktu substytucji.

Stąd wyciągnęliśmy wniosek, że utworzony w pierwszej fazie kwas dwuazo-naftionowy należy wyodrębnić i po starannym odmyciu poddać działaniu kwasu siarkawego w obecności

miedzi metalicznej. Ten wniosek o konieczności zmiany metodyki Gattermanna okazał się słuszny i zdecydował o dalszym postępowaniu.

Pozostało jeszcze do rozstrzygnięcia pytanie, w jaki sposób przeprowadzić drugą fazę reakcji. Możliwości zasadniczo były dwie — a) zachowując wskazówki Gattermanna, można było wysycać dwutlenkiem siarki zawieszinę wodną dwuazozwiązku i na koniec dodawać pastę miedzaną lub — b) postępować odwrotnie, tj. wprowadzać małymi porcjami dwuazozwiązek do miedzi metalicznej wysyconej bezwodnikiem siarkawym w rozcieńczonym kwasie. Doświadczenia wykazały, że bez porównania korzystniejsza jest alternatywa druga. Nie bez znaczenia jest również rodzaj stosowanego kwasu w reakcji substytucji. Przekonaaliśmy się, że użycie kwasu siarkowego zapewnia dużo lepsze wyniki, niż kwasu solnego.

Dalszej istotnej zmiany wymagała metodyka Gattermanna w stadium utleniania kwasu naftaleno-1-sulfino-4-sulfonowego do kwasu 1,4-dwusulfonowego. Reakcja przebiegająca w środowisku alkalicznym z wyraźnie dodatnim efektem cieplnym była prowadzona przez tego autora w dość wysokiej temperaturze. Tymczasem doświadczenia nasze ustaliły, że nieznaczne nawet podniesienie temperatury powyżej 25°C odbija się na wydajności wyraźnie niekorzystnie. Optimum reakcji leży w granicach 20—25°C.

Doświadczenia nasze uzupełniliśmy przygotowaniem nieznanego dotąd kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego. Sposób otrzymania i opis własności tego związku podajemy w części doświadczalnej.

Część doświadczalna

1. Dwuazowanie kwasu naftionowego

Techniczny kwas naftionowy mający służyć do przeróbki na kwas naftaleno-1-sulfino-4-sulfonowy wymaga nie tylko uprzedniej krystalizacji, lecz także usunięcia nieuniknionej alfa-naftyloaminy (kilkakrotne skłócenie zalkalizowanego roztworu z benzenem). Prawidłowy proces dwuazowania zachodzi w następujących warunkach. Do 250 cm³ energicznie mieszanego 13%-owego kwasu solnego wkrapla się równocześnie w ciągu 2 godz. 60 g naftionianu sodowego (w 266 cm³ wody) oraz 250 cm³ 6%-owego azotynu sodu tak, by w przestrzeni reakcyjnej był stale mały nadmiar kwasu azotawego w stosunku do naftionianu. Temperatura nie może przekraczać 3°C. Warunkiem dobrej wydajności reakcji dwuazowania jest powolny jej przebieg przy bardzo dokładnym wymieszaniu składników. Szczególną uwagę należy zwrócić na to, aby wydzielający się w pierwszej chwili kwas naftionowy nie zbijał się w bryłki, lecz szybko został rozrzucony po całej powierzchni reagu-

jącej cieczy, co można uzyskać kierując strumień jego soli sodowej bezpośrednio na wiatraczek mieszałki. Po ukończeniu wkraplania należy mieszać jeszcze przez pół godziny. Wydzielony w międzyczasie bezpostaciowy — cytrynowo-żółty dwuazozwiązek zbiera się i przemywa ostrożnie od kwasu azotawego. Produkt reakcji jest bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie i w większości rozpuszczalników organicznych. Jest stosunkowo trwały i w niskich temperaturach może być przechowywany bez rozkładu przez kilka dni.

2. Kwaśna sól sodowa kwasu naftaleno-1-sulfino-4-sulfonowego

Do 800 cm³ wody destylowanej wrzucono 44 g świeżo przyrządzonej pasty miedzianej, przygotowanej działaniem cynku metalicznego na wodny roztwór siarczanu miedzi i dokładnie przemytej 10%-owym kwasem solnym od resztek nieprzereagowanego cynku. Zawieszinę tę zakwaszono dodaniem 29,5 cm³ kwasu siarkowego (monohydratu), dokładnie rozklóccono i po oziębieniu do temperatury około 0—3°C wysycano przy energicznym mieszaniu przez 3—4 godziny oczyszczonym dwutlenkiem siarki. Oddzielnie przyrządzono w 150 cm³ wody zawieszinę dwuazozwiązku, otrzymanego z 75 g czterowodnego naftionianu sodowego. Do wysyconej bezwodnikiem siarkawym i mieszanej cieczy wprowadzono bardzo małymi porcjami połowę zawiesiny dwuazozwiązku utrzymując temperaturę w granicach od 0°C do 3°C. Z chwilą ustania wydzielania się azotu uzupełniono ciecz dalszą porcją pasty miedzianej w ilości 7 g, zawieszinę dosycono dwutlenkiem siarki i dodawano resztę dwuazozwiązku małymi porcjami. Po całkowitym wyreagowaniu roztwór mieszano jeszcze przez 15—20 minut, po czym dodano nieco węgla drzewnego i odsączono drobne zanieczyszczenia wraz z nadmiarem miedzi. Z klarownego ciemno-zielonego przesączu niezwłocznie wysolono kwaśną sól sodową kwasu naftaleno-1-sulfino-4-sulfonowego drobno utartą solą kuchenną (dodatek około 170 g na litr cieczy.) Wydzielony osad przedstawiał bardzo drobne połamane blaszki, zabarwione resztkami drobno zdyspergowanej miedzi metalicznej na kolor ceglasty. Kwaśna sól sodowa krystalizuje z wody, lub roztworu chlorku sodu w postaci słabo wykształconych blaszek. Wydajność około 90%.

3. Sól sodowa kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego

Surową, kwaśną sól sodową kwasu naftaleno-1-sulfino-4-sulfonowego, z poprzedniego doświadczenia zawieszono w niewielkiej ilości wody i zubożetniono na fenoltaleinę w temperaturze pokojowej stałym węglanem sodu; następnie odsączono zanieczyszczenia i mieszając energicznie dodawano małymi porcjami 4,3%-owy roztwór nadmanganianu potasu do momentu, kiedy ciecz przybrała trwale zabar-

wienie malinowe. Egzotermiczną reakcję utleniania należy przeprowadzać w temperaturze pokojowej śledząc jej przebieg uważnie celem uniknięcia szkodliwego dla wydajności podniesienia się temperatury powyżej 25°C.

Po zredukowaniu nadmiaru użytego nadmanganianu potasu dodatkiem kilku cm³ 96%-owego etanolu, odsączono dwutlenek manganu, a roztwór soli odbarwiono węglem drzewnym. Klarowną alkaliczną ciecz poreakcyjną zobojętniono kilku kroplami stężonego kwasu solnego zatrzymując się na bardzo słabej reakcji alkalicznej na papierek fenoltaleinowy (bladło różowe zabarwienie). Na koniec wysolono obojętną sól sodową kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego przez ostrożne dodawanie drobno utartej soli kuchennej (około 190 g NaCl na litr roztworu). Otrzymana substancja była bardzo czysta i prawie bezbarwna. Wydajność około 85%.

4. Chlorek kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego

100 g dokładnie sproszkowanej i dobrze wysuszonej (w temp. 180°C) soli sodowej kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego zawieszono w małej ilości tlenochlorku fosforu i dodano 150 g rozartego pięciochlorku fosforu. Po dokładnym wymieszaniu mieszaninę ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej do momentu zupełnego upłynięcia się masy i odstawiano na 12 godzin. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem krystaliczną bezbarwną pozostałość utarto w moździerzu i przeniesiono małymi porcjami na lód. Osad odsączony i przemyty kilkakrotnie wodą po wysuszeniu topił się w temp. 161°C. Wydajność prawie teoretyczna. Chlorek kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego krystalizuje dobrze w igłach z benzenu, z benzyny (fr. 110—120°C), czterochlorku węgla lub acetonu; najlepiej jednak z kwasu octowego lodowatego. Po jednorazowej krystalizacji z ostatnio wymienionego rozpuszczalnika (1 g z 5,8 cm³) z dodatkiem węgla kostnego otrzymano bardzo czyste kryształy pryzmatyczne o temp. top. 162°C.

5. Kwas naftaleno-1,4-dwusulfonowy

Do zawiesiny 15,6 g pyłu cynkowego w 46,9 cm³ etanolu 96%-owego i 6,3 cm³ wody destylowanej dodawano małymi porcjami, energicznie mieszając, 12,5 g drobno utartego chlorku kwasu naftaleno-1,4-dwusulfonowego. Tempo dodawania substancji należy tak regulować, by temperatura mieszaniny nie podnio-

sła się powyżej 40°C (reakcja redukcji silnie egzotermiczna). Po zakończeniu pierwszej fazy reakcji masę ogrzewano na łaźni wodnej w ciągu około 1 godz. nie zaprzestając energicznego mieszania. Następnie na zimno odsączono nierozpuszczalny osad dwusulfinianu cynkowego zanieczyszczony nadmiarem nieprzereagowanego cynku i przemyto kilkakrotnie na sączku 96%-owym etanolem. Na koniec substancję zawieszono w 90 cm³ wody destylowanej i po ogrzaniu do temp. 70°C zadano gorącym roztworem węglanu sodu (15,6 g węglanu w 65 cm³ wody). Mieszaninę ogrzewano na siatce w ciągu 25 minut prawie do wrzenia, ochłodzono i odsączono na zimno cynk wraz z węglanem cynku przemywając przy tym osad kilkakrotnie małymi ilościami wody. Przesącz odbarwiono węglem drzewnym, ogrzano do temp. 50°C i zakwaszono ciepłym rozcieńczonym kwasem solnym (30 cm³ stęż. kw. solnego w 30 cm³ wody). Podczas obniżania się temperatury kwas naftaleno-1,4-dwusulfonowy (5 g) wydzieliał się szybko w postaci długich dobrze wykształconych słupków, które pozostawione w ługu macierzystym już po krótkim czasie zmieniają formę kryształu na dość regularne blaszki czworokątne. Kwas naftaleno-1,4-dwusulfonowy jest nietrwały; pozostawiony na wolnym powietrzu szybko żółknie. Roztwór wodny dwusulfinianu sodu energicznie odbarwia nadmanganian potasu. Wolny kwas rozpuszcza się w wodzie, acetonie i kwasie octowym lodowatym bardzo trudno, łatwo w pirydynie, 96%-owym etanolu i metanolu. Krystalizuje opornie z etanolu 96%-owego w postaci osłkowatych igieł o temp. topnienia 156—157°C z rozkładem. Kwas naftaleno-1,4-dwusulfonowy można także otrzymać redukując na gorąco dwusulfochlorek siarczkiem sodu w roztworze wodnym.

Analiza: 0,0296 g subst., 0,0506 g CO₂, 0,0082 g H₂O.—C₁₀H₈S₂O₄ (256,2). Obliczono C 46,84, H 3,15 Znaleziono 46,65, H 3,10.

Literatura

1. H.E. Armstrong i W. P. Wynne, Chem. News 62, 174 (1890), 67, 249, 298 (1893); Ber. 27, R 80(1894); Chem. Ztg. 17, 882 (1893).
2. V. Vesely i M. Jakes, Bull. Soc. chim. [4], 33, 955 (1923).
3. R. Leuckart, Journ. prakt. Chem. 41, 179 (1890).
4. L. Gattermann, Ber. 32, 1156 (1899).
5. M. Janczewski i J. Suszko, Roczniki Chemii 26 (1952) — w druku.
6. W. M. Cumming i G. D. Muir, J. Roy. techn. Coll 3, 562 (1936).

Zacieśnijmy więź i współpracę klasy robotniczej z inteligencją pracującą dla rozwoju twórczych sił narodu i budownictwa socjalistycznego.

Oznaczanie cynku w wodzie metodą chromatografii na bibule

W. Hermanowicz i C. Sikorowska

Dział Inżynierii Sanitarnej Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie

Opracowano metodę oznaczania cynku w wodach naturalnych jako mikroelementu. Metoda polega na wyodrębnianiu z próbki odparowanej wody Zn spośród innych metali za pomocą chromatografii na bibule, wyeluowaniu Zn z „widma” chromatograficznego i oznaczaniu go kolorymetrycznie wykorzystując reakcję barwną ditionu z cynkiem. Metoda ta pozwala oznaczać zawartość cynku od ilości 0,05 mg/l w badanej wodzie.

Разработан метод определения цинка в натуральных водах как микроэлемента. Метод основан на отделении цинка от других металлов методом бумажной хроматографии в пробе испаренной воды, элюировании цинка из хроматографического „спектра” и определении его количества колориметрическим методом на основании цветной реакции дитизона. Метод этот позволяет определить содержание цинка в исследуемой воде от 0,05 мг/л.

A method of micro-determination of zinc (as trace element) in natural water has been worked out. The method consists in separating zinc by paper chromatography from other metals in an evaporated sample of water, eluting zinc from the „chromatography spectrum” and colorimetric determining by means of dithionite (a colour reaction). The method can be used to determine zinc in quantities of 0,05 mg/l upward in tested water.

Cynk jako mikroelement w przyrodzie i jego znaczenie

Cynk jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych mikroelementów w otaczającym nas środowisku. Prawie zawsze występuje w wodach naturalnych (3), w świecie zwierzęcym i roślinnym (7, 8), w ilościach rzędu μg do setek mg/kg. W większych ilościach cynk działa szkodliwie na żywe ustroje, a nawet toksycznie, w małych jako mikroelement wpływa stymulująco na rozwój organizmów i jest dla nich niezbędny. Cynk jest jednym z podstawowych mikroelementów obok boru, miedzi i manganu (7) koniecznych dla normalnego rozwoju organizmów roślinnych. Ostatnia praca Robinsona (12) potwierdza jak duży jest wpływ cynku od kilku μg do kilkuset mg/kg np. jabłoności u *Aspergillus niger*.

Brak Zn wywołuje u roślin szereg chorób, jak nienormalną przemianę materii powodującą zanik skrobi a zwiększanie się tłuszczu, tanin i innych związków w komórkach (7, 8). Rośliny dla swego rozwoju wymagają stale pewnych niedużych ilości cynku.

W organizmach zwierzęcych cynk znajduje się zawsze; przeważnie w większych ilościach występuje w wątrobie (245 mg/kg) i śledzionie, we krwi (przeciętnie 6,75 mg/l).

Cynk jest jednym z mikroelementów, którego funkcja w organizmie jest niewyjaśniona (7).

Badania na szczurach wykazały, że brak cynku w pokarmach im podawanych wywołuje zahamowanie wzrostu, keratyzację komórek skóry, zaburzenia w absorpcji przewodu jelito-

wego. Obecność cynku wpływa w dużej mierze na proces rozmnażania się zwierząt i według Mussill'a brak cynku jest powodem sterility jakówek (8).

Insulina z cynkiem działa dwukrotnie silniej na kumulację cukru w ustroju niż insulina sama.

W pokarmach spotyka się różne zawartości cynku od kilku μg do kilkuset mg/kg np. jabłko 0,25 mg/kg, śledzie 1000 mg/kg.

W wodzie — jak wzmiankowano na początku pracy — prawie zawsze jest obecny cynk w ilościach różnych i wpływ jego na organizmy roślinne i zwierzęce prawdopodobnie musi być znaczny ze względu na dominującą rolę jaką woda odgrywa w przyrodzie. Ponieważ rola cynku jako mikroelementu w świecie roślinnym i zwierzęcym jest duża, rzeczą bardzo ważną przy oznaczaniu jego zawartości w różnych substancjach jest posiadanie dobrej metody dającej wyniki najbardziej zbliżone do rzeczywistych.

Mikrometody oznaczania cynku

Znane dotychczas mikrometody oznaczania cynku w ilościach kilkunastu mg/kg polegały na oddzieleniu Zn od innych metali za pomocą strącania H_2S , lub wykorzystaniu reakcji specyficznych cynku z szeregiem odczynników organicznych, jak fiolet krystaliczny (4), dition (1), naftydyna i jej homologi (2) i inne.

Najbardziej znaną czułą reakcją na cynk jest reakcja barwna z ditionem, za pomocą której daje się wykryć minimalne ilości cynku (części μg) tworzące z ditionem sole tzw. wewnątrz-zespolone (4). Jednak przy stężeniach cynku poniżej kilku mg/l reakcja z ditionem staje się niespecyficzna, ponieważ

szereg innych metali daje reakcje o podobnym zabarwieniu (4), co prowadzi do niewłaściwych interpretacji wyników. Ogłoszona w ubiegłym roku praca Barnes'a wykazała, że wpływ innych metali przy zawartości cynku mniejszej niż 5 μg w próbce jest trudny do wyeliminowania.

Przy oznaczaniu cynku metodą ekstrakcji chloroformowym roztworem ditizonu, równocześnie z badanego roztworu ekstrahują się częściowo Pb, Bi, Ni, Co, Cu, co w rezultacie daje niepewne wyniki na cynk. Autorzy przy oznaczaniu cynku metodą ditizonową w wodach o zawartości mniejszej niż 2—3 mg/l, napotykali na tego rodzaju trudności, które w świetle przytoczonych wyżej badań za pomocą zwykłych procesów analitycznych trudno było rozwiązać.

Wyda się, że najprostszą i najbardziej pewną byłaby metoda pozwalająca na oddzielenie cynku od innych metali i oznaczenie go dowolną, dostatecznie czułą metodą analityczną.

Chromatograficzne oznaczanie cynku w wodzie

Szereg badaczy podało metody chromatograficznego wykrywania i rozdzielania kationów na bibule (5, 10, 11). Ostatnio Pollard i inni (9) opracowali schemat chromatograficznej analizy jakościowej kationów najczęściej spotykanych. Rozdzielanie i wykrywanie w wodach naturalnych Zn, Fe, Pb, Cu i Al za pomocą chromatografii na bibule podali Hermanowicz i Obuchowska (3).

Obecne ilościowe oznaczanie Zn jest oparte na badaniach uprzednich i stanowi dalszy ciąg cyklu prac nad oznaczaniem mikroelementów w wodach na drodze chromatograficznej.

Zasada oznaczania Zn polega na wyodrębnieniu jego spośród innych kationów obecnych w wodzie, wyeluowaniu go z otrzymanego „widma” chromatogramu i oznaczeniu kolorymetrycznie za pomocą ditizonu.

Część doświadczalna

Odczynniki.

- A) Ditizon 0,01 g w 100 ml chloroformu.
- B) Roztwór rozcieńczony ditizonu: 1 ml roztworu ditizonu (A) i 20 ml chloroformu.
- C) Roztwór wodny amoniaku (NH_3 2%)
- D) Kwas solny (HCl) c. wł. 1,19 roztwór 1 : 1,
- E) Moderator $\text{pH} = 8,2$

{	50 ml 0,1 n H_3BO_3 w 0,1 n
	KCl
	5,9 ml 0,1 n Na OH
	44,1 ml H_2O redest
- F) Solwent

{	alkohol izobutylovoy	16,7 ml
	aceton	64,7 ml
	kwas octowy	5,3 ml
	kwas solny c. wł. 1,19	0,9 ml
	woda destylowana	12,4 ml

Przygotowanie i rozwijanie chromatogramu. Do oznaczeń stosowano metodę

chromatografii na bibule wstępującą i zstępującą. Do chromatogramów używano bibuły Schleichera Nr 579, z której wycinano paski 3,5x39 cm. Jako fazę ruchomą stosowano solvent (F). Przed rozwijaniem chromatogramu paski z bibuły eluowano wymienionym solventem w ciągu 36 godz. w celu całkowitego usunięcia metali i innych zanieczyszczeń z bibuły metodą podaną w pracy (3). Rozwinięcie chromatogramu prowadzono w litrowym cylindrze, w którym umieszczono 5 pasków lub 2 paski, przy zastosowaniu metody zstępującej zgodnie z opisem podanym w uprzedniej pracy (3).

Próbkę badanej wody do oznaczania Zn przygotowano następująco: 100 ml badanej wody odparowywano do sucha na parownicy platynowej na łaźni wodnej. Suchą pozostałość szybko rozpuszczano w 0,5 ml odmierzonoego półmikropipetą HCl (1 : 1) i przelewano do małej probówki zamykanej szczelnym korkiem. W odległości 2,5 cm od końca paska wzdłuż kreski naniesionej zwykłym ołówkiem w poprzek paska, nakładano pipetką z kapilarnym wypływem 0,01 ml badanego roztworu. W przypadku małej zawartości Zn w wodzie nakładano więcej niż 0,01 ml badanego roztworu powtarzając nakładanie kilkakrotnie za każdym razem po wyschnięciu uprzednio nałożonej warstwy. Przy nakładaniu przestrzegano, by roztwór rozplýwał się na pasku możliwie jak najwyżej (5 mm). Dla kontroli oznaczenia nakładano na paski przeważnie różne ilości badanego roztworu. Paski z badaną substancją zestawiono w zestaw składający się z 5 chromatogramów, z których jeden był zawsze przeznaczony na ślepą próbę. Do cylindra, w którym znajdowało się 50 ml solventu wkładano zestaw, końce pasków zanurzano na głębokość 1 cm i pozostawiano do rozwijania chromatogramu. Po przesunięciu frontu solventu na odległość 25—30 cm do góry chromatogramy wyjmowano i suszono w powietrzu.

Przy stosowaniu chromatografii zstępującej, badany roztwór nakładano w odległości 8 cm od końca paska i ze względu na wymiary używanego aparatu do rozwijania można było wziąć tylko 2 chromatogramy. Górne końce chromatogramów wkładano do naczynka z solventem, umieszczonego w aparacie do rozwijania chromatogramów (3). Na dno aparatu wstawiano drugie naczynko z solventem dla wysycenia parami solventu przestrzeni aparatu, przykrywano cylindrem i pozostawiano na kilka godzin.

Po przesunięciu frontu solventu na dół na odległość 25—30 cm chromatogramy wyjmowano i suszono w powietrzu.

Przeciętnie bieg chromatogramów trwał 2—3,5 godzin.

Wywoływanie chromatogramów. W celu określenia miejsca, w którym znajduje się Zn i Fe na rozwiniętym chromatogramie, rozcinano jeden z chromatogramów i na jednej z połówek oznaczano Zn, na drugiej Fe. W tym

celu napyłano chromatogram 2% roztworem amoniaku (C), zwilżano jedną z połówek chloroformowym roztworem ditizonu (A) za pomocą pipety z wyciągniętym kapilarnym końcem. W miejscu, gdzie był cynk, powstawała czerwona plama soli zespolonej ditizonu z cynkiem. Położenie plamy zaznaczano ołówkiem. Drugą połówkę chromatogramu napyłano roztworem aluminonu (sól amonowa kw. aurynotrójkarbonowego). W miejscu, gdzie było Fe powstawała fioletowa plama. Następnie mierzono odległości: przesunięcia się frontu solwentu od miejsca nałożenia badanego roztworu (a) i położenia plamki Zn (b) oraz Fe (c) od wyjściowego

położenia i obliczono $R_{F_{Zn}} = \frac{b}{a}$; $R_{F_{Fe}} = \frac{c}{a}$

Przez porównanie oznaczano na innych chromatogramach położenie Zn i Fe, wycinano odpowiednie kawałki chromatogramu z cynkiem i określano w nim Zn.

Dla wyciągnięcia Zn z bibuły stosowano szereg sposobów: eluowanie wodą, kwasami, spopielenie bibuły i oznaczanie w popiele cynku. Najlepsze rezultaty otrzymano przy eluowaniu cynku chloroformowym roztworem ditizonu z moderatorem o pH=8,2 (D). Pozwalało to na stworzenie jednakowych pH we wzorcach i badanej próbce. Wycinki chromatogramów z Zn mają charakter kwaśny, wobec czego we wzorcach na wodzie destylowanej i w badanej próbce przy dodaniu jednakowej ilości amoniaku powstawały różne pH, co powodowało, że we wzorach o wyższym pH nadmiar ditizonu przechodził do amoniakalnej warstwy wodnej i zabarwienia stawały się nieporównywalne.

Oznaczanie cynku. W celu oznaczenia Zn wycinki chromatogramów wkładano do cylindrów z doszlifowanymi korkami, dodawano po 5 ml rozcieńczonego roztworu ditizonu (B) i po 5 ml moderatora, wstrząsano kilka minut i porównywano z uprzednio w ten sam sposób przygotowanymi wzorcami.

Jeżeli oznaczenie wykonuje się nie tego samego dnia — należy chromatogram napylić 0,1 n HCl i po wyschnięciu postępować jak podano wyżej.

Zasadniczy roztwór wzorcowy chlorku cynku przygotowywano przez rozpuszczenie 2 g chemicznie czystego metalicznego cynku w kwasie solnym i rozcieńczenie wodą destylowaną w kolbie miarowej do 200 ml. Wzorec odpowiadał zawartości 10 mg/ml Zn. Z tego zasadniczego wzorca przygotowywano przy każdej serii pomiarów wzorec roboczy o zawartości 0,001 mg/ml Zn, który służył do przygotowania poszczególnych wzorców o zawartości Zn 0,2 μg , 0,4 μg itd. w próbce.

W celu stwierdzenia jakie wyniki można osiągnąć proponowaną metodą wykonano szereg badań dodając różne ilości Zn do wód o różnym składzie chemicznym, w których uprzednio cynku tą metodą nie wykryto. Część uzyskanych wyników podano w tablicy I.

Jak wynika z przytoczonego zestawienia, znalezione ilości cynku odpowiadają ilościom cynku dodanego do wód o różnym składzie chemicznym. R_F żelaza i cynku różnią się między sobą o 10—15%, tj. znajdują się na granicy dostatecznie dobrego rozdziału dwóch kationów (3).

Biorąc pod uwagę ten fakt, może się zdziwić, że w wycinkach chromatogramu mogą być ślady żelaza, które jednak zupełnie nie wpływają na oznaczanie cynku.

Reasumując powyższe: metoda chromatografii na bibule pozwala w wodach naturalnych ilościowo oznaczyć Zn występujący w ilościach od 0,05 mg/l, a nawet mniejszych. Według proponowanej metody należy: odparować 100 ml wody w parownicy platynowej na łaźni wodnej do sucha, szybko rozpuścić osad w 0,5 ml HCl (1:1) przelać do małej probówki i szczelnie zamknąć. Następnie nałożyć na kilka chromatogramów 0,01 ml lub więcej badanego roztworu ditizonu (B), 5 ml buforu, skłócać w godzin. Chromatogram wysuszyć w powietrzu i sprawdzić na jednym z chromatogramów umiejscowienie cynku z ditizonem. Wyciąć z innych chromatogramów odpowiednie wycinki z cynkiem, włożyć do cylindrów z doszlifowanymi korkami, dodać 5 ml chloroformowego roztworu ditizonu (B), 5 ml buforu, skłócać w ciągu kilku minut i porównać z przygotowanymi wzorcami.

Tablica I.

Ilość znalezionej Zn w wodach, w których stężenie jego jest znane

L. p.	$R_{F_{Zn}}$	$R_{F_{Fe}}$	Dodano Zn w mg/l	Znalezione Zn w mg/l	Uwagi	Metoda chromatografii
1	0,84	0,95	0,2	0,2	Woda destyl.	wstępująca
2	0,84	0,96	0,1	0,1	Woda natural.	"
3	0,85	0,96	0,1	0,08	" "	"
4	0,85	0,97	0,2	0,25	" "	"
5	0,83	0,98	0,4	0,35	" "	"
6	0,87	0,98	0,1	0,1	" "	"
7	0,87	0,98	0,5	0,5	Woda destyl.	"
8	0,88	0,97	0,3	0,3	" "	"
9	0,90	0,99	0,7	0,7	" "	zstępująca
10	0,87	0,96	1,0	0,9	Woda natural.	"
11	0,87	0,98	1,0	0,95	" "	wstępująca
12	0,85	0,97	1,0	1,0	" "	"

Literatura

1. H. Earnes, *Analyst* **76**, 220 (1951)
2. Belcher Nutten i Stephen, *Analyst* **76**, 378 (1951).
3. W. Hermanowicz i I. Obuchowska, *Przem. Chem.* **VI**, 649 (1950).
4. W. Hermanowicz i C. Sikorowska, *Przem. Chem.* **VII**, 353 (1951).
5. W. Kleczkowski, D. Iwanienko, W. Bagajew, W. Raczyński, *Dokł. Akad. Nauk.*, **70**, 275 (1950).
6. I. A. Levis i J. M. Griffiths, *Analyst* **76**, 388 (1951).
7. A. Maksimow, *Mikroelementy i mikronawozy*, Warszawa 1949.
8. G. W. Monier-Williams, *Trace elements in Food*, London, 1949.
9. F. H. Pollard J. F. W. Mc Omie, I. I. M. Elbeich *J. Chem. Soc.* (1951), 466.
10. S. Z. Rogiński i M. M. Janowski, *Izw. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk.* (1952), 59.
11. S. Z. Rogiński i M. M. Janowski *Izw. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk.* (1952), 65.
12. G. Robinson, *Nature* **168**, 211 (1951).

Produkcja kwasu siarkowego z gipsu według metody Müller Kühne

W. Bobrownicki

Gwałtowny wzrost przemysłu stał się powodem powstania w ostatnich latach i to w skali światowej niedoboru kwasu siarkowego, niedoboru, który w dużej mierze jest skutkiem braku podstawowych surowców, a mianowicie siarki oraz pirytu. Toteż coraz bardziej wzrasta zainteresowanie produkcją kwasu siarkowego opartą na gipsie względnie anhydrycie. Problem produkcji kwasu siarkowego z gipsu wyłonił się w Niemczech z początkiem pierwszej wojny światowej, gdy z powodu blokady przemysł niemiecki został odcięty niemal całkowicie od dostaw pirytu. Podobnie jak w Niemczech w roku 1914, nabiera ten problem coraz to większego znaczenia w krajach nie posiadających złóż siarki lub pirytu i skazanych na import w skali światowej deficytowych surowców. W takim położeniu jest obecnie Polska, nic więc dziwnego, że rozwój produkcji kwasu siarkowego w tym właśnie powinien pójść kierunku. Wydaje się też być wskazane zapoznanie się z wieloletnimi doświadczeniami niemieckimi, które zebrane zostały przez H. Kühnego, jednego z współtwórców tej metody w artykule opisującym dzieje jej przemysłowej realizacji¹⁾.

Z początkiem pierwszej wojny światowej zajęto się w Niemczech dwiema metodami produkcji kwasu siarkowego z gipsu. Pierwsza metoda polegała na stapianiu gipsu z kwarcem i węglem i została zrealizowana w dużej instalacji przemysłowej w Neckarzimmern, druga polegająca na prażeniu gipsu z samym tylko koksem — w skali instalacji próbnej. Obie te metody zawiodły pokładane w nich nadzieje. W gazowych produktach reakcji otrzymywano SO_2 obok siarki i COS i nie udawało się tak uregulować procesu technologicznego, aby otrzymać albo siarkę albo też SO_2 . Procesy te nie mogłyby w normalnych warunkach wytrzymać konkurencji z metodami produkcji kwasu siarkowego opartymi o piryt lub siarkę, a to z powodu niemożności znalezienia zastosowania dla całkowicie bezwartościowej szlamki.

W poszukiwaniu rozwiązania palącego wówczas problemu produkcji kwasu siarkowego z gipsu zwrócono uwagę na cytowane przez Lungego²⁾ patenty Cummingsa (ameryk. pat. Nr 342785) i Lakea (ang. pat. Nr 7355), według których przez prażenie gipsu z gliną w szybowym piecu otrzymać można SO_2 i SO_3 obok cementu. Metoda chroniona przez te patenty nie miała praktycznego znaczenia, gdyż w warunkach, w których proces ten chciano prowadzić, siarczan wapniowy nie może reagować z gliną. Ówczesny kierownik badawczego laboratorium nieorganicznego fabryk L. Bayera w Leverkusen W. J. Müller rzucił myśl przeprowadzenia redukcji CaSO_4 koksem, aby następnie powstający przy tej redukcji CaS przerabiać na cement przez spiekanie z gliną bezpośrednio lub też po uprzednim odpędzeniu SO_2 przez prażenie siarczku w obecności powietrza. Müller i Clingstein otrzymali w próbach laboratoryjnych pełnowartościowy klinkier cementowy spiekając w tyglu uformowaną w kształcie kuli mieszaninę gipsu z gliną i koksem. Spiekanie odbywało się w temperaturze 1200° w obecności powietrza, przy czym na mol CaSO_4 stosowano 1 mol C. Uważając na podstawie wyników tych prób laboratoryjnych, że problem jest już całkowicie rozwiązany, zamówiono urządzenie dla fabryki cementu składające się z mieszalników surowców oraz z dwóch obrotowych pieców cementowych o średnicy 2 m i długości 50 m. Surowcem miał być odpadkowy gips otrzymywany w fabryce w dużych ilościach w postaci szlamu. Szlam ten z dodatkiem gliny i koksu postanowiono mleć na mokro w młynach rurowych. Instalacja miała produkować 100 do 120 t SO_3 dziennie. Ponieważ w pierwszym etapie produkcji zrezygnowano z wykorzystania klinkru, nie przewidziano więc młynów służących do jego przemiału. W oczekiwaniu na dostawę zamówionej aparatury postanowiono przeprowa-

dzić próby produkcji w skali półtechnicznej używając do tego celu małego pieca obrotowego. W próbach tych nie udało się uzyskać ani wartościowego klinkru cementowego, ani też gazów zawierających SO_2 o stężeniu pozwalającym na dalszą przeróbkę na ówczesnych aparatach kontaktowych. Klinkier był bezwartościowy z powodu dużej bardzo zawartości CaSO_4 i CaS , podczas gdy zawartość SO_2 w gazach nie dochodziła nawet do 2%. W tym stanie rzeczy dalsze kierownictwo prac badawczych nad tym problemem objął w roku 1916 H. Kühne. W wyniku prac prowadzonych w dalszym ciągu na aparaturze próbnej udało się na tyle opanować sytuację, że w procesie prażenia uzyskano gaz o dostatecznie wysokim stężeniu SO_2 , natomiast klinkru cementowego nie zdołano uzyskać. Ponieważ, jak się wówczas wydawało, został już pozytywnie rozwiązany palący problem produkcji kwasu siarkowego z gipsu, nie przywiązywano zbytnej wagi do drugiej części problemu tj. do otrzymywania cementu, gdyż uważano, że to zagadnienie będzie można rozwiązać na aparaturze przemysłowej. Z końcem 1916 r. ukończono budowę zamówionej instalacji przemysłowej i stosownie do umowy, według której uruchomienie jej należało do dostawcy, kierownik techniczny firmy dostarczającej aparaturę przystąpił do uruchomienia pieców cementowych. Ośmiodniowe próby uruchomienia pieców nie dały żadnych rezultatów. Z pieców wypływała strumieniem płynna masa, która zastygając następnie w bębnach chłodniczych zatykała je, lub też w piecu tworzyły się nagromadzenia materiału w kształcie wałków kilkumetrowej długości i metrowej średnicy, które przewalały się przez piec. Kühne oraz Clingstein w ciągu $1\frac{1}{2}$ roku bezskutecznie walczyli z trudnościami uruchomienia fabryki i doszli wreszcie do wniosku, że urządzenie i sposób prowadzenia ruchu, właściwe dla produkcji cementu z surowców normalnie do tego celu stosowanych, nie nadają się do produkcji cementu z gipsu.

Z doświadczeń zebranych podczas ruchu pieca próbnego wynikała konieczność odpowiedniego dozowania paliwa, konieczność mierzenia ciągów na wlocie i wylocie pieca, regulacji dopływu surowca do pieca, regulacji ciągów itp. Największą trudność sprawiała okoliczność, że ciąg w piecu był niezmienny, zależał bowiem od wentylatora obsługującego instalację kontaktową. Trudności tej nie można było uniknąć przez częściowy upust gazów prażalniczych na zewnątrz, a to ze względu na zanieczyszczenie atmosfery dużymi ilościami SO_2 . Po pewnym czasie udało się opanować ruch na tyle, że otrzymywano stałe i dostatecznie wysokie stężenia SO_2 , natomiast nie można było otrzymać klinkru cementowego. Najczęściej zawierał klinkier zbyt duże ilości CaS , często otrzymywano z pieca strumień stopionego CaSO_4 ,

przy czym w pierwszym wypadku rozpadał się przy ostudzeniu na subtelny pył, który bardzo utrudniał pracę przy piecach. Dalsze doświadczenia wskazały na nieracjonalność stosowania metody mokrej. Przy mieleniu na mokro surowców koks jako lżejszy gromadził się na powierzchni szlamu, tak że mieszanica surowca dochodziła do pieca z różną zawartością C. Tiksotropowe własności szlamu gipsowego wymagały aż 67% dodatku wody dla uzyskania dostatecznej płynności dla transportu szlamu. Z gazów prażalniczych, które wychodząc z pieca posiadały temperaturę 300°C , należało wykondensować aż 200 t pary wodnej, co było dużą komplikacją, gdyż z powodu obecności SO_2 w gazach nie można było zastosować bezpośredniego chłodzenia przez natrysk wodą.

Gazy prażalnicze przed wprowadzeniem ich do aparatury kontaktowej oczyszczano na filtrach koksowych. Filtry te w krótkim bardzo czasie zatykały się siarką, której jednak w gazach prażalniczych nie znajdowano. Okazało się, że COS znajdujący się w gazach reagował na koksie z parą wodną, przy czym wydzielala się siarka. Z czasem nauczono się prowadzić proces w ten sposób, aby unikać powstawania COS przy prażeniu. Ponieważ nie można było opanować problemu usuwania pary wodnej z gazu, zaprzestano stosowania szlamu gipsowego przechodząc na anhydryt, który dla zrobienia go na szlam wymagał tylko 30%-owego dodatku wody. Przy wprowadzeniu tej modyfikacji natrafiono na szereg nowych trudności ruchowych. Mimo bardzo intensywnego mieszania szlamu w zbiornikach zapasowych następowało oddzielanie się jego składników.

Z tego powodu porzucono metodę mokrą przygotowywania szlamu uruchamiając już z końcem 1917 r. przebudowaną instalację, w której mielenie i mieszanie surowców przeprowadzano na sucho. Nowa instalacja dawała gazy o wysokiej zawartości SO_2 , trudności jednak sprawiało pylenie, które dopiero znacznie później udało się usunąć przez zastosowanie trójstopniowego odpylania. Odpylanie takie składało się z elektrostatycznego odpylacza suchego, płuczki i odpylacza elektrostatycznego mokrego.

Klinkier w dalszym ciągu nie nadawał się do użytku, stapał się w piecu na skutek dużej zawartości CaSO_4 lub też z powodu obecności CaS . W wypadku występowania CaS w klinkrze następowało groźne wytapianie się wymurówki pieca. Nieraz w ciągu 2 godzin znikała 20 cm wymurówka na długości wielu metrów. Piec w ciągu $1\frac{1}{2}$ roku próbnego ruchu musiano wymurować aż 20 razy. Cegła magnezytowa, jedynie odporna w tym wypadku, w czasie wojny nie była dostępna. Dopiero w dużej instalacji wybudowanej w Wolfen w latach trzydziestych zastosowano wymurowanie z cegły magnezytowej eliminując w ten sposób trudności związane z małą odpornością stosowanych dotychczas materiałów. W

dalszym ciągu stwierdzono, że zawartość węgla w mieszance odgrywa najważniejszą rolę przy prowadzeniu procesu, a specjalnie wpływa na zachowanie się masy w najgorętszym miejscu pieca (w tak zwanej strefie klinkru) oraz na zawartość siarki w klinkrze. Już nieznaczne wahania w zawartości węgla w górę lub w dół miały bardzo nie mile skutki. Oznaczanie analityczne węgla w mieszance wymagało wiele czasu i nie było zawsze dostatecznie ścisłe, aby na podstawie tych danych można było regulować proces technologiczny. Mimo zastosowania najlepszych jakie były wówczas do dyspozycji wag automatycznych i mieszalników, mieszanka nigdy nie była na tyle jednolita, aby próba z niej pobrana odpowiadała składem całości. Celem stwierdzenia wpływu, jaki wywiera zawartość węgla na bieg procesu, postanowiono w sposób systematyczny zmieniać ilość węgla w mieszance idącej do pieca. Ponieważ materiał przebywał w piecu 4 godziny, a więc dopiero po upływie tego czasu można było stwierdzić, jaki wpływ na przebieg procesu miała w danym wypadku przeprowadzona zmiana zawartości węgla w mieszance. Przy próbach tych wyłoniły się trudności i zdarzało się, że w ciągu 4 godzin wypływał z pieca strumień płynnej masy zasytowanej w bębnach chłodniczych.

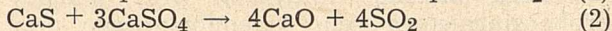
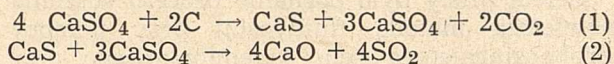
Ponieważ przypuszczano, że ustalony przez Müllera stosunek zawartości węgla do siarczany wapniowego był zbyt wysoki, w próbach przeprowadzonych w 1918 r. zmniejszano systematycznie co cztery godziny zawartość węgla w mieszance o $\frac{1}{10}$. Przy zmniejszeniu zawartości węgla z 8,8% C do 4,4% C otrzymano klinkier bez zarzutu, którego zawartość SO_3 odpowiadała normom ustalonym dla cementu portlandzkiego, który zawierał tylko ślady S.

Ustalony przez Müllera stosunek 1 mol CaSO_4 na 1 mol C, optymalny w doświadczeniach prowadzonych w skali laboratoryjnej, okazał się nieodpowiedni przy przejściu na piec obrotowy. Należy w tym wypadku stosować proporcję 1 mol CaSO_4 na 0,5 mola C. Tu nawiasem zaznaczyć należy, że według raportu BIOS 678 w Wolfen stosowano mieszankę, w której na 1 mol CaSO_4 wypadało z górą 0,6 mola C.

Ustalone w Leverkusen optymalne warunki procesu produkcji kwasu siarkowego z gipsu

znalazły potwierdzenie w instalacjach w Billingsham i St. Chamas oraz w dużej fabryce tego rodzaju w Wolfen. Utrzymanie bardzo dokładnego składu mieszanki i utrzymanie stałej atmosfery w piecu gwarantują otrzymanie gazu i klinkru odpowiadającego normom ustalonym dla cementu portlandzkiego. Jedynie zakłócenia w składzie mieszanki i w atmosferze piecowej mogą być powodem ruchomych trudności. Możliwość uzyskania w procesie dobrego cementu zapewniła tej produkcji gospodarcze podstawy. Na podstawie doświadczeń uzyskanych w fabryce w Wolfen stwierdzić można, że w wypadku blisko położonych złóż gipsu, a lepiej anhydrytu metoda produkcji kwasu siarkowego z gipsu opracowana przez Müllera i Kühnogo może konkurować z powodzeniem z metodą opartą o piryt. W pewnym stopniu słabą stroną metody gipsowej jest konieczność instalowania w tym wypadku dużych jednostek. Przyczyną otrzymywania przez Müllera w próbach laboratoryjnych mimo wysokiej zawartości węgla w mieszance stosunkowo dobrego klinkru oraz niestapianie się surowca w tychże próbach tłumaczy Kühne odmiennym sposobem podgrzewania mieszanki w tyglu oraz w piecach cementowych.

W piecu obrotowym zachodzą prawdopodobnie następujące reakcje:



Początkowo powstaje z CaSO_4 i C siarczek wapnia. Reakcja ta zaczyna się przy 700°C , następnie reaguje CaS z CaSO_4 , przy czym powstaje CaO i SO_2 . W dalszym ciągu zachodzi w najgorętszej strefie reakcja CaO z Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SiO_2 , w wyniku czego powstaje klinkier cementowy. Nadmiar węgla staje się powodem zbyt wysokiej zawartości CaS w klinkrze, podczas gdy niedomiar jego jest powodem zbyt dużej zawartości CaSO_4 .

Literatura

1. H. Kühne, Entwicklung des Gips-Schwefelsäure — Verfahrens nach Müller — Kühne, Chemie — Ing. Technik, 21, 227, (1949).
2. G. Lunge, Handbuch der Soda — Industrie, I, 1009, Braunschweig 1903.

Pracownicy Nauki — wzbogacajcie naukę polską nowymi odkryciami, badaniami i wynalazkami. Uczynicie Polską Akademię Nauk godną spadkobierczynią wielkich tradycji: Kopernika, Śniadeckich, Lelewela, Curie-Skłodowskiej — potężną kuźnią myśli badawczej w służbie Narodu.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM.

O suszeniu gazów metodą fluidyzacji

J. Ciborowski i J. Roszak

66. 074. 31 : 66. 081

Instytut Chemii Ogólnej

Głównym celem tej pracy było ustalenie podstawowych zależności w procesie przenikania masy między wilgotnym powietrzem i drobnoziarnistym żelazem krzemionkowym w fazie fluidalnej. Wykonane pomiary pozwoliły obliczyć wielkości współczynników przenikania masy i określić ich zależność od licznych parametrów procesu. Stwierdzono pewne podobieństwo między współczynnikami przenikania ciepła i masy w układzie fluidalnym.

Целью исследования было определение основных зависимостей в процессе передачи массы между влажным воздухом и мелко-зернистым силикагелем в кипящем слое. На основании измерений вычислены коэффициенты передачи массы и определена их зависимость от ряда параметров процесса. Показано некоторое сходство коэффициентов теплопередачи и передачи массы в кипящем слое.

The principal aim of investigation was to establish fundamental relation in the process of mass transfer between humid air and fine-grain silica-gel in fluidized phase. The measurements in batch operation permitted to calculate the value of mass transfer coefficients and to determine their dependence from several parameters of the process. A certain analogy between heat and mass transfer in the fluidized system has been found.

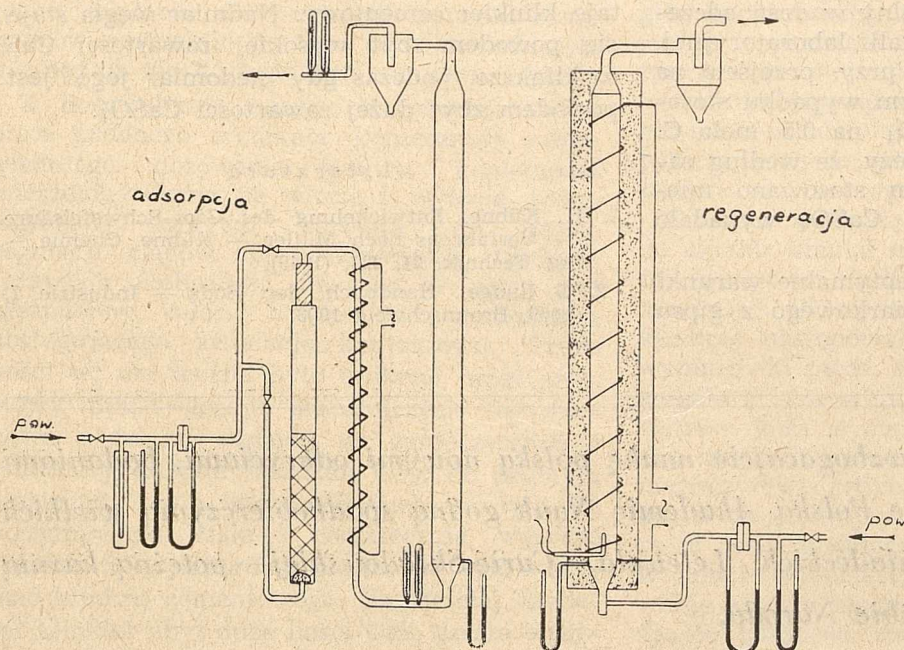
Celem pracy było poznanie procesu suszenia powietrza metodą fluidyzacji przy pomocy drobnoziarnistego żelaz krzemionkowego oraz zbadanie ogólnych zależności dla współczynników przenikania masy między gazem i ciałem stałym w fazie fluidalnej.

Aparatura i metoda

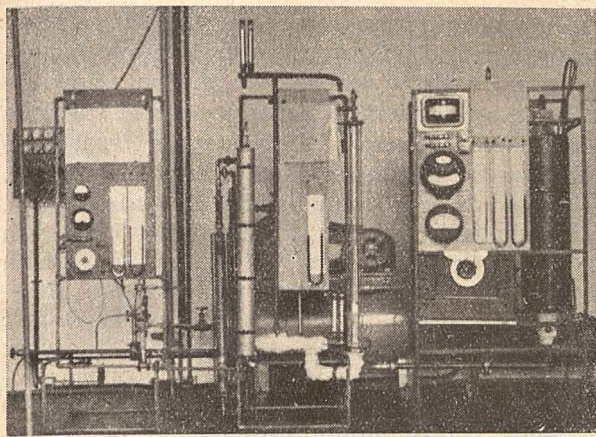
Zasadniczą częścią aparatury pomiarowej była szklana kolumna ($\varnothing = 34$ mm), długości

115 cm, zamknięta u dołu płytką porowatą ze spiekanej stali, u góry zaś połączona z cyklonem (rys.1). Powietrze ze sprężarki przechodziło przez wentyl redukcyjny, wyrównywacz ciśnienia i zwężkę pomiarową do rury szklanej, zaopatrzonej w belkotkę i wypełnionej pierścieniami Raschiga, zalanymi wodą. Stopień nasycenia powietrza w tej rurze dawał się regulować przez zmianę wysokości słupa wody lub przez przeprowadzenie przez ten nawilżacz tylko

części powietrza. Nawilżone powietrze przepływało następnie przez filtr z waty oraz elektryczny grzewacz, a następnie wchodziło do kolumny fluidyzacyjnej. Między grzewcą i kolumną znajdował się psychrometr. Powietrze po przejściu przez fluidalną warstwę żelaz krzemionkowego w kolumnie przepływało dalej przez cyklon a także przez psychrometr, mierzący wilgotność powietrza opuszczającego układ. Dodatkowy zestaw aparatury (rys. 2) służył do regeneracji żelaz krzemionkowego w strumieniu gorącego powietrza. Istot-



Rys. 1.



Rys. 2.

ną jego częścią była dwucalowa rura żelazna, ogrzewana nawiniętą na niej kantalową spiralą grzejącą. Powietrze dopływało tu także od dołu, a stąd suszenie żelu krzemionkowego odbywało się również na zasadzie fluidyzacji.

Do doświadczeń użyty był zmielony żel krzemionkowy o następujących średnicach:

Tabl. 1

Nr sita	średnica, mm	Przeciętna średnica
20 - 40	0,834—0,416	0,590
40 - 60	0,416—0,247	0,321
60 - 80	0,247—0,178	0,210
80 - 100	0,178—0,147	0,163
100 - 200	0,147—0,074	0,105

Ciężar właściwy, oznaczony piknometrem przy pomocy wody, wynosił: $2,16 \text{ g/cm}^3$, a ciężar pozorny, oznaczony przy pomocy rtęci (duże napięcie powierzchniowe) był równy: 1,2. Według Hougena¹⁾ najodpowiedniejsza temperatura regeneracji leży w granicach $120^\circ - 180^\circ \text{C}$. W doświadczeniach wykonanych w ramach tej pracy regeneracja przebiegała w tempera. 150°C , utrzymywanej przy pomocy termoregulatora.

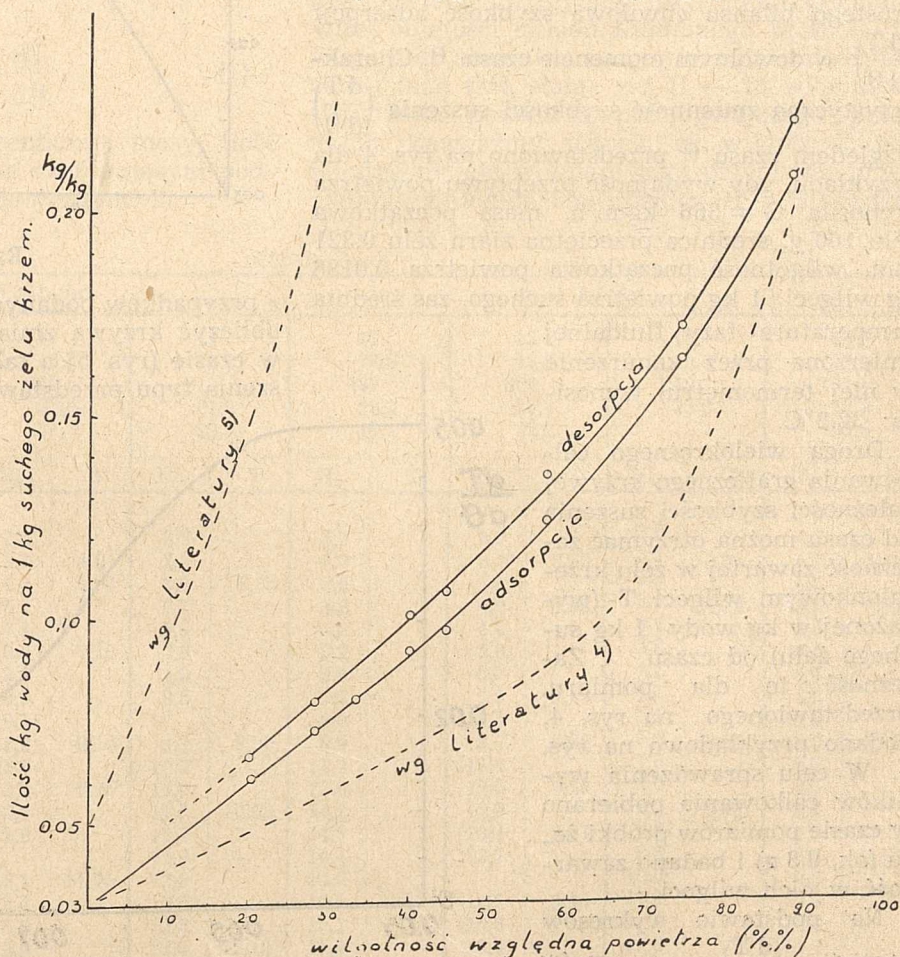
Doświadczenia polegały na mierzeniu prędkości przepływu, wilgotności powietrza wchodzącego z kolumny, wysokości słupa fluidalnego i jego temperatury, oraz na pobieraniu próbek żelu krzemionkowego (ok. 0,3 g) i oznaczaniu przez wyprężanie zawartej w nim wody. Probki były po-

bierane przy pomocy ampulki metalowej, spuszczonej na druciku z góry do fazy fluidalnej. Pomiary wilgotności odbywały się przez odczytanie wskazań obu termometrów na psychrometrze i użycie wykresu suszarniczego przy uwzględnieniu odpowiednich poprawek na odchylenia ciśnienia ogólnego od normalnego.

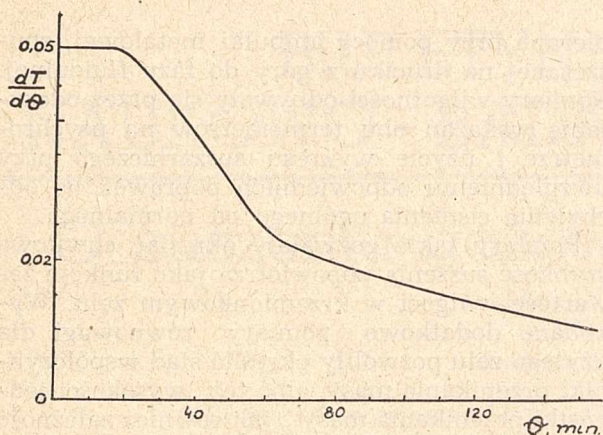
Pomiary takie pozwalały określać chwilową szybkość suszenia powietrza jako funkcję zawartości wilgoci w krzemionkowym żelu. Wykonane dodatkowo pomiary równowagi dla użytego żelu pozwoliły określić stąd współczynniki przenikania masy, albo też „wysokości jednostki przenikania masy”, jak również zależność tych wielkości od ważniejszych parametrów procesu.

Wyniki pomiarów

Pomiary równowagi polegały na przepuszczaniu przez warstwę fluidalną żelu krzemionkowego powietrza o określonej wilgotności przez tak długi okres, aż ustaliła się wilgotność fazy stałej. W celu sprawdzenia wyników wybrano metodę dochodzenia do stanu równowagi dwiema drogami: przez adsorpcję i przez desorpcję, czyli wyznaczano zawartość wilgoci w żelu krzemionkowym przy stałej wilgotności powietrza raz przez nawilżanie suchego żelu do stanu równowagi, a drugi raz przez suszenie zwilżonego żelu. Jest rzeczą znaną¹⁾, że dla ciał o wysokiej porowatości występuje zjawisko tzw.



Rys. 3.



Rys. 4

histerazy adsorpcji. Stwierdzono²⁾, że ilość zaadsorbowana w stanie równowagi jest zależna od kierunku podchodzenia do stanu równowagi. Stąd też otrzymano dwie dość zresztą blisko leżące krzywe, jedną dla adsorpcji, a drugą dla desorpcji. Wyniki pomiarów równowagi w temperaturze 25°C przedstawione są na rys. 3. Dla porównania podane są tam również krzywe równowagi dla dwóch żelów o różnej zdolności adsorpcyjnej^{4,5)}. Różne położenie krzywych wskazuje, jak duże znaczenie dla równowagi posiada metoda produkcji żelu krzemionkowego.

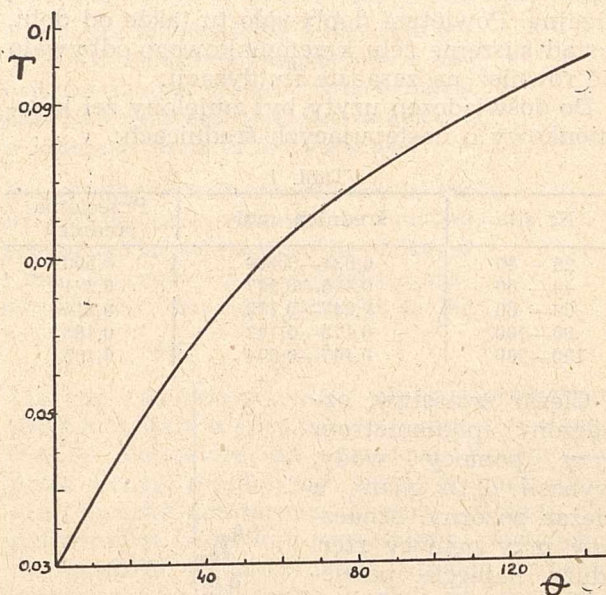
Pomiary prędkości przepływu oraz wilgotności powietrza wchodzącego i wychodzącego z kolumny pozwalają obliczyć na podstawie prostego bilansu chwilową szybkość adsorpcji $\left(\frac{dT}{d\theta}\right)$ w dowolnym momencie czasu θ . Charakterystyczną zmienność szybkości suszenia $\left(\frac{dT}{d\theta}\right)$ względem czasu θ przedstawiono na rys. 4 dla przykładu, gdy wydajność przepływu powietrza wynosiła $G = 366 \text{ kg/m}^2\text{h}$, masa początkowa żelu 100 g, średnica przeciętna ziarn żelu 0,321 mm, wilgotność początkowa powietrza 0,0186 kg wilgoci / 1 kg powietrza suchego, zaś średnia temperatura fazy fluidalnej (mierzona przez zanurzenie w niej termometru) wynosiła: 32,2°C.

Drogą wielokrotnego całkowania graficznego krzywej zależności szybkości suszenia od czasu można otrzymać zależność zawartej w żelu krzemionkowym wilgoci T (wyrażonej w kg wody / 1 kg suchego żelu) od czasu. Zależność tę dla pomiaru, przedstawionego na rys. 4, podano przykładowo na rys. 5. W celu sprawdzenia wyników całkowania pobierano w czasie pomiarów próbki żelu (ok. 0,3 g) i badano zawartość w nich wilgoci.

Na podstawie wykresów funkcji $\left(\frac{dT}{d\theta}\right)$ oraz (T, θ)

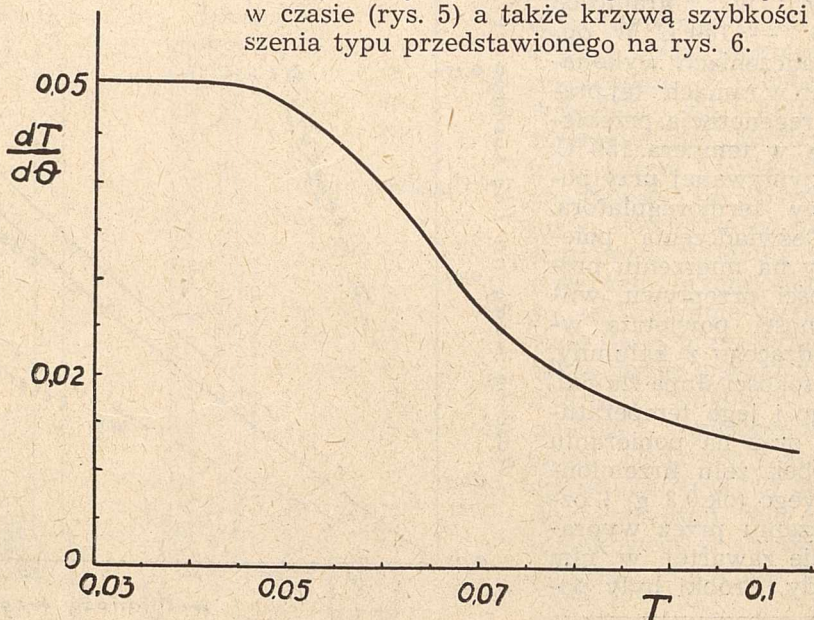
(rys. 4, 5) możemy określić szybkość suszenia w zależności od wilgotności żelu krzemionkowego, (rys. 6). Na wykresie tym można zauważyć krótki zresztą odcinek stałej prędkości suszenia przez niemal suchy żel. Następnie widać, że przy wzroście czasu, a więc i wilgotności żelu, szybkość suszenia spada asymptotycznie do zera.

Szczegółowe wyniki pomiarów w różnych przypadkach podane są w tabelach 2, 3, 4, 5, gdzie d — oznacza średnicę ziarn w mm; m — masę żelu w kolumnie w kg; L — wysokość słupa pyłu w cm; G — wydajność przepływu powietrza w $\text{kg/m}^2\text{h}$; H_1 — wilgotność powietrza wchodzącego, (g wody / 1 kg powietrza suchego); H_2 — wilgotności powietrza odlotowego; t — temperaturę ładunku na początku procesu; T — mierzoną wilgotność żelu (% wilgoci), zaś θ — czas w minutach. Dla każdego



Rys. 5.

z przypadków podanych w tych tabelach można obliczyć krzywą zmian wilgotności fazy stałej w czasie (rys. 5) a także krzywą szybkości suszenia typu przedstawionego na rys. 6.



Rys. 6.

Tabela 2

d = 0,590 mm										m = 0,1 kg							
Nr	1		2		3		4		5		6		7		8		
H ₁	11,9		17,2		18,3		17,4		16,5		15,8		19,0		17,8		
G	705		580		540		470		370		335		280		280		
L	25,5		25,2		25,0		24,4		23,5		23,2		22,2		22,2		
t	27,0		25,2		26,2		26,1		26,5		25,7		26,2		27,1		
Θ	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	
5	2,1		3,2		3,7		3,9		3,0		3,4		4,5		4,4		
10	2,1	3,58	3,2	3,82	3,7	3,70	3,9	3,42	3,0	3,34	3,4		4,4		4,4		
15	2,4		3,2		3,7		3,9		3,0		3,4	3,52	4,5	3,47	4,5		
20	2,5		3,3		3,8		4,0		3,0		3,5		4,7		4,6		
25	3,4	4,71	3,4	5,20	4,2	4,92	4,6	4,32	3,1	4,12	3,6		5,4	3,92	5,1		
30	4,1		3,8		4,7		5,0		3,5		4,0	4,22	5,7		5,9		
35	4,9		4,3		5,2		5,6		3,6		4,2		6,3		6,3		
40	5,8		4,7	6,15	5,4		6,2		3,9		4,9		6,9		6,7		
45											5,4		7,5		7,4		
50	7,6	8,37	5,4		6,2	7,86	6,6		4,5	6,18	5,8	5,60	8,4	5,27	8,3		
60	8,0		6,1		6,8		7,2	7,23	5,1		6,7		9,0		8,7		
70	8,5		6,8		7,4		7,7		5,7		7,4		9,7		9,1		
80	8,4	9,81	7,5	10,18	8,0	9,22	8,4		6,1		8,0		10,1		9,5		
90			8,4						6,7		9,2		10,8		10,0		
100	9,5		8,8		8,7		8,9		7,3		9,7	7,18	11,1		10,7		
110	9,8	10,26	9,3		9,3		9,2		8,0	8,32	10,0		11,3		11,4		
120			10,0		10,1		9,5		8,7		10,5		11,6	7,73	11,8		
130	10,5		10,6		10,9		10,0		9,4		11,2		11,8		12,1		
140	10,8		11,3		12,0		10,5		10,0		12,0				12,5		

Dyskusja i wnioski

Szybkość nawilżania wyrażona była jako pochodna ($dT/d\Theta$), stąd jeżeli ilość suchej substancji żelu krzemionkowego w aparacie wynosi S, to ($S \cdot dT/d\Theta$) oznaczać będzie ilość wilgoci oddanej przez powietrze do żelu krzemionkowego w jednostce czasu.

$$w = S \cdot \frac{dT}{d\Theta} \quad (1)$$

Stosownie do praw przenikania masy, ilość ta może być przedstawiona następującym podstawowym równaniem kinetycznym:

$$w = (k_g \cdot a) \cdot (H - H_1)_s \cdot V \quad (2)$$

gdzie k'_g — to zmodyfikowany współczynnik przenikania masy od strumienia powietrza do powierzchni wilgoci zawartej w kapilarach fazy stałej — wyrażony w ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$); a — to stosunek powierzchni czynnej fazy stałej do całkowitej objętości układu fluidalnego V ; H_1 — to wilgotność absolutna na powierzchni międzyfazowej (nad fazą stałą), zaś H — to wilgotność strumienia powietrza przepływającego przez układ. Zauważmy jednak, że wilgotność powietrza maleje w miarę jego przepływu przez warstwę fluidalną, stąd różnica ($H - H_1$) będzie

Tabela 3

d = 0,321 mm								m = 0,1 kg							
Nr	9		10		11		12		13		14		15		
H ₁	17,6		15,7		15,8		16,8		18,6		19,0		17,4		
G	1350		860		817		487		366		240		137		
L	38,0		33,0		31,0		28,3		25,2		25,6		23,2		
t	32,1		31,3		29,8		30,2		32,2				25,8		
Θ	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	
5	3,1		3,1		2,3		3,3		3,7		3,6		4,7		
10	5,2		3,1	4,64	2,3		3,3		3,7	3,83	3,6	3,56	4,7	3,37	
15	6,3		4,3	5,30	3,0	5,25	3,5		3,8		3,6		4,5		
20	9,2		5,4		4,7		3,8		4,2	4,68	3,6	4,12	4,5	3,86	
25	10,4		7,1		5,6		4,2		4,8		3,7		4,5		
30	11,2		8,3	7,10	7,0		5,2		5,8		3,9		4,7		
35	11,8		9,1		7,9		5,8		6,7		4,2		4,7		
40	12,2		9,9		8,6		7,2		7,6	6,15	4,6		4,8		
45	12,6		10,5				8,0		8,5		5,1		4,9		
50	13,0		11,2	9,10	9,7	9,20	9,5		9,7	6,96	5,5	5,52	5,0	5,08	
60	13,5		11,6		10,3		11,2		11,4		7,0		5,3		
70	13,7		12,2	9,75	11,0		13,6		12,5	7,56	8,0		6,1		
80	13,7		12,2		11,5	10,83	14,2		12,9		8,7	6,90	6,7		
90	14,2		12,8		11,7		14,5		13,4	8,21	9,2		7,4		
100	14,4				12,0		14,4		13,7		9,8		8,4	7,12	
110	—		13,1	11,75	12,3		14,6				10,6		9,2		
120	14,5		13,4		12,5		14,9		14,2	9,10	11,1		9,8		
130	—		13,6		12,8		15,1		15,8		11,4		10,5		
140	14,5		13,9		13,0	13,19	15,2		16,4		11,8		11,7		

Tabela 4

d = 0,210 mm						m = 0,1 kg				
Nr		22		23		24	25	26		
H ₁		13,1		14,4		14,4	17,9	15,4		
G		717		550		386	290	143		
L		37,0		35,2		32,5	31,5	27,3		
t		27,9		23,6		24,5	25,1	25,2		
Θ	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T
5	2,4		2,6		3,0		4,8		2,9	
10	2,3	3,62	2,6		2,5		4,8	3,47	2,8	3,27
15	2,8		2,7		2,5	4,03	4,8		2,9	
20	3,9	4,12	2,8		2,5		4,8		2,9	
25	5,1		3,6		2,5	4,71	4,8	4,27	2,9	4,08
30	6,3	5,68	4,4		2,8		4,8		3,3	
35	7,4		5,1		3,1		5,1		3,5	
40	7,9	8,07	5,6		3,7	5,66	5,4	5,25	3,6	5,12
45	8,7		6,1				5,8		3,9	
50	9,1		7,1		4,3		6,0		4,5	
60	9,8		7,8		5,2	6,74	6,6		4,9	
70	10,2	10,14	8,4		6,2		7,1		5,4	6,17
80	10,3		8,9		7,2	7,57	7,8	8,91	5,8	
90	10,5		9,2		7,8		8,5		6,4	
100	10,8		9,7		8,4	8,19	9,2		6,7	
110	11,2	10,93	10,0		8,9		9,5		6,9	
120	11,5		10,3		8,6		9,9		7,6	
130	11,7						10,4			
140	11,8		11,1		9,3				8,1	

zmienna i dlatego w ostatnim równaniu występuje zastępcza średnia wartość $(H - H_1)_s$. Wartości H_1 wilgotności nad powierzchnią wody w kapilarach, mogą być odczytane z krzywej równowagi (rys. 3), jeżeli znana jest ogólna zawartość wilgoci T w fazie stałej. Zasadniczą cechą układu fluidalnego jest szybkie mieszanie się fazy stałej, skąd wynika jednakość zawartości wilgoci T w każdym miejscu układu fluidalnego, a stąd stała w danym momencie H_1 — n a całej wysokości słupa żelu krzemionkowego. Wilgotność powietrza na wlocie wynosi H_1 , zaś w miejscu wylotu z układu H_2 , stąd w miejscach tych różnice wilgotności

w strumieniu nad powierzchnią wody wynoszą $(H_1 - H_i)$ oraz $(H_2 - H_i)$. Teoria przenikania masy wykazuje, że zastępcza różnica $(H - H_i)_s$ jest równa średniej logarytmicznej różnic wilgotności na obu końcach układu:

$$(H - H_i)_s = \frac{(H_1 - H_i) - (H_2 - H_i)}{\ln \frac{H_1 - H_i}{H_2 - H_i}} \quad (3)$$

W momencie początkowym procesu, gdy żel krzemionkowy jest jeszcze niemal zupełnie suchy, wartość równowagowa H_1 jest znikomo mała, a stąd zastępcza różnica wilgotności wynosi:

Tabela 5

d = 0,163 mm						m = 0,1 kg						
Nr	29		30		31		32		33		34	
H ₁	14,3		17,5		15,4		12,8		14,2		14,9	
G	740		560		450		382		370		340	
L	33,5		33,2		32,8		32,0		31,8		31,2	
t	22,6		21,3		22,2		22,0		23,2		22,2	
Θ	H ₁	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T	H ₂	T
5	2,9		3,9		3,4		3,2		2,6		3,0	
10	2,9		3,9	4,11	3,4		2,5		2,6	3,46	3,0	3,32
15	3,0		3,9		3,4	4,32	2,3	3,55	2,6		2,9	
20	3,3		3,9		3,4		2,3		2,6		3,0	
25	3,4		4,2	4,82	3,4	4,61	2,3	4,45	2,9	4,15	3,0	3,86
30	3,4		4,2		3,6		2,3		3,0		3,1	
35	3,4		4,5		3,6		2,5		3,3		3,2	
40	3,5		4,8	6,20	4,0	5,04	2,8	5,30	3,5	5,18	3,4	4,52
45	3,7		5,3		4,1		3,1		4,0		3,6	
50	3,6		6,5		4,5		3,5		4,6		4,4	
60	3,9		7,3		5,3		4,2	6,35	5,3		5,2	
70	4,3		8,2		5,9	6,80	5,0		5,8		5,6	
80	4,8		9,2	7,60	6,6		5,7	7,23	6,2	7,01	6,4	6,12
90	5,4		10,3		7,1		6,1		6,8		7,1	
100	5,9		10,9		7,8		6,8	8,06	7,7		8,1	
110	6,3		11,5		8,1		7,3		8,1		8,5	
120	6,7		11,7		8,4		6,9		8,3		9,1	
130	6,9		12,2		9,0						9,6	
140	7,5		12,5		9,6		7,7	9,16	8,9			

$$(H - H_1)_s = \frac{H_1 - H_2}{\ln \frac{H_1}{H_2}} \quad (4)$$

Znajomość współczynników przenikania masy ma wielkie znaczenie praktyczne, gdyż pozwala obliczać objętość układu, gwarantującą żądany stopień przemiany, co w układzie fluidalnym jest równoważne z określeniem wysokości słupa fazy fluidalnej, potrzebnej do otrzymania określonego osuszenia powietrza. Wysokość tę można obliczyć w prosty sposób. Ilość wilgoci wyrażona równaniem (1) da się też przedstawić za pomocą iloczynu ilości przepływającego powietrza ($G \cdot F$) oraz zmiany jego wilgotności ($H_1 - H_2$):

$$w = G \cdot F (H_1 - H_2), \quad (5)$$

gdzie G — wydajność przepływu powietrza, zaś F — przekrój kolumny lub słupa fazy fluidalnej. Przyrównując wyrażenia (5) i (2) oraz uwzględniając, że objętość V jest równa iloczynowi przekroju F i wysokości słupa fazy fluidalnej L , otrzymamy po pewnym przekształceniu:

$$L = \left[\frac{G}{k_g' \cdot a} \right] \cdot \frac{(H_1 - H_2)}{(H - H_1)_s} \quad (6)$$

Wyrażenie występujące tu w nawiasie kwadratowym nosi nazwę jednostki wysokości przenikania masy i określane bywa symbolem H.T.U.

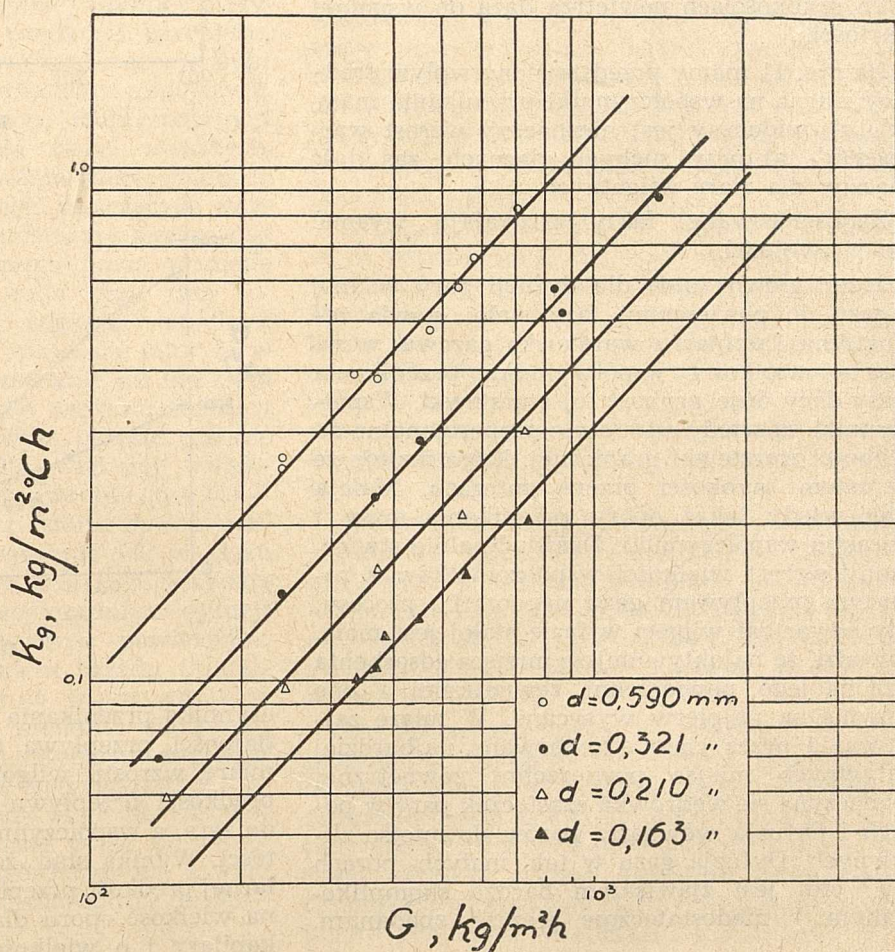
$$\text{H.T.U.} = G/k_g' \cdot a \quad (7)$$

Teoria przenikania mas wykazuje, że w przeciwieństwie do współczynnika ($k_g \cdot a$) wysokości H.T.U. zależą w niewielkim zazwyczaj stopniu od szybkości przepływu gazu, co stanowi zaletę praktyczną tego pojęcia.

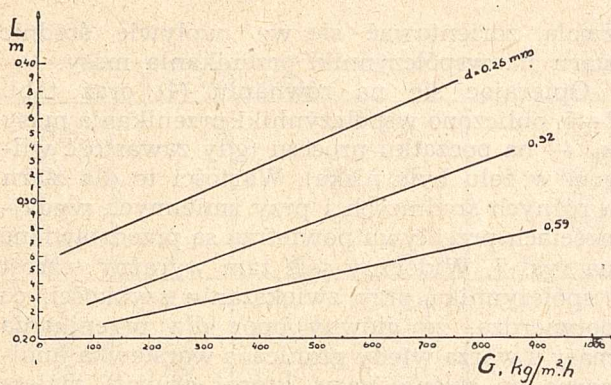
Do celów praktycznych wystarcza znajomość iloczynu ($k_g \cdot a$). Obliczenie samego współczynnika k_g — nie jest możliwe, gdyż nie wiemy jaka część olbrzymiej zresztą powierzchni ziarn żeluz bierze udział w procesie. Traktując jednak w przybliżeniu ziarna jako kuliste, możemy obliczyć wartość a , i stąd również współczynnik k_g . Bezwzględne wartości tych współczynników nie będą miały oczywiście znaczenia, ale stosunki ich dla ziarn o różnej wielkości będą poprawne, czyli, że po-

zwolą zorientować się we wpływie średnic ziarn na współczynniki przenikania masy.

Opierając się na równaniu (4) oraz tabl. 2—5, obliczono współczynniki przenikania masy k_g — na początku procesu (gdy zawartość wilgoci w żeluz była niska). Wartości te dla ziarn o różnych średnicach i przy zmiennych wydajnościach przepływu powietrza są przedstawione na rys. 7. Widoczny jest tam wyraźny wzrost współczynnika przy zwiększaniu szybkości, co potwierdza, że główny opór dla przenikania masy stwarza wtedy graniczna warstewka laminarna po stronie gazu, której grubość maleje przy zwiększaniu szybkości przepływu. Ciekawy jest fakt, że współczynniki k_g wzrastają przy zwiększaniu średnicy ziarn żeluz. Wynik ten jest zgodny z podobnymi faktami stwierdzonymi³⁾ dla współczynników przenikania ciepła w układach fluidalnych. Świadczy to, że powierzchnia ziarn odgrywa w tym przypadku rolę drugorzędą. Przy obliczaniu tych współczynników ($k_g' \cdot a$) trzeba było oczywiście brać pod uwagę wysokość słupa fazy fluidalnej L . Wyniki przedstawione w tabl. 2—5 pozwalają przedstawić wykres zależności tych wysokości dla 100 g żeluz w zależności od wydajności przepływu powietrza i średnicy ziarn (rys. 8). Z pewnym przybliżeniem można przyjąć, że wysokość słupa pyłu wzrasta proporcjonalnie do jego masy. Stąd przy pomocy tego wykresu można łatwo obliczać wysokość słupa fazy fluid-



Rys. 7



Rys. 8.

dalnej dla innych mas pyłu i innych średnic kolumny.

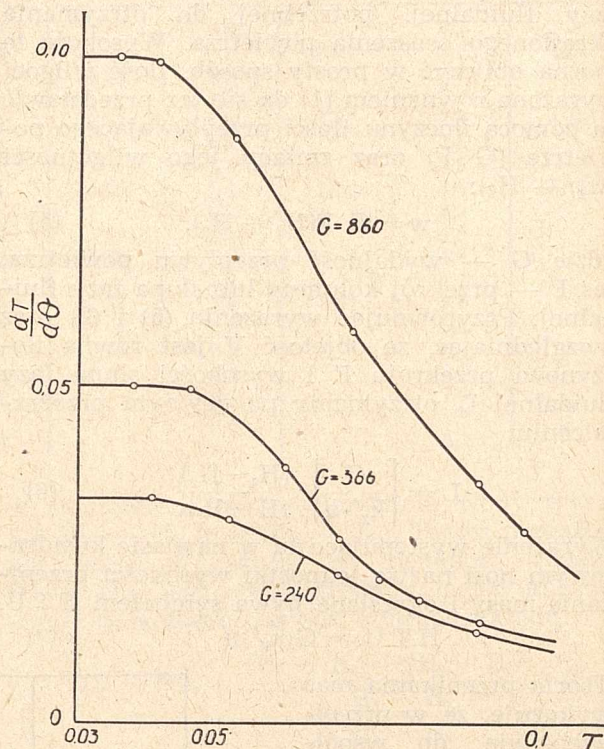
Wyniki przedstawione w tablicy 2—5 pozwalają przedstawić także wpływ szybkości przepływu powietrza na szybkość suszenia, w drugim okresie, gdy szybkość ta wyraźnie maleje w miarę nasycania się żelu wilgocią. Szybkości suszenia przy różnych przepływach powietrza dążą zgodnie do zera przy wzroście wilgotności żelu, co przedstawia rys. 9 (dla 100 g żelu, o średnicy ziarn 0,321 mm i wydajnościach przepływu powietrza równym 860, 366, 240 kg/m²·h). Obliczone stąd współczynniki przenikania masy (k'_g , a) są przedstawione na rys. 10. Z rysunku tego widać że w miarę nawilżania żelu współczynniki (k'_g , a) przy różnych szybkościach powietrza dążą do wspólnej wartości.

Na rys. 11 mamy przedstawiony wpływ średnicy ziarna na współczynniki przenikania masy (k'_g , a); widoczny jest nieznaczny wzrost wartości (k'_g , a) przy suchych ziarnach, zaś dość znaczny dla ziarn wilgotnych.

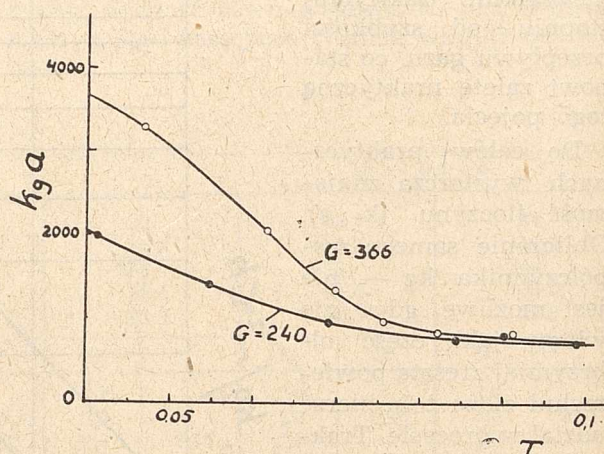
Zaobserwowane fakty pozwalają wysnuć pewne wnioski.

Jeżeli główny opór dla dyfuzji pary wodnej z gazu do powierzchni fazy stałej stawia zewnętrzna, laminarna warstewka gazowa, wówczas o wielkości współczynnika przenikania masy decyduje grubość tej warstewki. Współczynniki są wtedy odwrotnie proporcjonalne do grubości warstewki granicznej, która maleje ze wzrostem szybkości przepływu gazu. Maleją więc wtedy także opory przenikania masy i wzrastają współczynniki. Doświadczalnie stwierdzony wzrost wielkości współczynników z rosnącym przepływem gazu na początku procesu, gdy zawartość wilgoci w fazie stałej jest mała, dowodzi, że najaktywniejsze miejsca adsorbenta leżą na jego powierzchni zewnętrznej i one głównie są najpierw wysycane. W miarę zajmowania przez ciało adsorbowane najbardziej aktywnych miejsc powierzchni zewnętrznej rozpoczyna się wędrówka cząsteczek pary w porach i dyfuzja wewnątrz porów do miejsc aktywnych. Dyfuzja gazu w tak małych porach (10^{-7} cm) jest zjawiskiem bardzo skomplikowanym i niedostatecznie jeszcze zbadanym.

Istota jej polega na powiązaniu dyfuzji powierzchniowej z przepływem molekularnym przez cienkie kapilary, przy czym dyfundująca cząsteczka nie znajduje się tak jak w wolnej przestrzeni pod działaniem sił cząsteczek sąsiadujących lecz pod wpływem adsorbujących sił ścianek. Na podstawie typowego dla wykonanych pomiarów wykresu zależności współ-

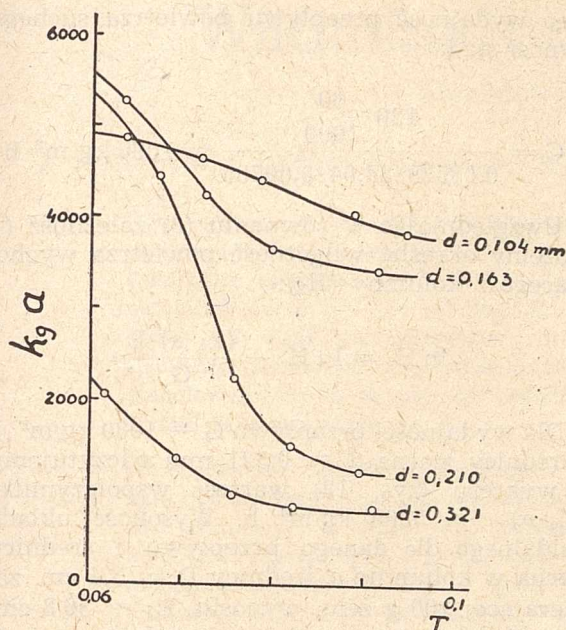


Rys. 9.



Rys. 10.

czynnika przenikania od wilgotności żelu i wydajności przepływu (rys. 10) widzimy, że w miarę wzrostu wilgotności adsorbenta wpływ prędkości przepływu gazu maleje praktycznie do zera, a współczynniki dążą do zbieżnej wartości. Wynika stąd, że w okresie dyfuzji kapilarnej prędkość przepływu gazu nie ma wpływu na wielkość oporu dla przenikania masy przez kapilary i o wielkości współczynnika przenikania decyduje wartość współczynnika dyfuzji.



Rys. 11.

Wpływ ilości zaadsorbowanej wody ma także decydujące znaczenie na zależność współczynnika wymiany masy od wielkości średnicy ziarna. Wiemy (rys. 7), że dla początkowego okresu pomiaru, kiedy o oporze dla dyfuzji decyduje zewnętrzna warstewka laminarna, współczynniki przenikania wzrastają ze wzrostem wielkości ziarn. Dla ziarn o większej średnicy otrzymujemy przy tej samej prędkości przepływu i jednakowej masie żelu większe stężenie pyłu, a więc i większe tarcie niż dla ziarn mniejszych. Ponadto dla ziarna drobnego fluidyzacja jest bardziej regularna, niż dla ziarn większych, dla których występuje znacznie więcej zakłóceń w postaci wirów i wstrząszeń niszczących warstewkę graniczną. Jeżeli weźmiemy jeszcze pod uwagę, że z punktu widzenia praw opadania ciał stałych duże cząstki mają przy tym samym przepływie gazu większą prędkość względną, wytłumaczalny staje się fakt, że w układzie fluidalnym — przeciwnie niż dla złoża nieruchomego — dla ziarn o większej średnicy otrzymujemy w początkowym okresie procesu większe współczynniki. Dla większej wilgotności żelu zachodzi sytuacja odwrotna (rys. 11) — współczynniki dla grubych ziarn są mniejsze niż dla ziarn drobnych, podobnie jak w złożu nieruchomym. Zjawisko to jest konsekwencją decydującego wpływu współczynnika dyfuzji dla wyższych stopni nasycenia powierzchni adsorbenta. Własności bowiem układu fluidalnego wpływające na wzrost współczynników przenikania dla rosnącej wielkości ziarna (w okresie, gdy o szybkości dyfuzji decyduje warstewka zewnętrzna) nie odgrywają roli, gdy główny opór dla dyfuzji leży w sferze gazowej kapilar. Warunki przenikania masy są wtedy takie same, jak w złożu nieruchomym, a więc i współczynniki są większe dla ziarna drobnego, niż dla grubego.

Bezpośrednie porównanie współczynnika $k_g a$ dla układu fluidalnego z jego wartościami dla

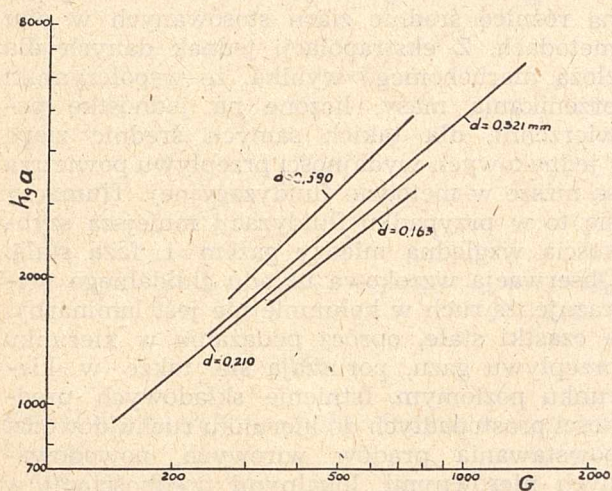
złoża nieruchomego nie jest możliwe ze względu na różnicę średnic ziarn stosowanych w obu metodach. Z ekstrapolacji jednak danych dla złoża nieruchomego wynika, że współczynniki przenikania masy, liczone na jednostkę powierzchni, dla takich samych średnic ziarn i jednakowych wydajności przepływu powietrza są niższe w metodzie fluidyzacyjnej. Tłumaczy się to w przypadku fluidyzacji mniejszą szybkością względną między gazem i fazą stałą. Obserwacja wzrokowa układu fluidalnego wykazuje, że ruch w kolumnie nie jest laminarny, a cząstki stałe, oprócz podążania w kierunku przepływu gazu, poruszają się także w kierunku poziomym. Istnienie składowych prędkości prostopadłych do kierunku ruchu dowodzi powstawania prądów wirowych, powodowanych nierównymi, lokalnymi prędkościami w kierunku przepływu gazu, większymi niż średnia szybkość w całej warstwie. Ponieważ prędkość gazu przy ściankach jest mniejsza niż na osi kolumny i lokalne wzrosty szybkości, a zatem i wiry zachodzą tu też rzadziej, cząstki stałe mają tendencję do opadania przy ściankach. Statystyczny wynik ruchu cząstek jest więc taki, że jeden strumień porusza się do góry po osi kolumny, a drugi opada przy ściankach.

W środku przekroju poprzecznego kolumny mamy przeto współprąd materiałowy stwarzający niesprzyjające warunki dla niszczenia warstewki granicznej, a stąd i dla przenikania masy. Przy ściankach mamy wprawdzie korzystny dla wymiany masy ruch przeciwpądowy (statystycznie), jednak istniejące tam prądy wirowe i mała prędkość gazu powodują nieznaczny tylko szybkość względną między fazą stałą i gazem.

W porównaniu więc z ładunkiem ruchomym współczynniki obliczone na jednostkę powierzchni są mniejsze. Jednakże w układzie fluidalnym niewysoki współczynnik przenikania masy, ale wielka powierzchnia reakcji powoduje dużą szybkość procesu; ze względu więc na możliwość używania znacznie drobniejszego ziarna, szybkość suszenia liczona na 1 kg krzemionkowego żelu jest dużo wyższa, niż dla ładunku nieruchomego.

Przewagę metody fluidyzacyjnej podwyższa jeszcze tak ważny dla techniki fakt, że opory przepływu w układzie fluidalnym są mniejsze, a wymiana ciepła ze ściankami znacznie lepsza, co pozwala na szybkie odprowadzenie ciepła adsorpcji wywierającego poważny wpływ na wydajność procesu.

Jak zaznaczono wyżej, ze względu na niepewność w określeniu wielkości powierzchni biorącej udział w reakcji, duże praktycznie znaczenie mają współczynniki ($k_g a$). Określenie więc ich wartości było jednym z celów tej pracy. Rys. 12 podaje zależność tych współczynników od średnicy ziarn i wydajności przepływu powietrza, określoną na podstawie wy-



Rys. 12

konanych pomiarów (tab. 2, 3, 4, 5) dla początkowego okresu procesu suszenia. Sposób praktycznego zastosowania tych wyników przedstawia następujący przykład rachunkowy. **Przykład.** Obliczyć maksymalne osuszenie powietrza o wilgotności względnej $\beta = 90\%$, temperaturze 20°C i ciśnieniu normalnym, przepływającego z szybkością 120 litrów na minutę przez kolumnę o średnicy 10 cm, wypełnioną 1 kg krzemionkowego żelu o średniej średnicy ziarn $d = 0,321$ mm.

Wilgotności względnej powietrza $\beta = 90\%$ w temp. 20°C odpowiada wilgotność bezwzględna $H_1 = 0,0135$ kg wody/1 kg suchego powietrza, stąd na 1 kg powietrza suchego przypada Kmol:

$$\frac{1,000}{29} + \frac{0,0135}{18} = 0,03525 \text{ Kmol/1 kg pow.such.}$$

Objętość molowa powietrza w temp. 20°C wynosi:

$$22,4 \cdot \frac{293}{273} = 24,04 \text{ m}^3/\text{Kmol}$$

Ponieważ powierzchnia przekroju kolumny jest równa

$$F = \frac{3,14 \cdot 0,1^2}{4} = 0,00785 \text{ m}^2,$$

więc wydajność przepływu powietrza suchego wynosi stąd:

$$G = \frac{120 \cdot \frac{60}{1000}}{0,03525 \cdot 24,04 \cdot 0,00785} = 1080 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$$

Uwzględniając w równaniu (6) zależność (4) możemy określić wilgotność powietrza wychodzącego z kolumny (H_2):

$$\ln H_2 = \ln H_1 - \frac{(k'_g \cdot a) \cdot L}{G}$$

Dla wydajności przepływu $G = 1080 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ i średnicy ziarna $d = 0,321$ mm odczytujemy z wykresu (rys. 12) wartość współczynnika $(k'_g \cdot a) = 5300 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$. Wysokość układu fluidalnego dla danego przepływu i średnicy ziarna w kolumnie o średnicy $D = 3,4$ cm, zawierającej 100 g żelu, wynosiła $L_1 = 36,8$ cm. Zakładając że masa żelu jest proporcjonalna do wysokości układu oraz uwzględniając różnicę średnic kolumn, obliczamy wysokość fazy fluidalnej w warunkach przykładu:

$$L = 36,8 \cdot \frac{1,0 \cdot 3,4^2}{0,1 \cdot 10^2} = 42,5 \text{ cm}$$

Wilgotność powietrza wychodzącego z kolumny wynosi więc:

$$\lg H_2 = -1,87 - \frac{5300 \cdot 0,425}{2,3 \cdot 1080} = -2,92,$$

skąd

$$H_2 = 0,0012 \text{ kg wody/1 kg such. pow.}$$

czemu odpowiada wilgotność względna $\beta_2 \cong 10\%$.

Literatura

1. E. Rajdil — *Chimia Powierzchnostnych Jawlenii* — Leningrad 1936.
2. D. A. Frank-Kamieniecki — *Difuzja i Tiełopieredacza w Kinetikie* — Moskwa 1947.
3. J. Ciborowski — *Przegl. Chem.* **7**, 1 (1949).
4. C. S. Robinson — *The Recovery of Vapors* — N. Y. 1940.
5. O. A. Hougen, W. F. Dodge — *The Drying of Gases* — N. Y. 1947.
6. I. Langmuir — *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918); (1950), 511.

Korzystając z technicznej literatury radzieckiej przyczyniasz się do rozwoju postępu technicznego i przyspieszenia realizacji planu sześcioletniego.

Witaminy i antywitaminy K

J. Chmielewska i D. Ciecierska
577.16 K: 547.587.51

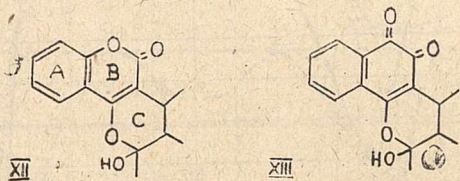
V Absorpcja w nadfiolecie biologicznie czynnych pochodnych 4-hydroksykumaryny

Stwierdzono w wyniku pomiarów absorpcji w nadfiolecie, że 3-podstawione pochodne 4-hydroksykumaryny III, VI i VIII w stężeniu rzędu 10^{-5} mola/litr są całkowicie zjonizowane w środowisku 96% etanolu z wytworzeniem jonu XV, natomiast dikumarol X i pelentan XI nie tworzą w tych warunkach jonów o budowie XV. Fakt ten, jakkolwiek nie jest wystarczającym dowodem ketalowej struktury dikumarolu i pelentanu, jednakże wskazuje wyraźnie, że w roztworze etanolowym oba te związki nie posiadają budowy X i XI lecz występują w innej formie tautomerycznej.

На основании измерений абсорбции в ультрафиолете показано, что 3-подставленные производные 4-гидроксикумарина III, VI и VIII при концентрации порядка 10^{-5} моля/литр в среде 96% этанола ионизируются полностью с получением иона XV. Дикумарол X и пелентан XI в этих же условиях не образуют ионов имеющего строения XV. Этот факт не является достаточным доказательством кеталовой структуры дикумарола и пелентана, доказывает однако ясно, что оба эти соединения в растворе этанола не имеют строения X и XI, а выступают в другой таутомерической форме.

Examination of the ultra violet absorption spectra shows that 3-substituted derivatives of 4-hydroxycoumarin i. e. compounds III, VI and VIII in concentration of ca 10^{-5} mol/litre in 96% ethanol are completely ionized with the formation of the ion XV. Dicoumarol and pelentan under these conditions do not form ions of the type XV. The results, though not sufficient for proving the ketal structure of dicoumarol and pelentan, show undoubtedly that in ethanol solution the both compounds do not possess structure X and XI but occur in the other tautomeric form.

W myśl hipotezy jednej z nas biologiczna czynność związków o działaniu antyvitamin K związana jest ze zdolnością do wytwarzania trójpierścieniowego układu „typu fenantrenu”, w skład którego wchodzi: niepodstawiony pierścień benzenowy A, pierścień δ — laktonowy lub o-chinoidowy B oraz pierścień dwuhdropyranowy (wzg. dwuhydrofuranowy) C posiadający wiązanie podwójne wspólne z pierścieniem B oraz czynną laktolową grupę wodorotlenową¹⁾ (wzory XII i XIII):



Poparciem powyższego założenia są następujące fakty doświadczalne:

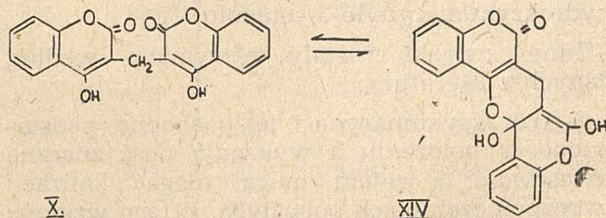
1. Stwierdzona przez Linka i wsp. w grupie pochodnych 4-hydroksykumaryny wysoka czynność antyprotrombinowa 2-metylo-2-metoksy-4-fenyl-5-okso-dwuhdropyranu (3,2c) — (1-benzopyranu²⁾ wzór V) — związku o „fenantrenowym” kształcie cząsteczki.

2. Stwierdzona przez nas znaczna czynność antyprotrombinowa 2-hydroksy-3 (β -acylo)-etylo-1-4-naftochinonów³⁾, które tworzą łatwo wewnętrzne cyklowe ketale o budowie o- lub

p-chinonów i „fenantrenowym” lub „antracenowym” kształcie cząsteczki.

3. Stwierdzona niedawno przez Arndta i wsp. tautomeria kumaryno-chromonowa 4-hydroksykumaryny⁴⁾, stwarzająca możliwość wytworzenia wewnętrznego ketalu dikumarolu i jego pochodnych, podstawionych przy węglu metylenowym. Układ tego typu może powstać jedynie wówczas, gdy obie reszty 4-hydroksykumaryny wchodzące w skład cząsteczki „bis” występują w różnych formach tautomerycznych.

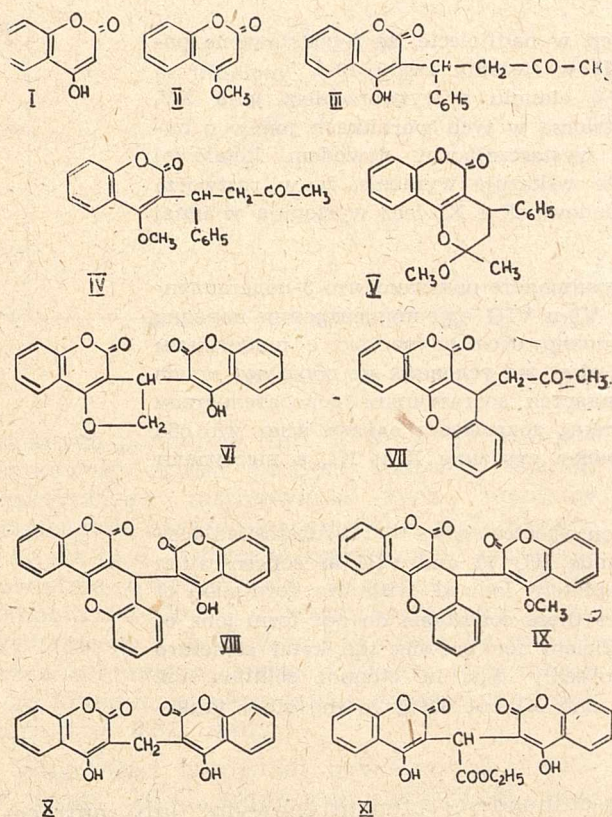
W myśl naszej hipotezy czynnej cząsteczce dikumarolu odpowiadałaby nie forma dwuenolowa o budowie 3—3'-metyleno-bis-4-hydroksykumaryny (wzór X) lecz tautomeryczna forma cyklowa, wyrażona wzorem XIV.



Wykazanie tego typu tautomerii łańcuchowo-pierścieniowej metodami chemicznymi nie jest rzeczą łatwą, dlatego też przeprowadzono pomiary absorpcji w nadfiolecie szeregu niżej podanych pochodnych 4-hydroksykumaryny

w celu stwierdzenia, czy charakter krzywych nie pozwoli na określenie budowy tej grupy związków o działaniu antyprotrombinowym.

Tablica 1

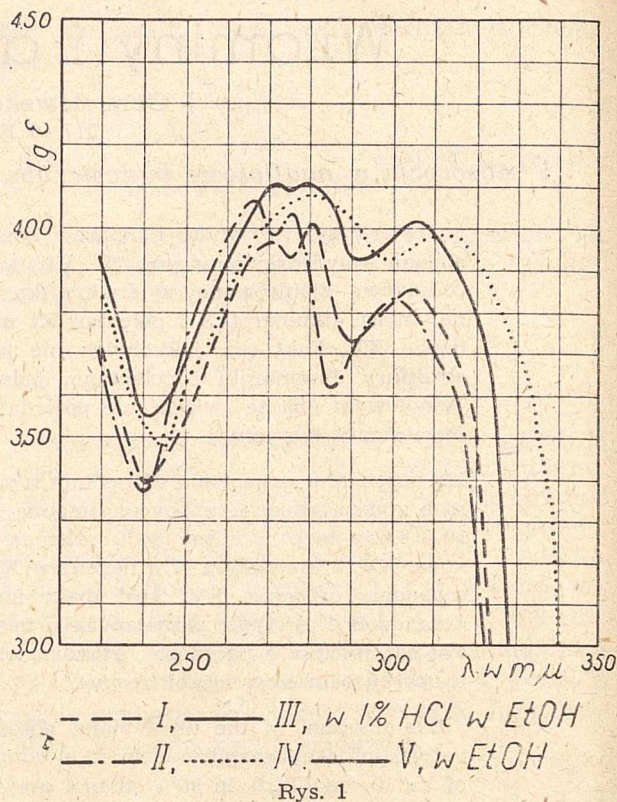


I. 4-hydroksykumaryna.⁵⁾ II. 4-metoksykumaryna. III. 3/1-fenyl-2-acetylo/-etylo-4-hydroksykumaryna⁶⁾. IV. 3/1-fenyl-2-acetylo/-etylo-4-metoksykumaryna⁶⁾. V. 2-metylo-2-metoksy-4-fenyl-5-okso/3,2c/-dwyhydropyrano-(1)-benzopyran⁶⁾. VI. eter wewnętrzny dwu/4-hydroksykumarynylo-3/-etanolu⁷⁾. VII. eter wewnętrzny 3/1-o-hydroksyfenyl-2-acetylo/-etylo-4-hydroksykumaryny⁶⁾. VIII. eter wewnętrzny 3-3'/o-hydroksybenzylideno /bis-4-hydroksykumaryny⁸⁾. IX. metylowy eter związku VIII. X. dikumarol. XI. pelentan.

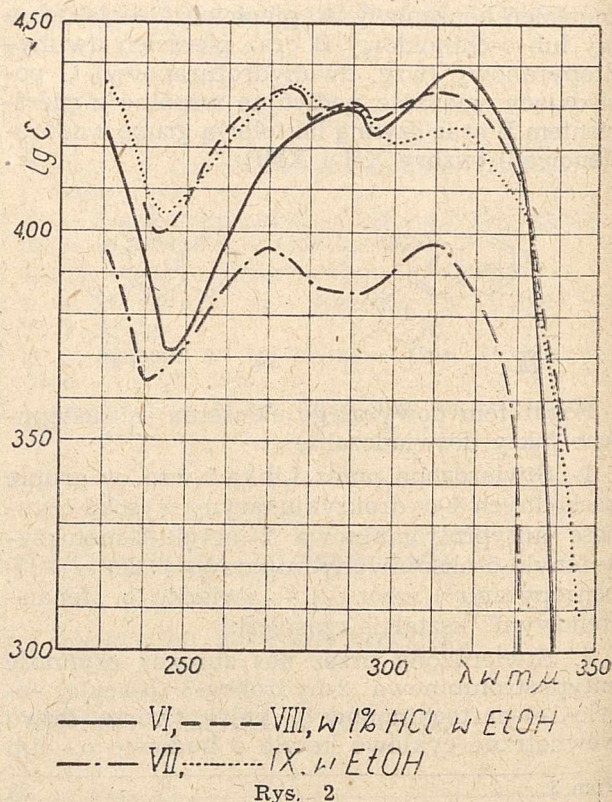
Instytutowi Badawczemu Farmacji i Biochemii Czechosłowackich Zakładów Chemicznych składamy podziękowanie za dostarczenie pelentanu XI i wewnętrznego eteru dwu/4-hydroksykumarynylo-3/-etanolu VI.

Inne związki zostały otrzymane według danych z literatury.

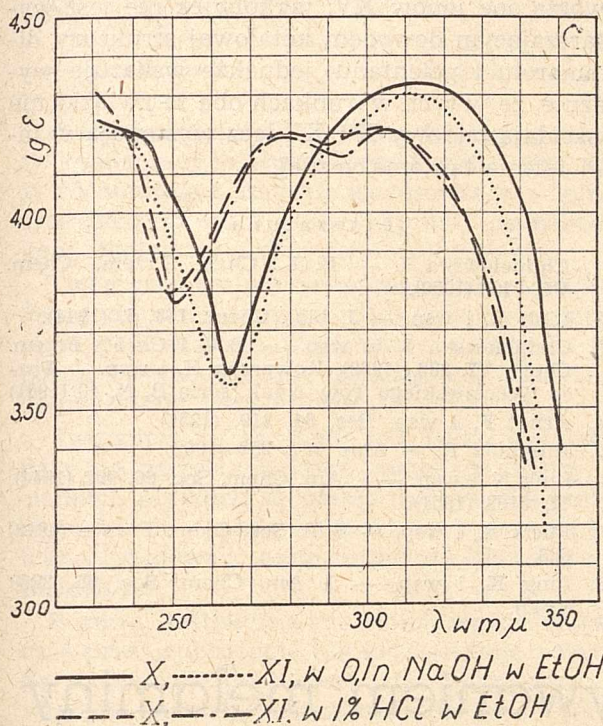
4-hydroksykumaryna i jej pochodne podstawione w położeniu 3 wykazują dość znaczną kwasowość, a zatem mogą ulegać jonizacji w rozpuszczalnikach polarnych. Z tego względu chcąc przeprowadzić pomiar absorpcji w warunkach, które pozwoliłyby na uchwycenie zarówno form niezjonizowanych, jak i zjonizowanych, przeprowadzono oznaczenia w środowisku 96% etanolu, w 96% etanolu z dodat-



kiem 1% HCl i 0,1 n roztworze NaOH w 96% etanolu. W środowisku kwaśnym wskutek cofnięcia jonizacji słabe kwasy, jakimi są pochodne 4-hydroksykumaryny, występują w postaci cząsteczek niezjonizowanych, natomiast w środowisku zasadowym w postaci anionów. W 96% etanolu, zależnie od stopnia kwasowości związku, należało oczekiwać bądź to widma cząsteczki niezjonizowanej, bądź widma anionu.



Pomiary widm absorpcyjnych w nadfiolecie przeprowadzono przy pomocy spektrofotometru Beckmanna model DU. Źródłem promieniowania nadfioletowego była lampa wodorowa. Szerokość spektralna wiązki wynosiła 1–4 mμ.



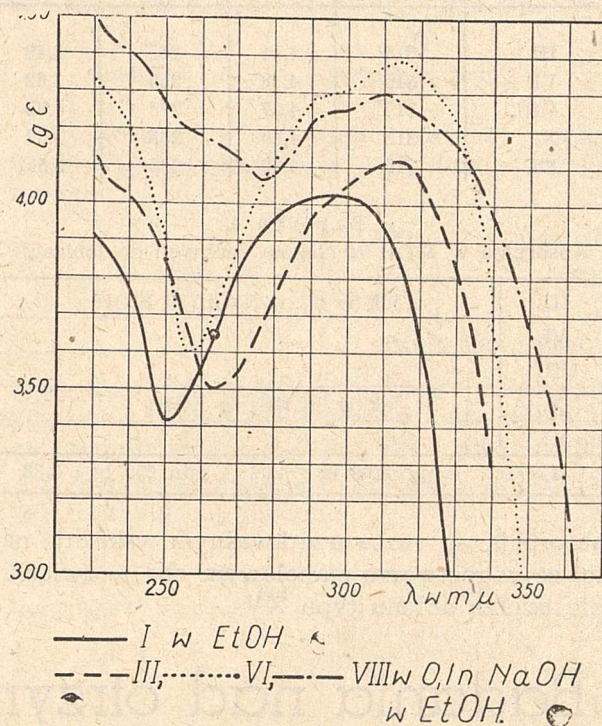
Rys. 3.

Stężenie roztworów wahało się w granicach $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ mola/litr. Na wykresach przedstawiono zależność logarytmu molarnej absorpcji właściwej ($\lg \epsilon$) od długości fali λ . Wykresy były punktowane co 5 mμ. Otrzymane krzywe absorpcji podane są na rys. 1–4, zestawienie w tabl. 2–4.

Z niżej podanego zestawienia wyciągnąć można następujące wnioski:

1. Absorpcja 3/1-fenylo-2-acetylo/-etylo-4-hydroksykumaryny (III) w roztworze 1% HCl w

etanolu i jej cyklowego ketalu (V) etanolu jest identyczna, a zatem absorpcja w nadfiolecie cząsteczek niezjonizowanych nie pozwala na stwierdzenie, czy istnieje poszukiwana przez nas tautomeria łańcuchowo-pięścieniowa.

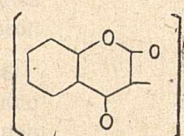


Rys. 4.

2. Absorpcja związków III, IV i VIII w 96% etanolu identyczna z absorpcją w etanolowym roztworze NaOH wskazuje, że w badanym rozcieńczeniu substancje te są w obu środowiskach zjonizowane i występują w postaci anionu XV.

3. Absorpcja dikumarolu i pentantanu w środowisku zasadowym jest tego samego typu, co absorpcja związków III, VI i VIII.

4. Absorpcja dikumarolu i pentantanu w etanolu identyczna z



Tablica 2
Absorpcja cząsteczek niezjonizowanych

Z w i ą z e k	λ max	$\lg \epsilon$	λ max	$\lg \epsilon$	λ max	$\lg \epsilon$	λ min	$\lg \epsilon$
I. w 1% HCl w EtOH	270	3,97	280	4,03	305	3,85	240	3,38
II. w EtOH	265	4,06	275	4,04	300	3,83	240	3,37
III. w 1% HCl w EtOH	270	4,08	280	4,11	305	4,04	240	3,54
IV. w EtOH			280	4,09	310	3,98	245	3,48
V. w EtOH	270	4,10	280	4,10	305	4,02	240	3,54
VI. w 1% HCl w EtOH			290	4,29	315	4,38	245	3,71
VII. w EtOH	270	3,96			310	3,97	240	3,64
VIII. w 1% HCl w EtOH	275	4,34	290	4,30	315	4,33	245	3,99
IX. w EtOH	275	4,35	290	4,29	315	4,25	245	4,04
X. w 1% HCl w EtOH	275	4,20			305	4,22	250	3,79
XI. w 1% HCl w EtOH	275	4,19			305	4,21	250	3,81

Tablica 3
Absorpcja anionów / w 0,1 n NaOH w EtOH /

Związek	λ max	lg ϵ	λ min	lg ϵ
III.	315	4,11	265	3,48
VI.	315	4,38	255	3,62
VIII.	310	4,27	275	4,05
X.	315	4,30	265	3,57
XI.	315	4,30	265	3,56

Tablica 4
Absorpcja w EtOH związków zdolnych do jonizacji

III.	jak w 0,1 n NaOH w EtOH			
VI.	"	"	"	"
VIII.	"	"	"	"
X.	jak w 1% HCl w EtOH			
XI.	"	"	"	"
I.	λ max 290 lg ϵ 4,02; λ min 250 lg ϵ 3,38;			

absorpcją w roztworze kwaśnym wskazuje na to, że w roztworze etanolowym oba te związki nie tworzą anionu typu XV.

Zgodnie z danymi z literatury kwasowość dikumarolu i pelentanu nie jest niższa, niż związków III, VI i VIII. Pomiar absorpcji wskazujący, że w roztworze etanolowym nie tworzą one jonów XV, jakkolwiek nie jest wystarczającym dowodem ketalowej struktury dikumarolu i pelentanu, jednakże wskazuje wyraźnie, że w tych warunkach oba te związki nie posiadają budowy X i XI, lecz występują w innej formie tautomarycznej.

Literatura

1. Chmielewska I. — B.G.I. Ch. P. Przem. Chem. VI, 740, (1950).
2. Link K. i wsp. — J. biol. Chem. 153, 5, (1944).
3. Chmielewska I. i wsp. — B.G.I. Ch. P. Przem. Chem. VI, 288, (1950), Kowarzyk H. i wsp. — Prace Wrocławskiego Tow. Nauk. seria B, N. 40 (1951)
4. Arndt F. i wsp. Ber. 84, 319, (1951).
5. Anschütz R. — Ann. 367, 252 (1909).
6. Link K. i wsp. — J. Am. Chem. Soc. 66, 902 (1944), 72, 5193 (1951).
7. Fucik K. i wsp. — Bull. Soc. Chim. France (1949) 626.
8. Link K. i wsp. — J. Am. Chem. Soc. 65, 2288 (1943).

Badania nad otrzymywaniem melaminy

A. Pilc i S. Domanusowa

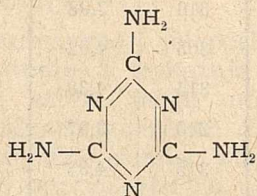
547 . 873 . 07

Sprawdzono doświadczalnie kilka najczęściej stosowanych metod otrzymywania melaminy z dwucyjandwuamidu pod zwiększonym ciśnieniem i opracowano nową, wymagającą prostej aparatury metodę, dającą melaminę techniczną o czystości 99%. Metoda ta polega na przetworzeniu dwucyjandwuamidu w melaminę w obecności NH_3 i azotu w otwartym naczyniu umieszczonym wewnątrz autoklawu.

Экспериментально проверены некоторые наиболее часто применяемые методы получения меламина из дициандиамида под повышенным давлением. Разработан новый метод, отличающийся простой аппаратурой, при помощи которой можно получить технический меламина преышающий 99% чистоты. Метод этот основан на переработке дициандиамида в меламина в присутствии NH_3 и азота в открытом сосуда находящемся внутри автоклава.

Some most frequently used methods of preparation of melamine from dicyandiamide under increased pressure have been experimentally examined. A new method of manufacturing technical melamine (purity over 99 per cent) requiring a very simple apparatus has been worked out. The method consists in converting dicyandiamide into melamine in presence of NH_3 and nitrogen in a vessel placed inside an autoclave.

Melamina jest pod względem chemicznym 2,4,6 trójamino-1,3,5 trójazyną.



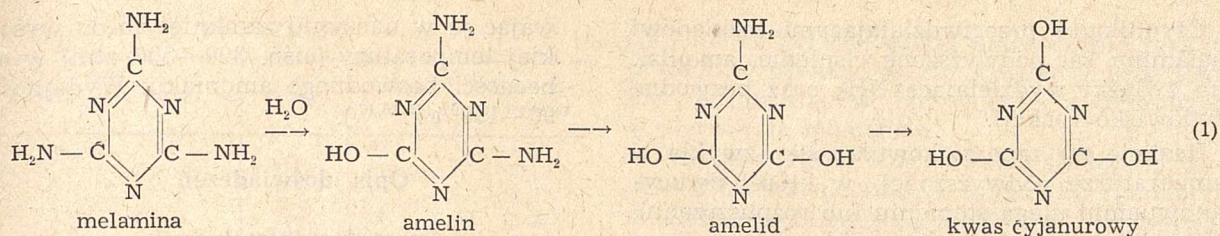
(1)

W postaci czystej jest substancją białą, krystaliczną, bez zapachu, o temp. top. 354° (czę-

ściowy rozkład z wydzielaniem NH_3). Przy ostrożnym ogrzewaniu sublimuje poniżej temperatury topnienia. Melamina trudno rozpuszcza się w alkoholu, glikolu, glicerynie, pirydynie i w wodzie (5,5% w 100°C), jest nierozpuszczalna w eterze.

Jest słabą zasadą; jej sole reagują kwaśno w roztworach wodnych.

Przez gotowanie z rozcieńczonymi kwasami lub ługami melamina hydrolizuje z wydzielaniem amoniaku tworząc kolejno; amelin, amelid i kwas cyjanurowy



Z aldehydami reaguje łatwo tworząc produkty kondensacji o charakterze żywic, które mają różnorodne i szerokie zastosowanie w praktyce jako apretury, kleje, zaprawy do barwników, materiały formowane, lakiery itp.

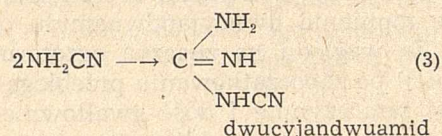
Tworzywa melaminowe mają własności podobne do mocznikowych, jednakże przewyższają je pod wieloma względami: są twarde, odporne na światło (nie żółkną), na wodę i na podwyższoną temperaturę.

Tworzywa te są białe lub lekko kremowe, dają się barwić na jasne pastelowe kolory, w cienkich płytkach są przeświecające. Melamina stosowana do kondensacji winna być biała lub lekko kremowa i rozpuszczać się klarownie w formalinie.

Surową, techniczną melaminę można oczyszczać przez sublimację lub krystalizację z wody. Są to operacje dość kosztowne i kłopotliwe ze względu na małą rozpuszczalność melaminy w wodzie i wysoką temperaturę sublimacji.

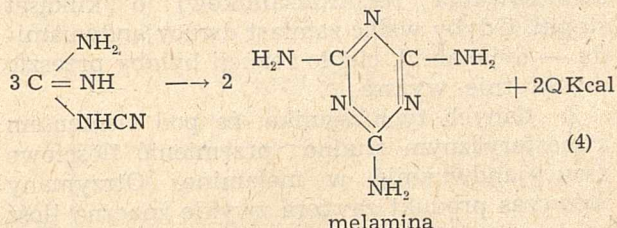
Dlatego metody, które dają możliwość otrzymania dostatecznie czystego produktu bez konieczności krystalizowania go z wody (ew. su-

Wytworzony w ten sposób roztwór wodny cyjanamidu polimeryzuje na dwucyandwuamid:

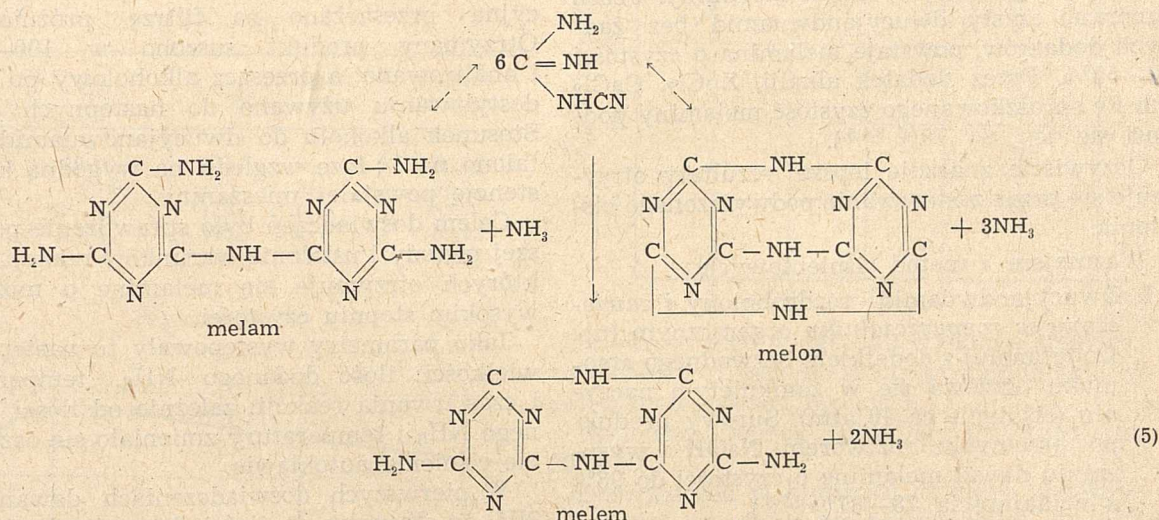


Szybkość tej ostatniej reakcji jest zależna od temperatury i pH roztworu. Jako optymalne warunki przyjęto: temp. 80° i pH ~ 9,6.

Z dwucyandwuamidu powstaje melamina wg następującej reakcji:



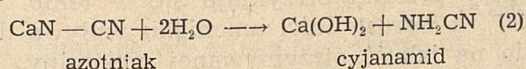
Równoległe do powyższej metody mogą przebiegać następujące reakcje:



blimacji), są metodami przeważnie bardziej ekonomicznymi.

Przegląd metod otrzymywania

Produktem wyjściowym do otrzymywania melaminy jest azotniak, który reaguje z wodą już w temperaturze pokojowej dając cyjanamid w myśl równania.



Związki te są w wodzie nierozpuszczalne, mają zabarwienie żółtawe i nie wchodzą w reakcję kondensacji z formaldehydem.

Są więc zanieczyszczeniami melaminy znacznie bardziej szkodliwymi niż np. dwucyandwuamid, który reaguje z formaldehydem, jest bezbarwny i rozpuszczalny w wodzie.

Wymienione wyżej produkty uboczne powstają również z czystej melaminy, jeżeli ją ogrzać do wyższej temperatury (350°—400°) nie podnosząc ciśnienia.

Czynnikami przeciwdziałającymi rozkładowi melaminy są: podwyższone ciśnienie, amoniak lub związki wydzielające NH_3 oraz bezwodne środowisko reakcji.

Reakcję (4) zapoczątkowuje się zwykle w temperaturze podwyższonej, w której dwucyjandwuamid ulega stopieniu lub rozpuszczeniu. Dla czystego dwucyjandwuamidu obserwujemy zapoczątkowanie się reakcji w temperaturze trochę wyższej niż 205° . Dodanie amoniaku, guanidyny itp. obniża temperaturę zapoczątkowania reakcji. Związki te obniżają temperaturę topnienia dwucyjandwuamidu.

Ze względu na znaczną egzotermiczność reakcji po zapoczątkowaniu przebiega ona już dalej samoczynnie i dość gwałtownie.

Ciepło reakcji, obliczone przez nas na podstawie danych z literatury, dotyczących ciepła spalania melaminy i tworzenia się jej z pierwiastków, wynosi $Q = 26,06$ Kcal/mol.

Ciepło to teoretycznie wystarcza do podgrzania się mieszaniny reakcyjnej (w przypadku niestosowania rozpuszczalników) o kilkaset stopni. Gdyby wziąć zamiast dwucyjandwuamidu — cyjanamid, ciepło reakcji byłoby przeszło dwukrotnie wyższe.

Z danych tych wynika, że pod ciśnieniem atmosferycznym trudno przemienić ilościowo dwucyjandwuamid w melaminę. Otrzymany wówczas produkt zawiera zwykle znaczną ilość zanieczyszczeń zgodnie z reakcją (1) lub (5), w zależności od warunków.

W literaturze spotyka się opisy metod bezciśnieniowego otrzymywania melaminy. Jeżeli ogrzewać czysty dwucyjandwuamid bez żadnych dodatków, powstaje melamina o czystości 50—55%. Przez dodatek alkali, ZnCl_2 , CaCl_2 lub Fe sproszkowanego czystość melaminy podnosi się do $\sim 70\%$ ^{3,4,5}).

Oczywiście znacznie lepsze rezultaty otrzymuje się przez zastosowanie podwyższonego ciśnienia.

Ważniejsze z metod ciśnieniowych:

- I. Dwucyjandwuamid rozdrobniony i zawieszony w rozpuszczalniku organicznym (np. izobutanolu) z dodatkiem bezwodnego amoniaku ogrzewa się w zamkniętym naczyniu (ciśnienie ca 40 atm). Surowy produkt po przemyciu roztworem NaOH i wysuszeniu dawał melaminę o czystości do 98% z wydajnością 78—87% ^{6,7,8}).
- II. Dwucyjandwuamid z bezwodnym amoniakiem ogrzewa się w zamkniętym autoklawie w 100—300° pod ciśnieniem od 40—100 atm. Wydajność 80—100% ^{9,10,11,12}).
- III. Dwucyjandwuamid bez dodatku amoniaku ogrzewa się pod ciśnieniem gazu obojętnego, jak azot lub wódór. Ciśnienie początkowe 40 atm, końcowe ~ 100 atm., wydajność 85%—92% ^{13,14}).
- IV. Zamiast dwucyjandwuamidu można wziąć guanidynę, biguanidynę, mocznik itp. ogrze-

wając je w naczyniu zamkniętym do wysokiej temperatury (ciśn. 300—500 atm) w obecności bezwodnego amoniaku. Wydajność 90—100% ^{15,16,17}).

Opis doświadczeń

Sprawdzenie metody I.

Ze względu na niską czystość melaminy, otrzymywanej metodami bezciśnieniowymi żadnych prób nad tymi metodami nie przeprowadzano.

Z metod ciśnieniowych wypróbowano najpierw metodę wymienioną w punkcie I.

Ze względu na dużą egzotermiczność reakcji przeprowadzano ją w skali technicznej w ten sposób, że do ogrzanego autoklawu zawierającego amoniak wpompowywano zawieszoną dwucyjandwuamid w metanolu lub alkoholu izobutylovym. W naszych warunkach do autoklawu o pojemności 1 l. zaopatrzonego w mieszadło wprowadzano 200 g czystego (rekrytalizowanego) dwucyjandwuamidu, 200 g alkoholu izobutylovego i butylovego (frakcję fuzli 107—117°) i omawiane ilości bezwodnego amoniaku.

W celu zmniejszenia błędów w dozowaniu amoniaku odważano go w małym naczyniu ciśnieniowym i przetłaczano następnie do autoklawu przez ogrzanie naczynia.

Autoklaw ogrzewano do odpowiedniej temperatury, utrzymywano przez pewien czas w tej temperaturze, a następnie studzono. Po ostudzeniu i otwarciu autoklawu masę reakcyjną przesączało na filtrze próżniowym. Otrzymany produkt suszono w 100—105° i analizowano, a przesącz alkoholowy po predestylowaniu używano do następnych szarż. Stosunek alkoholu do dwucyjandwuamidu ustalono na 1:1 ze względu na wygodną konsystencję powstałej mieszaniny.

Celem doświadczeń było sprawdzenie powyższej metody i ustalenie warunków reakcji, przy których otrzymuje się melaminę o możliwie wysokim stopniu czystości.

Jako parametry występowały tu następujące wielkości: ilość dodanego NH_3 , temperatura i czas trwania reakcji; zależnie od ilości dodanego NH_3 i temperatury zmieniało się oczywiście ciśnienie autoklawie.

W pierwszych doświadczeniach dawano 5% NH_3 w stosunku do ilości dwucyjandwuamidu prowadząc reakcję 4 godz.; stosowano kolejno temperatury 150°, 170°, 185° i 200°.

W następnej serii doświadczeń dawano dwa razy większą ilość amoniaku stosując te same jak poprzednio temperatury i ten sam czas trwania reakcji.

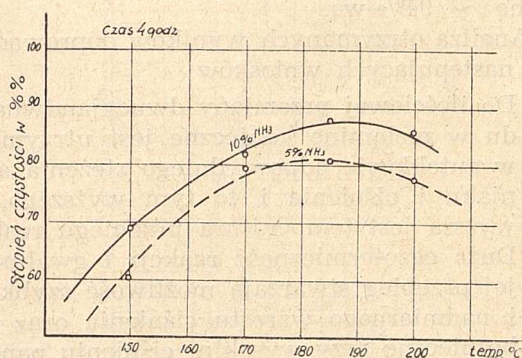
Wyniki tych doświadczeń podano w tabeli Nr 1 i na wykresie Nr 1.

Z wykresu widać, że w tych warunkach najlepszy produkt otrzymuje się w temp. 180—190°, a wzrost ilości amoniaku wpływa dodatnio na jakość otrzymywanej melaminy.

Tabela Nr 1

% NH ₃	czas	temp.	ciśn. max.	stopień czystości
5%	4 godz.	150°	10 atm.	60,8%
5,,	4 „	170,,	17 „	80,1,,
5,,	4 „	185,,	22 „	80,2,,
5,,	4 „	200,,	30 „	78,1,,
10,,	4 „	150,,	14 „	69,6,,
10,,	4 „	170,,	20 „	82,2,,
10,,	4 „	185,,	30 „	88,1,,
10,,	4 „	200,,	40 „	86,7,,

Wykres Nr 1

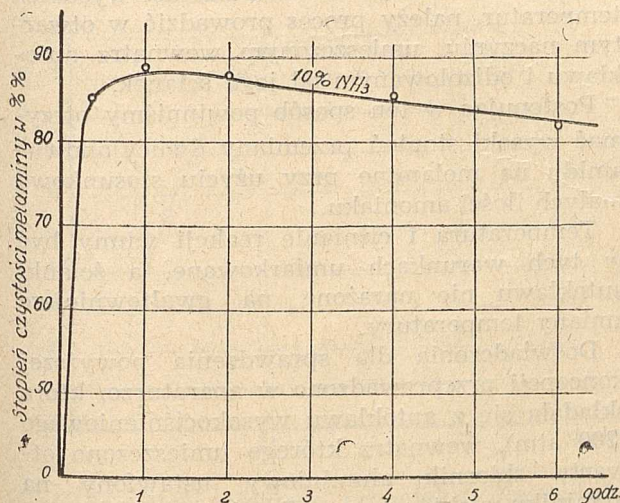


Stosując 10% NH₃ przeprowadzono próby mające na celu ustalenie optimum czasu trwania reakcji. Tabela Nr 2 i wykres Nr 2 obrazują przebieg tych doświadczeń. Z wykresu tego widać, że reakcja przejścia dwucyjandwuamidu w melaminę ma przebieg gwałtowny, gdyż

Tabela Nr 2

%NH ₃	czas	temp.	ciśn. max.	stopień czystości
10%	20 min.	185°	30 atm.	85,1%
10,,	1 godz.	185,,	30 „	88,2,,
10,,	2 „	185,,	30 „	87,7,,
10,,	4 „	185,,	30 „	85,7,,
10,,	6 „	185,,	30 „	82,1,,

Wykres Nr 2



po paru minutach od osiągnięcia temperatury, w której reakcja ta się zapoczątkowuje tworzy

się 85% melaminy; dalsze przedłużanie reakcji powoduje pewną jeszcze poprawę produktu, lecz nieznaczną w porównaniu z przemianą w pierwszym momencie.

Przy przedłużaniu ogrzewania następuje spadek czystości melaminy, co należy tłumaczyć działaniem alkoholu na melaminę i powstawaniem ubocznych produktów reakcji.

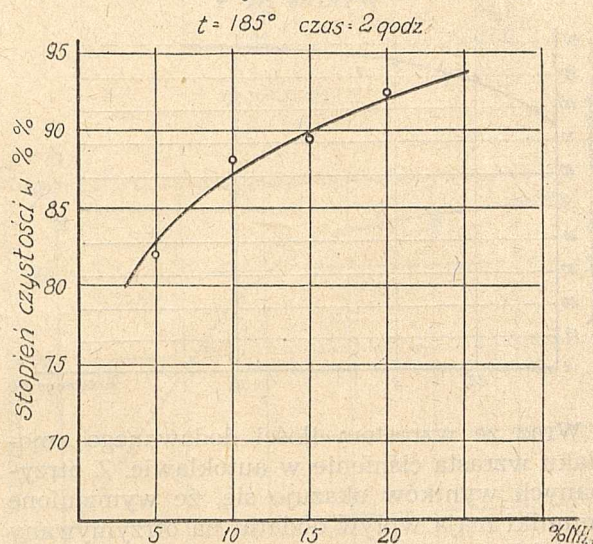
Na podstawie wyżej przeprowadzonych doświadczeń ustalono optimum temperatury 185—190° i optimum czasu 1,5—2 godz.

Następna seria doświadczeń miała na celu zbadanie wpływu ilości dodawanego amoniaku. Tabela Nr 3 i wykres Nr 3 wykazują wyniki tych doświadczeń.

Tabela Nr 3

% NH ₃	czas	temp.	ciśn. max.	stopień czystości
5%	2 godz.	185°	22 atm.	82,0%
10,,	2 „	185,,	30 „	87,7,,
15,,	2 „	185,,	40 „	89,5,,
20,,	2 „	185,,	50 „	92,4,,

Wykres Nr 3



Z wykresu tego widać, jak wydatnie wpływa zwiększenie ilości dodawanego amoniaku na polepszenie jakości produktu.

Najlepszy wynik (92,4%) uzyskano dla 20% NH₃.

Doświadczeń w kierunku dalszego zwiększenia ilości amoniaku nie prowadzono.

Czystość melaminy według otrzymanych wyników była niższa od podawanej w literaturze dla skali półtechnicznej. Najprawdopodobniej wynikało to z nieco odmiennego sposobu przeprowadzania przez nas prób, o czym wspomnieliśmy wyżej.

Jako metodę kontroli zastosowano metodę oznaczania melaminy przez sublimację. Jak wyżej podano, produkt surowy zawiera prócz melaminy wiele jej związków pochodnych. Melamina w odróżnieniu od tych związków

sublimuje w temperaturze bliskiej temperatury topnienia.

Sprawdzenie metody II

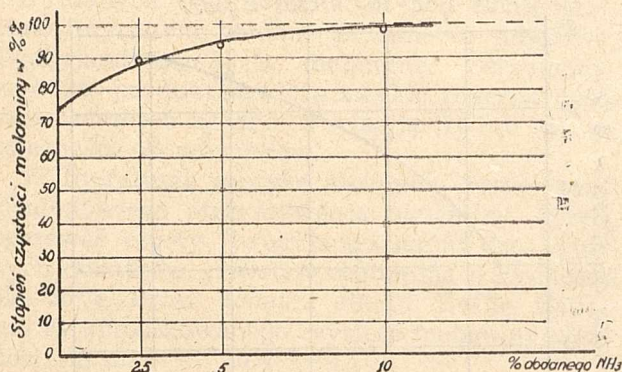
Z kolei przystąpiono do sprawdzenia drugiej metody ciśnieniowej, w której stosuje się dwucyjandwuamid z dodatkiem ciekłego amoniaku lecz bez rozpuszczalnika. Stosowano tu autoklaw o pojemności 0,8 l. ze stali kwasoodpornej bez mieszadła wytrzymały na 150 atm. Autoklaw załadowany dwucyjandwuamidem ogrzewano w łaźni olejowej do ok. 220°, tj. powyżej temperatury topnienia dwucyjandwuamidu.

Przeprowadzono szereg doświadczeń dozując różne ilości amoniaku. Otrzymane rezultaty obrazuje tabela Nr 4 i wykres Nr 4.

Tabela Nr 4

% NH ₃	temp. łaźni	ciśn. max.	stopień czystości
0%	220°	35 atm.	76,2%
2,5,,	220,,	55 „	89,2,
5,,	220,,	80 „	94,0 ,
10,,	220,,	120 „	99,0,,

Wykres Nr 4



Wraz ze wzrostem ilości dodawanego amoniaku wzrasta ciśnienie w autoklawie. Z otrzymanych wyników okazuje się, że wymienione czynniki mają wpływ dodatni na otrzymywany produkt.

Reakcja prowadzona według tej metody ma przebieg gwałtowny. Otrzymany produkt ma postać zakrzepłej twardej masy krystalicznej. Z porównania wyników doświadczeń tej i poprzedniej metody widać, że w metodzie bez rozpuszczalnika otrzymany produkt ma wyższą czystość, np. dla 10% NH₃ 99% w porównaniu z 87,7% (patrz tabl. 2).

Ujemną stroną ostatniej metody są trudniejsze warunki dla odprowadzenia ciepła reakcji. W metodzie poprzedniej alkohol gra rolę buforu cieplnego, reakcja ma przebieg łagodniejszy, a powstałe ciśnienia są znacznie niższe.

Sprawdzenie metody III

Literatura podaje cały szereg metod opartych na otrzymywaniu melaminy z dwucyjandwuamidu samego lub wobec gazu obojętnego.

Przerobiono kilka prób w autoklawie pod prasą, gdzie tłok prasy posuwał się w czasie reakcji w miarę zmniejszania się objętości masy reakcyjnej na skutek topienia się dwucyjandwuamidu. W ten sposób uzyskano całkowite zlikwidowanie wolnej przestrzeni, a wydzielony amoniak pozostawał wewnątrz masy reakcyjnej. Z prób tych otrzymano melaminę ~ 96,5%.

Następnie wykonano kilka prób ogrzewając dwucyjandwuamid bez dodatku NH₃, lecz pod ciśnieniem doprowadzonego do autoklawu azotu (30—60 atm); w wyniku otrzymywano melaminę ~ 94% w.

Analiza otrzymanych wyników doprowadziła do następujących wniosków:

1. Do ilościowej przemiany dwucyjandwuamidu w melaminę konieczne jest utrzymanie w autoklawie odpowiedniego stężenia amoniaku i ciśnienia i to tym wyższego, im wyższa jest temperatura przebiegu reakcji.
2. Duża egzotermiczność reakcji i gwałtowny jej przebieg stwarzają możliwość szybkiego i nadmiernego wzrostu ciśnienia oraz niebezpieczne przy wysokim ciśnieniu panującym w autoklawie nierównomierne ogrzanie jego ścianek.

Spostrzeżenia zawarte w powyższych wnioskach doprowadziły do opracowania nowej oryginalnej metody.

Jako punkt wyjścia przyjęto zasadę, że nie należy ogrzewać całego autoklawu do wysokiej temperatury, lecz zapoczątkować reakcję w dolnej warstwie dwucyjandwuamidu. Wydzielone ciepło reakcji będzie szło falą do góry, topiąc i przetwarzając następne warstwy surowca. Amoniak należy wprowadzać do dolnych warstw surowca. W miarę postępu reakcji będzie on przepędzany do wyższych warstw.

Dla uzyskania w początkowym okresie reakcji dostatecznego ciśnienia w autoklawie należy wytworzyć w nim odpowiednie ciśnienie przez wprowadzenie azotu. Aby uniknąć zbytniego grzania się ścianek autoklawu do wysokich temperatur, należy proces prowadzić w otwartym naczyniu, umieszczonym wewnątrz autoklawu i odizolowanym od jego ścianek.

Postępując w ten sposób powinniśmy otrzymać wysoki stopień przemiany dwucyjandwuamidu na melaminę przy użyciu stosunkowo małych ilości amoniaku.

Temperatura i ciśnienie reakcji winny być w tych warunkach umiarkowane, a ścianki autoklawu nie narażone na gwałtowniejsze zmiany temperatury.

Doświadczenia dla sprawdzenia powyższej koncepcji przeprowadzono w aparaturze, która składała się z autoklawu wysokociśnieniowego (200 atm), wewnątrz którego umieszczono otwarty zbiornik aluminiowy ustawiony na grzejniku elektrycznym. Zawór w górnej pokrywie autoklawu połączony był z rurką sięgającą dna zbiornika. Zbiornik aluminiowy

o pojemności 1 l. napełniano dwucyjandwamidem (0,8—0,9 kg), autoklaw zamykano i po usunięciu powietrza i doprowadzeniu ciśnienia w autoklawie do ~ 10 atm. azotem, wprowadzano do dolnej warstwy dwucyjandwuamidu

cję przez ogrzanie dna zbiornika z dwucyjandwamidem. Po zakończeniu reakcji (co uwiadcza się przez spadek ciśnienia) i po ostygnięciu masy poniżej temperatury krzepnięcia melaminy likwidowano ciśnienie i autoklaw otwierano.

Wyniki doświadczeń w zupełności potwierdziły założenia nowej metody.

Zbadano wpływ ilości amoniaku i początkowego ciśnienia azotu na czystość otrzymanej melaminy.

Wykres Nr. 5 przedstawia przebieg ciśnienia dla typowej szarży (5% NH_3)

Tabela i wykres Nr 6 przedstawiają wpływ ilości amoniaku, a — Nr 7 — wpływ początkowego ciśnienia azotu.

Wykres Nr 5

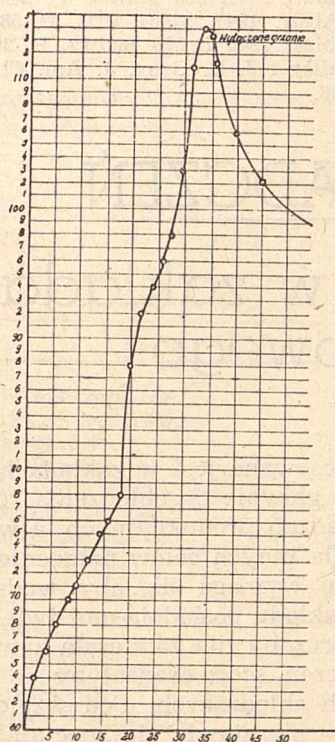


Tabela Nr 7

% NH_3	ciśnienie początkowe azotu	stopień czystości
5%	75 atm,	99,8%
5,,	61 ,,	99,5,,
5,,	53 ,,	99,3,,
5,,	42 ,,	99,3,,
5,,	33 ,,	98,1,,
5,,	22 ,,	97,0,,

Wykres Nr 7

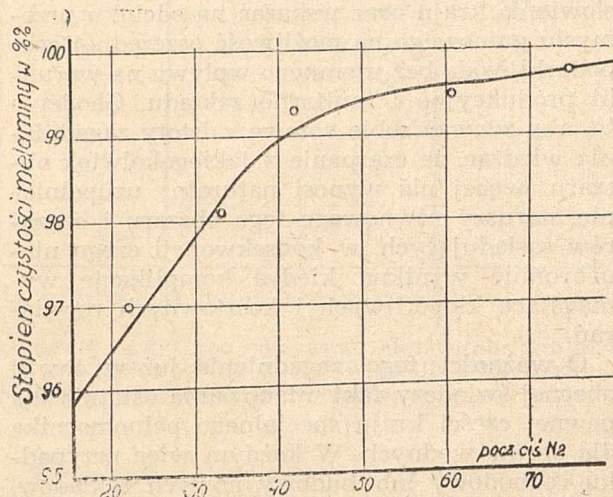
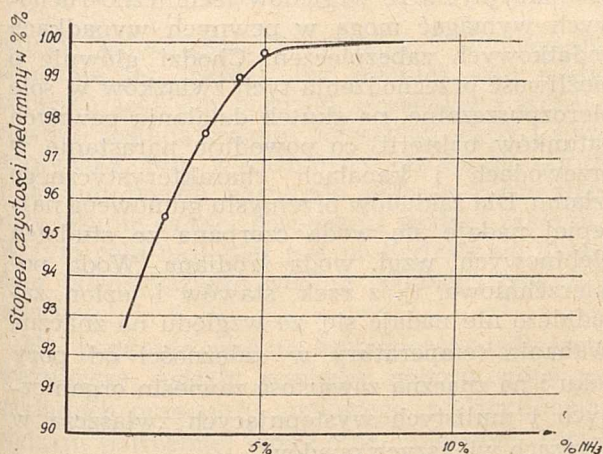


Tabela Nr 6

% NH_3	ciśnienie początkowe azotu	stopień czystości
2,5%	70 atm.	95,6%
3,5,,	60 ,,	97,7,,
4,3,,	66 ,,	99,2,,
5,0,,	75 ,,	99,8,,

Wykres Nr 6

Ciśnienie azotu 60-75 atm



określoną ilość ciekłego amoniaku. Następnie podnoszono ciśnienie do określonej wysokości przy pomocy azotu i zapoczątkowywano reak-

Przyjęto, jako wystarczające minimum, 5% — NH_3 i 50—60 atm. N_2 .

Metodę powyższą sprawdzono w skali półtechnicznej w autoklawie o pojemności 200 l. z wynikiem identycznym.

Należy podkreślić, że czystość melaminy w tej metodzie zależy przede wszystkim od czystości dwucyjandwuamidu oraz od stopnia ostudzenia zawartości autoklawu.

Czysty dwucyjandwuamid i dostateczne ostudzenie mieszaniny poreakcyjnej umożliwia otrzymanie produktu praktycznie bezbarwnego, całkowicie rozpuszczalnego w formalinie o zawartości melaminy $> 99\%$.

Literatura

1. Beilstein Organische Chemie t. XXVI str. 245 (1937).
2. H. Barron-Modern Plastics London 1945.
3. Zentrallblatt 1941 II, 2254 F. P. 864163.
4. Zentrallblatt 1941 II, 537 A. P. 2223333.
5. Zentrallblatt 1940 I, 2541 DRP 157709.
6. I. G. Farbenindustrie A. G. Mainkur Works Fechenheim CIO, Item Nr 22 File Nr XXIV — 21.
7. Manufacture of Melamine FIAT Final Report Nr 886.
8. Investigation of German Plastics Plants. Part V BIOS Final Report Nr 1065 Item Nr 22 str. 135.
9. Chem. Abstr. 1942, 1957 4 U.S. 2,265,215.
10. Chem. Abstr. 1944, 982 5 Ger. P. 734,014.
11. Zentrallblatt 1940 I, 2541 Schwz. P. 205527.
12. Zentrallblatt 1939 II, 2474 Schwz. P. 201662.
13. Chem. Abstr. 1943, 2020 5 U.S. 2,301,054.
14. Zentrallblatt 1940 I, 2710 F.P. 850633.
15. Zentrallblatt 1941, 965 Schwz. P. 209, 503.
16. Chem. Abstr. 1947, 27561 Erit. P. 583, 504.
17. Zentrallblatt 1940 I, 629 Schwz. P. 205525.
18. D. J. Salley i J. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 70, 2650 1948.

DZIAŁ WYMIANY DOŚWIADCZEŃ

O gospodarce wodnej w zakładach przemysłu gumowego

Wł. Kubica

Nie wchodzę tutaj w bardzo ciekawe zresztą zagadnienia bilansów wodnych i zasobów wodnych różnych obszarów związanych ściśle z geologicznym uwarstwieniem ich powierzchni, jest to bowiem dziedzina należąca już do specjalistów hydrologów.

Zamierzam zwrócić tylko uwagę na ważność zagadnienia wody świeżej w planach uprzemysłowienia kraju oraz wskazać na odcinku przemysłu gumowego na możliwość oszczędnej gospodarki wodą bez ujemnego wpływu na warunki produkcyjne i sanitarne zakładu. Chodzi o to, aby zdawać sobie sprawę z istoty zagadnienia wiedząc, że czerpanie z jakiegokolwiek obszaru więcej niż wynosi naturalne uzupełnianie, naruszy równowagę tego obszaru i obszarów sąsiadujących, w konsekwencji czego nieuchronnie wynikną kiedyś komplikacje, wymagające kłopotliwych i kosztownych rozwiązań.

O ważności tego zagadnienia już w chwili obecnej świadczy fakt mianowania ostatnio dla pewnej części kraju specjalnego pełnomocnika dla spraw wodnych. W każdym więc przypadku rozbudowy lub budowy nowych zakładów, należy rozpatrywać sprawę gospodarki wodnej pod tym kątem, choćby nawet obecna wydajność danego terenu do takiego traktowania nie zmuszała, gdyż opłaci się to na pewno w czasie późniejszym w miarę postępującego naprzód uprzemysłowienia kraju.

Zakłady przemysłu gumowego są gałęzią przemysłu wymagającą znacznej ilości wody — bowiem zużycie waha się, w zależności od asortymentu produkcji, w granicach od 100 do 200 litrów na 1 kg gotowego wyrobu, co wynosi dla średniej wielkości zakładu prawie tyle, ile zużywają mieszkańcy kilkudziesięciotysięcznego miasta, uzależnione są więc bardzo od dostatecznego zaopatrzenia. Racjonalne rozwiązanie gospodarki wodą może dać oszczędności w jej zużyciu, zwalniając ewentualne rezerwy dla innych zakładów.

Woda stosowana jest w zakładach przemysłu gumowego głównie do chłodzenia różnych maszyn i urządzeń produkcyjnych, a w małej tylko ilości dla innych celów pomocniczych. Z tego względu wymaga się, aby woda doprowadzona do zakładu posiadała możliwie niską temperaturę oraz by nie zawierała zawieszinowych zanieczyszczeń, które osadzałyby się w kanałach i komorach chłodzących. Pod względem twardości wody nie stawia się specjalnych wymagań, nie ma też potrzeby stosowania urządzeń zmiękczających, gdyż w procesie chłodzenia występuje nieznaczne tylko podniesienie temperatury rzędu kilku °C. W nielicznych wypadkach, stanowiących drobną część ogólnego zużycia wody, w których następuje większe podgrzanie, wystarczy przewidzieć tylko możliwość łatwo dostępnego okresowego oczyszczenia danych przewodów lub części maszyn. Pewne kłopoty sprawiać może zawartość w wodzie związków żelaza i manganu, które (mimo całkowitej nieszkodliwości dla procesów produkcyjnych) ze względów techniczno-ruchomych wymagać mogą w pewnych wypadkach dodatkowych zabezpieczeń. Chodzi głównie o możliwość przechodzenia tych związków w sole nierozpuszczalne, na skutek działania pewnych gatunków bakterii, co powoduje narastanie w przewodach i kanałach charakterystycznego szlamu. Dla zakładów przemysłu gumowego najlepiej nadaje się woda czerpana ze studzien głębinowych, wzgl. woda źródłana. Woda powierzchniowa, tj. z rzek, stawów i jezior zasadniczo nie nadaje się, ze względu na znaczne wahania temperatury w zależności od pory roku i na znaczną zawartość zawieszin organicznych i mulistych występujących zwłaszcza w okresach większych opadów.

Obliczając ogólne zużycie wody na dobę w znany sposób na podstawie współczynników jednostkowego zużycia przez poszczególne maszyny, urządzenia i inne punkty poboru wody,

Zestawienie obiegu wody w zakładzie w m³/24h

Lp.	Dane techniczne					Zapotrzebowanie/24 ^h					Odpływa wody na 24 ^h					Uwagi						
	Wyszczególnienie i opis punktu poboru wody	ilość jednostek	zużycie jednostkowe	godzin w ruchu na dobę	łącznie	rodzaj wody					nie zanieczyszcz.			zanieczyszcz.								
						o temp. t ^o (świeża)	o temp. t + 6 ^o	o temp. powyżej t + 6 ^o	zmieńczona	o temp. do t + 6 ^o	o temp. do t + 10 ^o	o temp. powyżej t + 10 ^o	nie wymag. oczyszczania	wymag. oczyszcz. biolog.	wymag. neutralizacji		straty					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			
1	walcarki mieszankowe				+	+					+											
2	mieszarki samoczynne				+	+					+											
3	walcarki płatujące				+	+					+											
4	walcarki łamacze				+		+					+										
5	walcarki podgrzewcze				+		+					+										
6	walcarki do homogen.				+		+					+										
7	mieszarki sam. do hom.				+		+					+										
8	wytłaczarki filtr.				+		+					+										
9	refinery				+	+					+											
10	kalandry				+		+						+									
11	wytłaczarki				+		+					+										
12	młynki tarczowe				+		+					+										
13	studzenie pras wulk.				+		+						+									
14	mycie i płukanie				+			+							+		+	+				
15	cięcie gumy i odpadków				+			+							+							
16	dekantacja tkanin				+			+									+	+				
17	laboratorium				+	+									+		+					
18	kompresory				+		+					+										
19	pralnia				+			+							+			+				
20	mycie pojazdów				+			+							+							
21	sprzątanie				+			+							+							
22	cele spożywcze				+	+										+						
23	umywalnie i łaźnie				+			+							+							
24	kotłownia (woda dod.)				+				+									+				
Podsumowanie											Q	A	B	C	C	L	M	N	O	K	K	P

Uwaga: miejsca oznaczone + charakteryzują rodzaj potrzebnej wody oraz odpływów. Zestawienie winno się bilansować w sposób następujący: $Q = A + B + C = L + M + N + O + K + P$. Woda dla celów przeciwpożarowych nie występuje w zestawieniu, winna być jednak zapewniona potencjalnie, w sposób przewidziany specjalnymi przepisami.

należy jednocześnie klasyfikować wymagania odnośnie jej jakości, jak również stan wody odpływającej. Im bardziej szczegółowo zróżnicowane zostaną rodzaje potrzebnej wody i stan odpływów, tym wyraźniejszy uzyska się obraz i łatwiej będzie następnie wybrać racjonalne rozwiązanie całości gospodarki wodnej zakładu. W tym celu najlepiej jest posługiwać się układem tabelarycznym według podanego powyżej wzoru.

Na podanym wzorze zestawienia wyliczono ważniejsze rodzaje punktów poboru wody w zakładach przemysłu gumowego, z klasyfikacją rodzaju potrzebnej wody oraz odpływów. Temperatura wody świeżej oznaczona została ogólnie literą (t), zależy ona bowiem od warunków miejscowych. Najkorzystniejsza jest temperatura do 13°C.

Z powyższego zestawienia oraz bilansu, opracowanego na podstawie tego rodzaju zestawienia w formie wykresu na rys. 1. (przyjęto przykładowo określony zakład), widać jasno, że stosowanie dla wszystkich punktów poboru pełnej ilości wody świeżej tj. (Q) byłoby marnotrawstwem, gdyż niektóre odpływy całkowicie odpowiadają wymaganiom dla dopływów innych urządzeń.

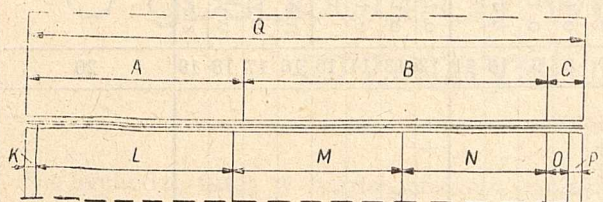
Na rysunkach 2. i 3. przedstawione zostało przykładowo w dwóch alternatywach przekształcenie bilansu wodnego z rys. 1 z uwzględnieniem wtórnego wykorzystania niektórych nadających się w tym celu odpływów.

Alternatywa I. przedstawiona na rys. 2. uwzględnia całkowite wykorzystanie odpływów (L), które po uzupełnieniu wodą świeżą pokrywają pełne zapotrzebowanie wody (B). Zapo-

trzebowanie wody (C) pokrywane jest wyłącznie z odpowiedniej części odpływów (N). Według takiego układu zapotrzebowanie wody świeżej zmniejsza się z ilości (Q) na (Q₁).

Alternatywa II. przedstawiona na rysunku 3. zmniejsza jeszcze dalej ilość potrzebnej wody świeżej do (Q₂) w ten sposób, że nadające się odpływy części wody (B) tj. odpływy najmniej podgrzane zostają również z powrotem zawrócone i po zmieszaniu z odpływami (L) pokrywają zapotrzebowanie wody (B). Woda (C) zapewniowana jest podobnie jak w alternatywie I. z odpowiednich odpływów (N).

O tym, czy zastosować można I. czy II. alternatywę, decyduje jakość wody świeżej, tzn.



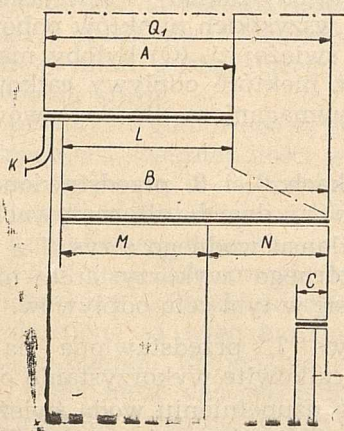
Rys. 1.

jeśli jest zapewniona woda o stałej niskiej temperaturze 9—13°, wtedy bez obawy można wybrać II. alternatywę, jako najkorzystniejszą.

W przypadku przyjętym jako przykład do wykresów na rysunkach 1, 2 i 3, osiągnięto stosunek

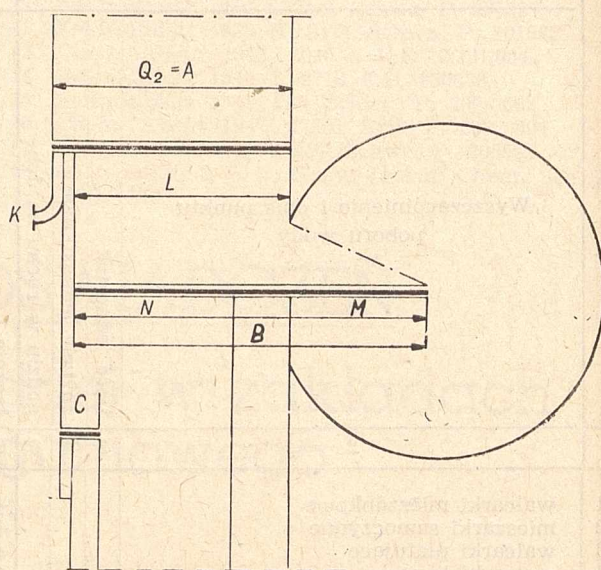
$$Q : Q_1 : Q_2 = 1 : 0,55 : 0,39$$

co oznacza, że według alternatywy I. zużycie wody świeżej mogło być zmniejszone o 45%, a według alternatywy II. nawet o 61%. Należy tutaj zaznaczyć, że tego rodzaju zmniejszenie zużycia wody świeżej przez powrotne wykorzystanie odpływów, nie przynosi oszczędności w użyciu energii, jeśli nie uwzględnić drobnych różnic w oporach przewodów. Zużycie energii określa całkowita ilość przetłaczanej wody, tj. A + B + C oraz przyjęte ciśnienie, które dla wszystkich dopływów zasadniczo powinno być jednakowe, należy bowiem pamiętać o potencjalnym zabezpieczeniu wody przeciwpożarowej. Ponieważ jest mowa o ciśnieniu, należy więc jeszcze podkreślić, że ciśnienie wody dopływa-



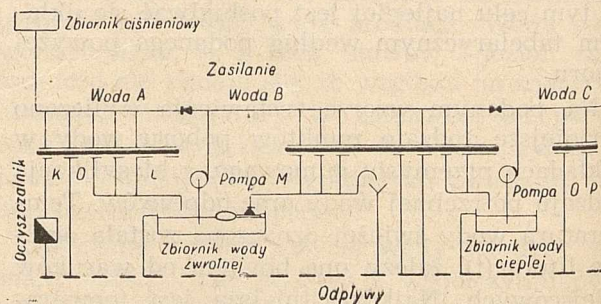
Rys. 2.

jącej w zakładach przemysłu gumowego powinno być utrzymywane na stałym poziomie z najmniejszymi wahaniami.



Rys. 3.

Na rys. 4. przedstawiony został schemat teoretyczny instalacji wodociągowej w układzie odpowiadającym alternatywie II. Na schemacie tym podano przykładowy sposób zasilania poprzez zbiornik ciśnieniowy, jako rozwiązanie najlepiej spełniające warunek utrzymania stałości ciśnienia, a poza tym dające najlepsze zapewnienie zapasu, wody przeciwpożarowej, zwłaszcza w pierwszym rzucie akcji. Woda dopływająca pod ciśnieniem zasila cały rurociąg rozprowadzający, który podzielony jest zaworami na trzy strefy odpowiadające rodzajom pobieranej wody, tzn. (A), (B) i (C). Między strefą zasilania wodą (A) i wodą (B) wstawiony jest zawór zwrotny (może ich być kilka w różnych miejscach jeśli sieć jest rozległa) pozwalający w razie potrzeby na automatyczne zasilanie bezpośrednio ze zbiornika również strefy wody (B). Zawór ten automatycznie zamyka dopływ, jeśli zapotrzebowanie wody (B) pokryte jest w dostatecznej mierze wodą zwrotną przy pomocy pompy zainstalowanej przy zbiorniku wody zwrotnej. W dalszym biegu rurociągu rozprowadzającego, oddzielenie strefy (C) od strefy (B) przewidziane zostało przy pomocy zwykłego zaworu odcinającego obsługiwanego ręcznie w razie potrzeby, lecz może to być również



Rys. 4.

zawór zwrotny podobny do wmontowanego pomiędzy strefą (A) i (B), jeśli rozwiązanie takie uznane zostanie w danym wypadku za bardziej celowe.

Zbiornik wody zwrotnej ma za zadanie uchwylenie całości odpływów (L) oraz tej części odpływów (M), które posiadają najniższą temperaturę. Ilość odpływów (M) dopływająca do zbiornika wody zwrotnej jest dozowana automatycznie przy pomocy zaworu pływakowego. W zbiorniku następuje wymieszanie wody, która przy pomocy zainstalowanej tutaj pompy podawana jest następnie do strefy (B) rurociągu rozprowadzającego. Zbiornik wody zwrotnej potraktowany może być równocześnie jako zbiornik zapasowej wody przeciwpożarowej, dzięki czemu budowanie specjalnych zbiorników tego rodzaju stanie się zbędne. Jeśli teren zakładu jest dostatecznie rozległy, może być więcej zbiorników rozmieszczonych celowo w różnych punktach terenu, przy uwzględnieniu również potrzeb przeciwpożarowych.

Bliższego omówienia wymaga pompa (wzgl. pompy) dla wody zwrotnej, wymaga się od niej bowiem, aby dawała jednakowe ciśnienie niezależnie od wahań normalnego zapotrzebowania ilości wody w strefie (B). Można tutaj zastosować trzy rodzaje rozwiązań, a mianowicie:

- a) Pompa obliczona jest tak, aby dawała dostateczne ciśnienie przy największym normalnym poborze wody z zainstalowaniem na przewodzie tłoczącym zaworu nadmiarowego odprowadzającego nadwyżkę wody przy zmniejszeniu się poboru z powrotem do zbiornika. Rozwiązanie to połączone jest ze stratą energii, która może być dość znaczna w wypadku dużej zmienności w poborze wody, gdyż pompa stale pracować musi z pełną wydajnością
- b) Instaluje się dwie pompy obliczone na taką wydajność, aby jedna pokrywała $\frac{1}{3}$, a druga $\frac{2}{3}$ największego normalnego zapotrzebowania wody. Pompy mogą być załączane przez obsługę w ustalonych godzinach w zależności od potrzeby dając kombinacje wydajności $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ oraz $\frac{3}{3}$ największego normalnego zapotrzebowania. Rozwiązanie to jest ekonomiczniejsze od poprzedniego, nie zmniejsza pewności działania, nie stawia specjalnych wymagań odnośnie kwalifikacji obsługi, której zadania sprowadzają się do kilku prostych czynności.
- c) Instaluje się pompę z automatycznie sterowaną ilością obrotów za pomocą silnika komutatorowego.

Rozwiązanie to jest ekonomiczniejsze od poprzedniego, nie zmniejsza pewności działania nie stawia specjalnych wymagań odnośnie kwalifikacji obsługi, której zadania sprawdzają się do kilku prostych czynności.

Strefa wody (C), wobec małego stosunkowo jej zapotrzebowania, nie przedstawia specjalnego zagadnienia. Pompę uruchamiać można ręcznie w miarę potrzeby, względnie w niektórych wypadkach opłaca się zainstalowanie na przewodzie tłoczącym zbiornika hydroforowego, który może automatycznie sterować pompę. Opisany wyżej schemat podany na rys. 4 może być zastosowany również dla alternatywy I. zgodnie z rys. 2 po usunięciu zaworu pływakowego w zbiorniku wody zwrotnej. Wskutek tego odpływy (M) odprowadzane zostają w całości wprost do kanałów ściekowych, a uzupełnianie dodatku wody świeżej dla strefy (B) następuje automatycznie przez zawór zwrotny. Pompa wody zwrotnej powinna w tym wypadku posiadać wydajność dostosowaną do ilości uchwyconych odpływów (L). Schemat przedstawiony na rys. 4. opiera się na rozwiązaniach prostych, przy wykorzystaniu znanych i wypróbowanych w praktyce elementów, może więc być z powodzeniem stosowany bez obawy natrafienia na nieoczekiwane trudności.

W ramach niniejszego artykułu starano się możliwie wszechstronnie naświetlić zagadnienie gospodarki wodnej i wskazać przykładowo na możliwości znacznego zmniejszenia zapotrzebowania wody świeżej jedynie przez celowe jej wykorzystanie. Zagadnienie wody często staje się sprawą palącą w wypadku potrzeby rozbudowy istniejącego zakładu i wtedy także podane tutaj naświetlenie może pomóc do racjonalnego i zadawalającego rozwiązania. Zwracanie wody z powrotem do obiegu spotyka się w niektórych zakładach, lecz zwykle przeprowadzone jest bez ustalonego schematu. Wskutek tego wytwarza się taka sytuacja, iż woda najzimniejsza marnowana jest w urządzeniach nie mających pierwszorzędного znaczenia, które mogłyby być zasilane tylko wodą wtórną, a w tym samym czasie inne urządzenia wymagające dla prawidłowego działania wody najzimniejszej skazane są na wodę zmieszaną, o przypadkowej temperaturze w zależności od chwilowych okoliczności.

Przypisek Redakcji:

Prosimy biura projektujące innych gałęzi przemysłu chemicznego o nadsyłanie nam swych wypowiedzi, w jaki sposób rozwiązywane są zagadnienia związane z gospodarką wodną w innych dziedzinach.

O zastosowaniu stali i żelaza przy produkcji kwasu siarkowego

F. Waclawczyk

Wykonanie zadań, których celem ma być wytyczona Planem 6-letnim intensywna rozbudowa przemysłu chemicznego, uzależnione będzie w poważnym stopniu od możliwości wzmożenia produkcji kwasu siarkowego. W zrozumieniu doniosłości tego zagadnienia przystąpiono do przebudowy większej ilości fabryk kwasu siarkowego.

Doświadczenia Związku Radzieckiego wykazały, że z problemem intensyfikacji tych zakładów nierozdzielnie związany jest problem zastąpienia ołowiu czarnymi metalami.

W przestarzałych już dzisiaj systemach komorowych ołów jest materiałem dostatecznie trwałym.

Gdy systemy wieżowe pracowały mało intensywnie, podstawowym materiałem aparatury był również ołów. W systemach tych ulegał jednak ołów korozji znacznie szybciej niż w systemach komorowych.

W systemach wieżowych w związku z podwyższeniem temperatury gazów, nitrozy i temperatury w kwasach obiegowych ołów stosunkowo szybko ulega korozji. Stąd wyłaniają się zadania zastąpienia ołowiu innymi metalami. W związku z tym aparaturę systemów wieżowych zaczęto wykonywać w Związku Radzieckim z żelaza i stali.

Odporność żelaza na działanie kwasów stężonych i stali na działanie oleum zadecydowały również o użyciu tychże jako materiałów do budowy aparatury systemów kontaktowych.

zakładów stosując do przebudowy poszczególnych agregatów żeliwo i stal.

Jako budulca przewodów użyto tu po raz pierwszy w Polsce stali i żelaza. Po półrocznym okresie pracy na stalowych przewodach gazowych i żeliwnych przewodach kwasowych, można już z całą pewnością stwierdzić, że przy utrzymanych parametrach w granicach wyznaczonych reżimem produkcyjnym przewody te nie ulegają podczas procesu korozji, która by mogła mieć znaczenie praktyczne.

Przewiercenie np. stalowego rurociągu gazowego łączącego wieżę produkcyjną z wieżą Gay-Lussaca po 8-miesięcznej pracy rurociągu w miejscu najbardziej narażonym na korozję z dołu u wylotu z wieży produkcyjnej nie wykazało ubytku na grubości.

Analiza próbki stali z wymienionego rurociągu wykazała:

%C	%Mn	%Si	%P	%S
0,18	0,48	ślady	0,030	0,037

Grubość blachy — 8 mm. Grubość blachy po 8-miesięcznej pracy rurociągu — 8 mm z możliwością błędu do 0,3 mm.

Szybkiemu niszczeniu ulegały rurociągi gazowe przed dmuchawą zainstalowaną między II-gą a III-cią wieżą Gay-Lussaca.

Ten stan rzeczy uległ bezspornej poprawie, gdy w związku z techniczną pomocą radziecką nastąpiło włączenie odkraplacza między drugą wieżą Gay-Lussaca a dmuchawą. Należy więc przyjąć, że powodem niszczenia była nie tyle

Stężenie % H_2SO_4	Temp. °C	Materiał dla przewodów	Stężenie % H_2SO_4	Temp. °C	Materiał dla przewodów
1	2	3	1	2	3
10 — 70	<100	ołów	96 — 98	< 50	żelazo
75 — 80	<100	stal krzemowa		> 50	stal krzemowa
92 — 95	< 50	żeliwo		<100	stal
	<100	żeliwo			stal kwasoodp.
		stal krzemowa	oleum		
		stal	18,5 — 20 %		
			SO_2		

Wg. K. M. Malina do produkcji kwasu siarkowego w zależności od stężenia kwasu używa się następujących materiałów:

W związku z zaleceniami ekspertów radzieckich nastąpił przełom w przemyśle kwasu siarkowego. Przystąpiono do intensywnej przebudowy zacofanych pol względem technicznym w konsekwencji gospodarki kapitalistycznej

korozja lecz erozja spowodowana uderzeniami cząstek kwasu.

Użycie żeliwa i stali do budowy aparatury kwasu siarkowego umożliwiło intensyfikację procesu technologicznego i związane z tym zwiększenie produkcji, a ponadto stworzyło bazę doświadczalną dla rozwijającego się przemysłu kwasu siarkowego.

ZE ŚWIATA

ZJAZD CHEMIKÓW NIEMIECKICH W LIPSKU

17—20. X. 1951 r.

W. Gumułka

W dniach od 17—20 października 1951 r. odbył się w Lipsku zjazd chemików niemieckich od nazwą „Arbeitstagung Deutscher Chemiker“. Zjazd organizował Uniwersytet Lipski przy udziale Organizacji Technicznej (Kammer der Technik).

Na zjazd zostało zgłoszonych ok. 600 uczestników reprezentujących naukę i przemysł NRD.

Poza tym w zjeździe wzięła udział 20 osobowa delegacja z Niemiec Zachodnich oraz delegacje zagraniczne: Związku Radzieckiego z prof. I. I. Nazarovem na czele, Czechosłowacji i Węgier.

Polski świat naukowy i techniczny reprezentowali prof. dr Stefan Minc (Politechnika Gdańska), prof. dr Michał Śmiałowski (Politechnika Śląska), mgr Witold Gumułka (G.I.C.H.P.).

W czasie zjazdu zostały wygłoszone 4 zasadnicze referaty oraz 35 streszczeń.

Pierwszy dzień był poświęcony zagadnieniom chemii nieorganicznej.

Referat zasadniczy na temat: „Rozwój przemiany podstaw technologii nieorganicznej“ wygłosił prof. dr Franck z Berlina.

Drugi dzień zjazdu poświęcony problemom chemii organicznej rozpoczął prof. dr Runge z Halle referatem „Surowcowe podstawy przemysłu organicznego“.

Delegacja polska wzięła udział dopiero w trzecim dniu obrad, który otworzył dr Nelles — dyrektor fabryki Buna w Schkopau referatem „Znaczenie i problemy chemii acetyleny w Niemczech Środkowych“.

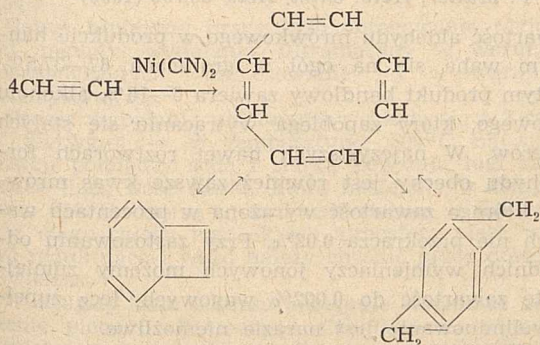
Obszerny koreferat o osiągnięciach radzieckich w zakresie chemii acetyleny wygłosił prof. I. I. Nazarov.

Był to najbardziej interesujący dzień z całego zjazdu.

Dr Nelles, w swym referacie omówił najpierw historię Zakładów Buna w Schkopau, ogólnie znane syntetyzatory środków chemicznych z acetyleny oraz ich zastosowanie.

Następnie przedstawił on osiągnięcia naukowe i przemysłowe chemii niemieckiej z ostatnich lat.

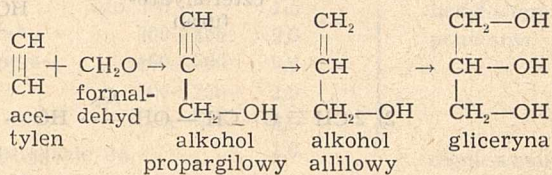
Doprowadziły one między innymi do stwierdzenia dwóch izomerycznych cyklooktateetraenów powstałych z 4 cząsteczek acetyleny w obecności cyjanku niklu.



Doniosłe znaczenie teoretyczne i praktyczne posiada tzw. synteza alkinolowa.

Acetylen w obecności acetylenku miedzi przyłącza cząsteczkę formaldehydu dając alkohol propargilowy, który z kolei można przeprowadzić w alkohol allilowy, a ten w glicerynę.

Jest to nowa synteza gliceryny.



Jeśli na acetylen działać dwoma cząsteczkami formaldehydu to otrzymuje się butin -2- diol 1,4, który można przeprowadzić w butin -2-diol — 1,4; butan-dioli — 1,4; tetrahydrofuran; dwuchlorobutan — 1,4 a ten w nityl kwasu adypinowego, z którego można otrzymać przez hydrolizę kwas adypinowy, a przez redukcję sześciometyleno - dwuaminę, półprodukty do wyrobu nylonu.

Do kwasu adypinowego można dojść z alkoholu propargilowego również inną drogą.

Działając na ten ostatni tlenem otrzymuje się heksadiin 2,4 — diol-1,6, który uwodarnia się do heksandiol-1,6, a ten następnie utlenia się do kwasu adypinowego. (patrz wzór na str. 268)

Z kolei prof. I. I. Nazarov w swym przemówieniu przedstawił niezwykle duży wkład chemików rosyjskich i radzieckich w rozwój chemii acetyleny, a przede wszystkim M. G. Kuczerowa i A. E. Faworskiego.

Niektóre osiągnięcia ich zostały wprowadzone do przemysłu dopiero w 40 lat później.

Do nich należą otrzymywanie aldehydu i kwasu octowego z acetyleny, związków winylowych, izoprenu.

Kondensacja winyloacetyleny z ketonami daje alkohole winylo-acetylenowe, które okazały się niezwykle ciekawe z punktu widzenia naukowego i praktycznego.

Prof. Nazarov omówił szczegółowo kondensację dienową, cyklizację związków dienowych i ich znaczenie.

Na tej drodze można otrzymać złożone związki jak alkaloidy (morfina, atropina), sterole, np. androsteron i inne związki naturalne występujące w świecie roślinnym i zwierzęcym.

W zakończeniu prelegent zapowiedział, że o ile w referowanej części prac chodziło przede wszystkim o zbadanie możliwości syntezy, to dalszym przedmiotem badań będzie stereochemia związków steroidowych.

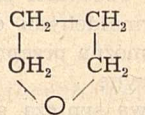
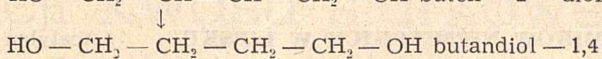
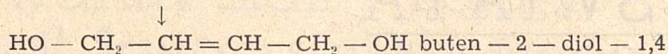
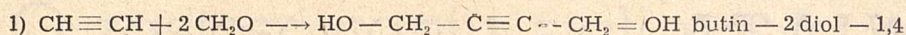
Możliwości wykorzystania acetyleny do dalszych syntez są niewyczerpane.

Ostatni dzień zjazdu był poświęcony głównie chemii krzemianów.

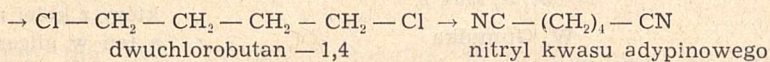
Referat o badaniach struktury chemicznej krzemianów wygłosił prof. dr Thilo z Berlina.

Jeden z delegatów radzieckich prof. Malin wygłosił nadprogramowo referat o postępach w dziedzinie produkcji nawozów sztucznych w ZSRR.

Po zamknięciu Zjazdu delegacja polska zwiedziła kolejno instytuty Uniwersytetu Lipskiego; Chemii Fizycznej — kier. prof. Staude, Chemii Nieorganicznej —

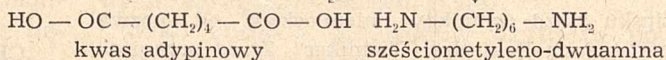


czterohydrofuran



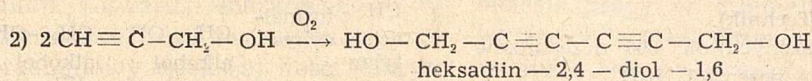
dwuchlorobutan - 1,4

nitryl kwasu adypinowego

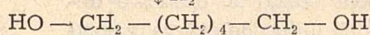


kwas adypinowy

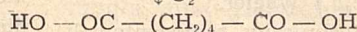
sześciometyleno-dwuamina



heksadiin - 2,4 - diol - 1,6



heksandiol - 1,6



kwas adypinowy

kier. prof. Wolf, Chemii Organicznej — kier. prof. Treibs.

Wszystkie one doznały poważnych uszkodzeń od nalotów w czasie wojny i znajdują się w stanie odbudowy.

Stan ich wyposażenia jest bardzo skromny.

W drodze powrotnej do Berlina — zwiedziliśmy zakłady chemiczne im. Ulbrichta w Leuna k. Merseburga.

Podstawowym surowcem zakładów, które były budowane w kilku etapach, jest węgiel brunatny, zaś głównymi produktami są amoniak otrzymywany metodą Habera i Boscha, metanol syntetyczny, wyższe alkohole, siarczan amonowy z amoniaku, gipsu i dwutlenku węgla, mocznik, benzyna syntetyczna otrzymywana metodą Fischera i Tropscha, mersolany, fenol, krezole, kwas p-aminosalicylowy (PAS) oraz kilka preparatów dezynfekcyjnych.

Podczas pobytu w Berlinie zwiedziliśmy instytuty Uniwersytetu Humboldta: Chemii Nieorganicznej — kier. prof. Thilo, Chemii Organicznej — kier. prof. Gutmann, Chemii Krzemianów — kier. prof. Franck oraz Instytut Biologii i Farmakologii — kier. prof. Jung.

Ten ostatni znajdujący się pod Berlinem prowadzi głównie prace fizykochemiczne nad związkami biologicznie czynnymi oraz nad azulenami.

Instytut posiada własną zwierzętarnię i cieplarnię, wyposażenie jego jest skromne.

Na koniec zwiedziliśmy pobieżnie fabrykę Pharma dawniej Schering-Adlershof.

Produkuje ona różne środki farmaceutyczne, jak sulfamidy, albucid, globucid; insulinę, penicylinę, środki owadobójcze i ochrony roślin np. sześcioclorocykloheksan, kwas naftylooctowy, odczynniki i półprodukty.

W czasie pobytu w Berlinie zapoznaliśmy się również z organizacją szkolnictwa wyższego.

Mimo dużego braku inżynierów i fachowców z wyższym wykształceniem, Rząd NRD nie zdecydował się na skrócenie czasu studiów.

Zdolność wypuszczania absolwentów przez uczelnie nie zwiększyła się przez wprowadzenie dwuzmianowej pracy na ćwiczeniach.

Na wydziałach chemicznych student otrzymuje do wyłącznej dyspozycji stoł do pracy i szafkę z inwentarzem, które oddaje dopiero po ukończeniu pracowni.

Praca dyplomowa trwa przeciętnie rok i w czasie jej trwania student nie ma prawie żadnego obciążenia dydaktycznego.

Z rozmów przeprowadzonych wynikało, że profesorowie niemieccy uważają, iż skrócenie czasu studiów i obniżenie poziomu nauczania byłoby większą stratą niż brak fachowców.

Wolać mieć jednego dobrego absolwenta niż dwóch lub trzech słabych.

Przez cały okres pobytu w NRD — delegacja polska była podejmowana bardzo serdecznie i gościnnie.

W przeprowadzonych rozmowach koledzy niemieccy wyrażali pragnienie jak największego zbliżenia się z polskim światem naukowym i gospodarczym oraz podziw dla naszych osiągnięć na polu budowy Socjalizmu.

Nazwiska polskich przodowników pracy są ogólnie znane, a liczne napisy na budowach nawołują do naśladowania osiągnięć polskiej klasy robotniczej.

Z krajów demokracji ludowych Polska bezpośrednio po Związku Radzieckim cieszy się w NRD największym poważaniem i popularnością.

OZNACZANIE KWASU MRÓWKOWEGO W STEŻONYCH ROZTWORACH ALDEHYDU MRÓWKOWEGO

F. Müller, *Helv. chim. Acta* 33,796 (1950)

Zawartość aldehydu mrówkowego w produkcie handlowym waha się na ogół w granicach 37—37,5%. Poza tym produkt handlowy zawiera 6—16% alkoholu metylowego, który zapobiega wytrącaniu się stałych polimerów. W najczystszych nawet roztworach formaldehydu obecny jest również zawsze kwas mrówkowy, którego zawartość wyrażona w procentach wagowych nie przekracza 0,02%. Przy zastosowaniu odpowiednich wymienników jonowych możemy zmniejszyć tę zawartość do 0,002% wagowych, lecz zupełne wyeliminowanie jest narazie niemożliwe.

Jednakże nawet ta niewielka domieszka kwasu mrówkowego znacznie obniża przydatność aldehydu mrówkowego dla celów przemysłowych. Powstała więc

konieczność opracowania możliwie dokładnej metody oznaczania HCOOH w handlowym formaldehydzie.

Stosowane przez długi czas miareczkowanie odpowiednio rozcieńczonego aldehydu mrówkowego roztworem wodorotlenku sodu wobec fenoloftealiny nie daje dostatecznie dokładnych wyników.

W metodzie omawianej w pracy niniejszej autor używa jako wskaźnika błękitu bromotymolowego (0,1 g błękitu bromotymolowego rozpuszcza się w 100 ml 50% alkoholu), a samo oznaczenie przeprowadza się w następujący sposób:

20 ml handlowego aldehydu mrówkowego rozcieńcza się taką samą ilością wygotowanej wody destylowanej i zadaje 2 kroplami błękitu bromotymolowego. Następnie miareczkuje się roztwór In lub $0,1\text{N}$ roztworem wodorotlenku sodu (wolnego od węglanów) aż do pojawienia się niebiesko-zielonego zabarwienia roztworu. Zawartość HCOOH wylicza się w zwykły sposób z ilości zużytego NaOH .

Ż. O.

WYPALANIE WSADU ULTRAMARYNY

Ż. Prikl. Chim. XXIV, 1317 (1951)

Wypalanie wsadu ultramaryny jest zazwyczaj prowadzone w piecach mufowych lub tyglowych. Taka metoda wypalania posiada jednak dosyć istotne wady:

1. Długotrwałość procesu wypalania.
2. Okresowość pracy pieców.
3. Niewłaściwe regulowanie atmosfery gazowej w piecach drogą zmiany grubości warstwy paliwa lub nakładanie gliny na otwory paleniskowe, co jest często powodem brakowania produktu.
4. Pobieranie średnich prób dla skontrolowania wypalania jest praktycznie niemożliwe.
5. Załadowanie i wyładowanie pieca jest utrudnione.
6. Konieczność stosowania w metodzie tyglowej tygli szamotowych jednorodnych pod względem porowatości.

Udoskonalenie technologii procesu wypalania jest utrudnione ze względu na mało zbadany i skomplikowany proces otrzymywania ultramaryny. Niewiele jest prac obrazujących wpływ różnych czynników na proces wypalania ultramaryny, co związane jest z trudnościami przeprowadzania prac doświadczalnych w warunkach laboratoryjnych, gdzie z reguły otrzymywano ultramarynę złego gatunku.

Prowadzenie doświadczeń w warunkach fabrycznych dotychczas praktykowane nie ujawniało wpływu poszczególnych czynników na proces wypalania. Literatura patentowa dotycząca tego zagadnienia jest uboga i niejasna, częstokroć z braku danych doświadczalnych. Omawiane są tam warunki nie otrzymywania ultramaryny, lecz raczej mechanizacja procesu, zamiana pieców obecnie stosowanych na piece retortowe i obrotowe, metod periodycznych na metody ciągłe.

Celem niniejszej pracy było opracowanie racjonalnej metody wypalania ultramaryny w warunkach doświadczalnych i zastosowanie jej w warunkach przemysłowych.

Proces wypalania ultramaryny składa się z 2 części. W pierwszej — w temperaturze 500°C na skutek reakcji pomiędzy sodą i siarką powstają ługi zawierające dużą ilość siarki, które następnie w temperaturze 750°C tworzą z kaolinem zieloną ultramarynę.

W ciągu całego tego okresu atmosfera pieca winna być redukująca i wsad należy chronić przed dostępem powietrza.

W drugiej fazie procesu następuje stopniowe ochłodzenie pieca i ultramaryna zielona przez utlenienie powietrzem przechodzi w ultramarynę niebieską. Dostęp powietrza do pieca musi być w tym okresie dokładnie regulowany.

Skonstruowana została specjalna aparatura doświadczalna i zastosowany został rurowy piec elektryczny, co pozwoliło w warunkach laboratoryjnych otrzymać zupełnie dobrą ultramarynę zieloną i następnie niebieską, przy czym ustalony został poniżej podany reżim wypalania.

	Temperatura w $^{\circ}\text{C}$	Czas (w godzinach)	Dostęp powietrza
wzrost	do 300	1,5	bez dostępu powietrza
tempera-	300—450	2,0	
tury	450—500	0,5	
	500—730	1,5	
	730—750	6,0	regulowany dostęp powietrza
wystyganie do temp. utleniania		1,0	
w temp. utlenienia		3,0—6,0	
Razem	16—19		

Przy zastosowaniu powyższych warunków ustalono wpływ następujących czynników na jakość otrzymwanego produktu wypalania:

1. różnych temperatur procesu utleniania,
 2. czasu trwania procesu utleniania w różnych temperaturach,
 3. szybkości przepuszczanego powietrza (zależnej od temperatury i czasu utleniania, średnicy rury, mieszania wypalanego wsadu),
 4. stopnia wypełnienia rury i mieszania wsadu,
 5. składu gazów utleniających.
- Szereg przeprowadzonych doświadczeń pozwolił wyciągnąć następujące wnioski:

1. Wypalanie wsadu na ultramarynę zieloną należy (pierwsza faza procesu) prowadzić bez dostępu powietrza w hermetycznie zamkniętej muflie.
2. W drugiej fazie procesu wypalania (utlenianie ultramaryny zielonej na niebieską) należy regulować dostęp powietrza (lub mieszaniny powietrza i CO_2) do pieca. Temperatura utlenienia może być różna (400° — 650°). Proces utlenienia w niskich temperaturach można łatwiej regulować.

Doświadczenia powyższe obaliły dane z literatury o wytrzymałości zielonej ultramaryny na utlenienie w wyższych temperaturach i wykazały, że im wyższa jest temperatura tym szybsze jest utlenienie i możliwe jest nawet nadmierne utlenienie produktu.

3. W pierwszym okresie wypalania wsad powinien wypełniać piec całkowicie (nie mniej niż w 75%). W drugim okresie wypalania należy mieszać wsad, a co za tym idzie nie powinien on całkowicie wypełniać przestrzeni roboczej pieca.

4. Proces wypalania można prowadzić w 2 różnych piecach, a to przez wzgląd na różnicę warunków wypalania w obydwu jego fazach. Wypełnienie pieca wsadem może być w obydwu wypadkach jednakowe, stopień wypełnienia nie powinien jednak być zbyt mały (nie mniej niż 50%).

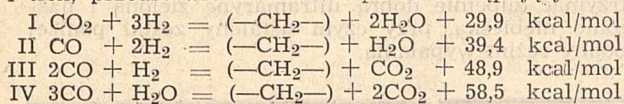
5. Dzięki regulowaniu obydwu faz procesu można czas wypalania znacznie skrócić w porównaniu do metod stosowanych obecnie.

SYNTEZA WĘGLOWODORÓW I TLENOWYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z WODY I TLENKU WĘGLA

Skrót artykułu H. Kölbel i F. Engelhardt, Erd. u. Kohle, 5, 1 (1952)

Podano sprawozdanie z pracy naukowej, w której zrealizowano z dobrą wydajnością w procesie jedno-stopniowym syntezę węglowodorów ciekłych i stałych oraz tlenowych związków organicznych wychodząc z tlenku węgla i wody. Zainteresowanie reakcją tłumaczy się względami ekonomicznymi: woda jest tańsza od wodoru, a zamiast czystego CO autorzy przewidują możliwość stosowania gazów generatorowych, czy wielkopiecowych.

Reakcje, według których można przeprowadzić tlenki węgla w związki zawierające węgiel, wodór i tlen, przedstawić można w sposób następujący:



Rozważania termodynamiczne odnośnie IV z tych reakcji stanowiącej przedmiot niniejszej pracy autorzy ujmują w sposób następujący:

1. Ciepło reakcji przypadające na mol CH_2 jest o ca 20 kcal wyższe od ciepła klasycznej reakcji Fischer-Tropscha z wodą jako produktem reakcji.

2. Pod względem ilości wydzielanego ciepła omawiane reakcje redukcji tlenków węgla różnią się od siebie o wartość ciepła reakcji gazu wodnego lub jego wielokrotność. Wszystkie cztery reakcje można teoretycznie wyprowadzić z reakcji $\text{CO} + 2\text{H}_2 = (-\text{CH}_2-) + \text{H}_2\text{O}$ przez uwzględnienie ciepła reakcji gazu wodnego.

3. Powinowactwo reakcji tlenku węgla z wodą mierzone zmianą energii wolnej przy temperaturze 200°C jest prawie dwukrotnie wyższe niż w klasycznej reakcji Fischer-Tropscha. Energia wolna omawianych reakcji wykazuje różnice równe wolnej energii gazu wodnego lub jej wielokrotności. Przy 800°C energia wolna gazu wodnego = 0 i taka jest wartość energii wolnej wszystkich czterech reakcji w tej temperaturze.

4. Zgodnie ze stałymi równowagi chemicznej powstawanie węglowodorów z pary i tlenku węgla możliwe jest jeszcze przy 500°C. Jest to temperatura o ca 100°C wyższa od maksymalnej temperatury dla reakcji Fischer-Tropscha z wodą jako produktem utleniania. Reakcje omawiane, w temperaturach dla których stała równowagi $k=1$, różnią się stale o 50°C lub o wielokrotność tej ilości stopni.

Omawianą syntezę (IV) przeprowadzono w procesie jednostopniowym i doprowadzono do całkowitej przemiany w następujących warunkach i uzyskując następujące wyniki:

Temperatura	150—400° (optymalnie 210—260°C)
Ciśnienie	normalne lub nadciśnienie do 100 atm. i wyżej
Szybkość przestrzenna	do 1000 i wyżej.
Stosunek pary $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}$	< 0,5
Katalizatory	Fe, Co, Ni i inne
Stopień przemiany H_2O	> 90%
Stopień przemiany CO	> 90%
Stosunek zużycia pary $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}$	1:3 i 1:2
Wydajność	na razie do 216 g węglowodorów i związków tlenowych organicznych na 1 m ³ zużytego CO.

Skład otrzymanych produktów. węglowodory parafinowe od metanu do stałych parafin do 60% olefin. tlenowe związki organiczne.

Do aparatu wyparnego wprowadzane są dozowane ilości wody i CO. Odpowiednia temperatura tego aparatu reguluje stopień odparowania wody, przez co osiągane jest odpowiednie ciśnienie pary wodnej w zależności od cząstkowego ciśnienia CO. Piec do syntezy ogrzewany jest przy pomocy prądu elektrycznego. W zbiorniku za reaktorem produkty ciekłe ulegają kondensacji. Nadmiar pary wodnej pochłaniany jest w rurze wypełnionej CaCl_2 (niezużyta para oznaczana jest ilościowo). Dla adsorpcji gazowych produktów reakcji umieszczone są dwa adsorbery z węglem aktywnym, przedzielone płuczką z ługiem dla pochłaniania CO_2 . Gaz przechodzi następnie do gazomierza końcowego.

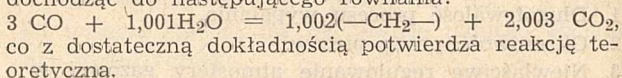
Można przyjąć jako regułę, że dla osiągnięcia optymalnych wyników stosunek H_2O do CO powinien dla syntezy węglowodorów wynosić 1:3, dla alkoholi —

1:2. Nadmiar CO może powodować blokowanie katalizatora, nadmiar wody — jego utlenianie.

Jakkolwiek większość doświadczeń przeprowadzono z czystym CO, badano również, jak zachowywać się będzie gaz zawierający 28—30% CO (najtańsze gazy techniczne, jak gaz generatorowy i wielkopiecowy). Okazało się, że w 97% nie było różnicy w stopniu przemiany CO bez względu na to, czy stosowano w reakcji czysty CO, czy gaz zawierający zaledwie 29% tlenku węgla. Badania wpływu zmian ciśnienia na reakcję, wykazały, że przy stałej szybkości przestrzennej i stałej temperaturze podnoszenie ciśnienia nie wywiera widocznego wpływu na stopień przemiany CO. Jednakże przy wyższych ciśnieniach (szczególnie przy nadciśnieniu 30—100 atm.) zawartość tleniu w produktach wzrasta do 7,1%, co odpowiada zawartości alkoholi od 3 do blisko 30%. Również liczba kwasowa w zakresie tych ciśnień wzrasta od 5,3 do 30,5. Zawartość olefin w produktach przy tych doświadczeniach wynosiła 39—56% obj. na ogólną ilość produktów.

Próby wykazały, że optymalna temperatura dla syntezy na kontakcie żelaznym leży w granicach 220—230°C. W tym zakresie temperatur osiąga się 95—98% konwersji CO, okres pracy kontaktu jest dostatecznie długi, a ilość niepożądanego w produktach metanu dochodzi zaledwie do 6% licząc na produkt końcowy. Dla innych katalizatorów granice temperatur ulegają pewnym przesunięciom.

Dla sprawdzenia dokładności doświadczeń autorzy przeprowadzili bilans reagentów i produktów reakcji dochodząc do następującego równania:



Jako katalizatory, od których wymaga się, aby ich aktywność pozwalała na pracę w niezbyt wysokiej temperaturze, a selektywność wzmagala reakcję główną i tłumila niepożądane uboczne, najlepsze okazały się metale VIII grupy, zwłaszcza żelazo, a także kobalt i nikiel. W doświadczeniach omawianych stosowano żelazo. Jako niepożądane reakcje uboczne obserwowano: rozpad CO, redukcję gazu wodnego, powstawanie metanu i utlenianie kontaktu. Dodatek soli alkalicznych przeciwdziałał powstawaniu metanu. Wprowadzenie azotu do kontaktu lub dodatek tlenków trudno ulegających redukcji zapobiegały rozpadowi CO. Przez domieszki miedzi lub srebra unikano utleniania kontaktu.

Związki tlenowe powstające przy omawianej syntezie są to przeważnie niższe alkohole (etanol w ca 80%), wyższe występują w znikomych ilościach. Również aldehydy, estry i kwasy tłuszczowe powstają w bardzo nieznacznym procencie.

Poniżej podano zestawienie produktów syntezy z dwóch doświadczeń:

F r a k c j e	235°C (ciśnienie normalne) $d_{20}^4 = 0,7455$		238°C (nadciśnienie 100 atm) $d_{20}^4 = 0,7682$	
	% wagowe produktu	g/m ³ CO	% wagowe produktu	g/m ³ CO
Węglowodory ($\text{C}_1 + \text{C}_2$)	16,2	26,6	10,7	23,1
Węglowodory ($\text{C}_3 + \text{C}_4$)	15,2	25,0	17,6	38,0
Benzyna (temp. wrz. 30—200°)	40,7	66,8	27,8	60,0
Węglowodory o temp. wrz. powyżej 200°	19,4	31,9	5,7	12,4
Parafiny stałe	8,5	12,9	8,7	18,8
Alkohole	0,0	0,0	29,5	63,7
	100%	163,2 g	100%	216,0 g

Nie poruszając na razie kinetyki i mechanizmu reakcji, które mają być omówione w dalszych pracach, autorzy stwierdzają, że w obecnym stanie badań za wcześnie na sąd o gospodarczym i technicznym zna-

czeniu nowej syntezy. Uważają jednak za celowe dalsze prace w tym kierunku i chcą poddać pod dyskusję reakcję stanowiącą jej podstawę.

KRONIKA

BRYGADY RACJONALIZATORSKIE W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM PRZYJMUJĄ ZAMÓWIENIA SOCJALISTYCZNE

Ruch wynalazczości pracowniczej włącza się coraz aktywniej i coraz bardziej planowo w realizację zadań 3-go roku Planu 6-letniego. Realizuje to między innymi przez organizowanie brygad robotniczo-inżynierskich zwanych „racjonalizatorskimi“.

Nowopowstałe brygady racjonalizatorskie przyjmują zamówienia socjalistyczne i zobowiązują się w terminach opracować projekty udoskonaleń technicznych i usprawnień i realizować je na zakładach. W Zakładach Przemysłu Azotowego „Chorzów“ I Brygada racjonalizatorska w składzie: Ob. Ob. Krok Karol, Olszówka Gerhard, Englert Karol, Krawczyk Franciszek, Musioł Franciszek, Gabor Franciszek, podjęła się w terminie do dnia 1. V. 1952 r. wykonać wentylację przy odsiewni karbidu.

II Brygada racjonalizatorska w składzie: Ob. Ob. Lebek Augustyn, Mika Alfred, Jonkisz Piotr, Wąs Aleksy podjęły się w terminie do dnia 18. IV. 52 r. przerobić wszystkie napędy łańcuchem Galla na napędy kołami zębatymi. W Zakładach Przemysłu Chem. „Oświęcim“ powstały brygady racjonalizatorskie:

I — 4-ro osobowa — podjęła się rozpracowania „Oczyszczanie reaktorów z katalizatora na syntezie“.

II — 4-ro osobowa — podjęła się rozpracowania „Opróżnianie rury konwektora z resztek katalizatora niklowego, który się sproszkował i scementował“.

III — 3-osobowa — podjęła się rozpracowania „Regeneracji oleju z pomp gazolowych“.

W Przemysle Gumowym z Zakł. „Stomil“ brygady racjonalizatorskie:

I — 3-osobowa — podjęła się usprawnienia transportu wyrobów gumowych z miejsca ich magazynowania do wagonów. Celem usprawnienia jest zmniejszenie wysiłków robotnika oraz prędkość tej operacji.

II — 3-osobowa — podjęła się zmniejszenia wysiłków robotnika i zwiększenia wydajności pracy na krajarkach kauczuku.

III — 4-ro osobowa podjęła się opracowania i realizacji projektu usprawnienia budowy grzejek, przez co zwiększy się wydajność pracy całego oddziału, podwyższy jakość produkowanych grzejek oraz zmniejszy wysiłek robotnika.

W Przemysle Papierniczym brygada racjonalizatorska w składzie Ob. Ob. inż. Kulka Julian, Wasiak Stefan po przeprowadzeniu licznych doświadczeń w poszukiwaniu łatwo dostępnych krajowych surowców do produkcji papierów wodoodpornych w końcu lutego br. uzyskała pozytywne wyniki.

W Przemysle Farmaceutycznym szczególnie rozwinięty jest ostatnio ruch wynalazczy w Tarchomińskich Zakł. Przem. Farmaceut. Zgłoszone projekty dały milionowe oszczędności, obniżając wydatnie koszt produkcji.

Do ciekawszych projektów należy zaliczyć osiągnięcie brygad racjonalizatorskich zmieniające proces technologiczny przy produkcji penicyliny polegające na zmniejszeniu zużycia surowców i zwiększeniu wydajności produkcji. Oszczędności uzyskane dzięki zastosowaniu trzech projektów wyrażają się sumą 4.490.000 zł.

—o—

W dniu 11. III. br. w Dep. Techniki M.P. Chem. odbyła się odprawa kierowników Sekcji Wynalazczości C. Z. z udziałem przedstawicieli P.K.P.G., Z. Gł. Zw. Zaw. P. P. Chem. i Sekretarza General. S. I. i T. P. Chem. Odprawę zajął Dyr. Departamentu Techniki M.P. Chem. inż. Marian Axt wskazując w swoim przemówieniu na ciągły brak jeszcze opanowania i kierowania ruchem wynalazczym oraz na jego przypadkowość.

Tematem narady było omówienie:

— planu rozwoju ruchu wynalazczego opracowanego przez C. Z. na 52 r.

— analizy wykonania planu za m-c I i II 52 r.

— tematyki dla racjonalizatorów i brygad robotniczo-inżynierskich

— organizacji brygad robotniczo-inżynierskich w zakładach.

Narada zakończyła się uchwałą:

1) wykonania wskaźników I kw. planu rozwoju ruchu wynalazczego na rok 1952,

2) dokładnego przygotowania tematyki dla racjonalizatorów i brygad robotniczo-inżynierskich,

3) zorganizowania na wszystkich zakładach brygad robotniczo-inżynierskich w terminie do dnia 30. III. br.

KRONIKA SITPCHEM

Zarząd Główny zwraca się z gorącym apelem do wszystkich Kół SITPCHEM o uaktywnienie pracy.

Koło w Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego jest bardzo czynne i Klub R. i T. dzięki ścisłej współpracy z Kołem stoi tam na wysokości zadania. To samo można powiedzieć o Kole przy Zakładach Rokita i przy Fabryce Sadzy w Gliwicach, ale na tych trzech Kołach kończy się liczba aktywnych Kół SITPCHEM.

Dobrze pracują oddziały w Kielcach, Łodzi, Krakowie, Dworach, Warszawie. Poprawia się praca w Bydgoszczy, Poznaniu i Kędzierzynie, prawdopodobnie poprawa nastąpi w Szczecinie.

Pod względem płacenia składek stoimy w dalszym ciągu na ostatnim miejscu ze wszystkich Stowarzyszeń NOT.

SITPCHEM łącznie z PWT przystąpiło do wydawania nowej edycji Kalendarza Chemicznego, który obejmować ma wszystkie działy chemii w obszernych dwóch tomach. Będzie to rodzaj encyklopedji chemicznej. Prezes prof. A. Zmaczyński reprezentuje interesy Stowarzyszenia w Komitecie Redakcyjnym Kalendarza,

a inni członkowie tego Komitetu są również naszymi członkami. Pierwszy tom Kalendarza Chemicznego ma się ukazać w końcu r. 1953, drugi — na początku r. 1954.

Na posiedzeniu w dn. 11 marca r. b. Zarząd Główny uchwalił zorganizowanie Komisji Słownictwa Chemicznego. Będzie ona miała za zadanie nawiązywanie współpracy w tej dziedzinie z PKN i PTCh. Do Oddziałów rozesłane zostaną materiały dyskusyjne.

Od SITPrzem. Włókienniczego Stowarzyszenie nasze przejęło Oddział w Jeleniej Górze i Koło w Chodakowie.

Ważnym wydarzeniem w życiu Stowarzyszeń będzie Walny Zjazd NOT. Sprawozdanie NOT obejmuje 3 lata działalności i będą w nim uwzględnione sprawozdania Stowarzyszeń, a więc i naszego. W drugim dniu Zjazdu omawiane będą statuty NOT i Stowarzyszeń Technicznych. Komisja Regulaminowa naszego Stowarzyszenia przedyskutowała projekty statutów i przesyła uwagi do Oddziałów z prośbą o dodanie swych spostrzeżeń. Uwagi te zostały przesłane do NOT.

W organizacji Stowarzyszenia najważniejszą podstawową jednostką jest Koło. Tu członkowie podejmują zobowiązania, składają swoje pomysły racjonalizatorskie, wygłaszają odczyty o tematyce interesującej członków Koła, tutaj opłacają składki, zapisują się na kursy, na ulgową prenumeratę czasopism i tu doświadczają opieki po linii Stowarzyszenia.

Dlatego też zarówno Zarząd Główny jak i Oddziały najwięcej starań poświęcają Kołom. Zaznaczyć trzeba, że chemicy coraz lepiej rozumieją potrzebę zrzeszania się i Koła powstają samorzutnie. Pamiętać jednak należy, że zorganizowanie Koła to dopiero początek. Należy od razu ustalić konkretny plan pracy, starać się o zdobycie członków i zbierać systematycznie składki, aby nie powstawały trudne do uiszczenia zaległości. Podkreślamy konieczność wprowadzenia w życie uchwały Zarządu Głównego naszego Stowarzyszenia z dn. 11 marca r. b.:

Korzystać ze wszystkich świadczeń SITPChem może tylko członek Stowarzyszenia opłacający regularnie składki.

DONIESIENIE TYMCZASOWE

SYNTEZA P — NITROACETOFENU

J. Wolf

W Instytucie Farmaceutycznym podczas prac nad syntezą chloromycetyny według literatury (J. Am. Chem. Soc. 71,2473, 1949) wynikło zagadnienie opracowania prostej i ekonomicznej metody syntezy p — nitroacetofenonu. Metodę taką znaleziono utleniając p — nitroetylobenzen nadmanganianem potasu w środowisku wodnym w obecności azotanu magnezu działającego jako bufor. P — nitroacetofenon otrzymano z wydajnością ok. 42%, przy jednoczesnej regeneracji części nieprzereagowanego p — nitroetylobenzenu. Metoda ta stosowana przez Riemschneidera (Gazz. chim. ital. 77, 607, 1947) przy otrzymaniu acetofenonu z etylobenzenu (C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst, wyd. II, 1948, str. 271 i 274) przy synte-

zie p — dwuacetylobenzenu z p — acetylobenzenu posiada, wydaje się, szerszy zakres zastosowań. W pracach nad analogonami chloromycetyny utleniając p — sulfamidoetylobenzen w środowisku acetonowo-wodnym w sposób podobny otrzymano również nieopisany w literaturze p — sulfamidoacetofenon o temp. top. 176—178°C

Obl. C 48,24 %, H 4,52 %, N 7 %

Znal. C 48,11 %, H 4,61 %, N 7,2 %

Badania nad dalszym zastosowaniem tej reakcji są w toku. Obszerniejszy komunikat ukaże się w najbliższym czasie.

