

O nowszych kierunkach chemoterapii gruźlicy

II

Prof. dr T. Urbański

Wstęp.

Od chwili oddania do druku pierwszego artykułu (1946 r.) na temat chemoterapii gruźlicy¹⁾ ukazało się dużo prac nowych, które w chwili obecnej wyszły już poza ramy badań laboratoryjnych i przeszły do klinik.

Na duży postęp w dziedzinie poszukiwania nowych środków przeciwgruźliczych wpłynęło ostatnio ulepszenie metod badania *in vitro*. Dotychczas wzrost prątków gruźlicy na pożywce był połączony ze zlepianiem się bakterii w większe skupienia. Dodanie do pożywki emulgatora, tzw. „Tween-80” umożliwia równomierne rozprowadzenie bakterii w pożywce i pomiar turbimetryczny ich rozwoju.

Tween-80 jest niejonowym emulgatorem. Jest to obojętny produkt częściowej estryfikacji bezwodnika sorbitolu (tzw. sorbitanu) kwasem olejowym w połączeniu z polioksyetylenem.

Dzięki stosowaniu emulgatora Tween-80 wyniki *in vitro* są równomierniejsze i zbliżają się bardziej niż dotychczas do wyników *in vivo*.

Poza streptomicyną i sulfonami typu tibatyny na czoło wysunął się trzeci lek przeciwgruźliczy — kwas *p*-aminosalicylowy. Te trzy substancje umożliwiły już niejednokrotnie uleczenie przypadków uznawanych dotychczas za beznadziejne.

Nadto ukazały się dane o nowych środkach przeciwgruźliczych, które na razie stanowią jeszcze przedmiot badań laboratoryjnych. Liczba tych nowych substancji jest znaczna. Reprezentują one bardzo różnorodne typy połączeń chemicznych. Odnosi się wrażenie, że jesteśmy w przededniu znalezienia nowych dróg w chemoterapii gruźlicy, że lata najbliższe będą przełomowe w tej dziedzinie wiedzy.

W artykule niniejszym zebrane są najważniejsze prace, które ukazały się w ciągu ostatnich lat.

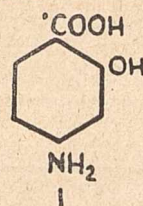
Poza tym, dla stworzenia całokształtu przeglądu środków przeciwgruźliczych zebrana jest obecnie nie tylko literatura nowsza, ale również podane są ważniejsze dane z literatury dawniejszej, nie opisane w artykule poprzednim.

Związki metali

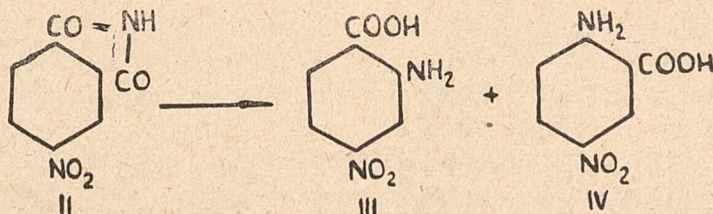
Dawne próby stosowania związków metali szlachetnych, takich jak złoto i srebro są od czasu do czasu wznawiane. Jest rzeczą możliwą, że wprowadzenie do organizmu pewnych metali jest skutecznym środkiem pomocniczym w leczeniu gruźlicy. Pewne znaczenie zyskały sobie preparaty zawierające miedź, a przede wszystkim glikokolan miedzi proponowany i stosowany przez Michalskiego.²⁾

Pochodne kwasu salicylowego

Niewątpliwie z nowszych zdobyczy na polu chemoterapii gruźlicy odkrycie przez J. Lehmann^a, w 1946 r. leczniczego działania kwasu *p*-aminosalicylowego (I) jest obok streptomicyny najważniejszym zdarzeniem.

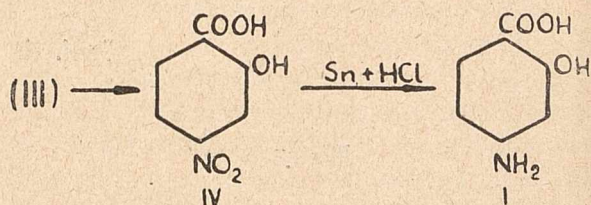


Kwas *p*-aminosalicylowy był po raz pierwszy otrzymany w 1901 — 1902 r.³⁾ w drodze następujących przemian nitroftalimidu (II):



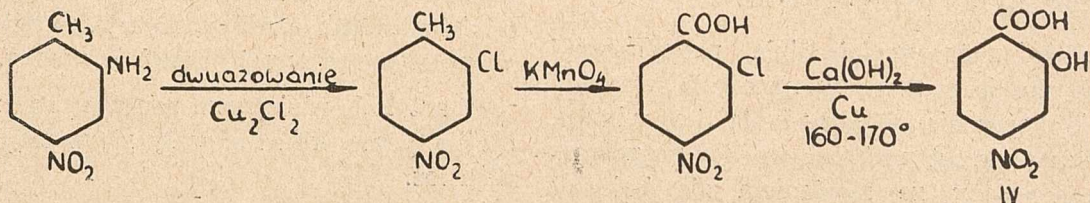
Otrzymane dwa izomeryczne kwasy (III) i (IV) rozdziela się na podstawie rozmaitych ich rozpuszczalności w ksylenie.

Kwas (III) dwuazuje się i następnie redukuje cyną w kwasie solnym:

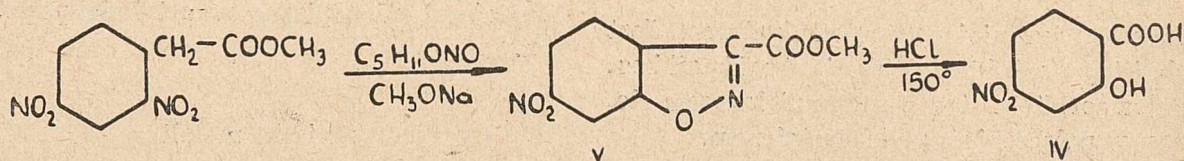


Otrzymanie kwasu nitro-salicylowego (IV) — substancji wyjściowej do otrzymania kwasu *p*-aminosalicylowego — może być dokonane różnymi drogami, prócz opisanej wyżej.

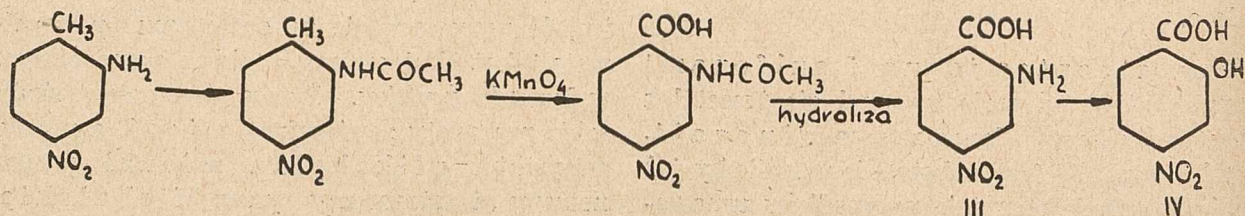
Tak więc Ullmann i Wagner⁴⁾ otrzymują ten związek w drodze następujących przemian:



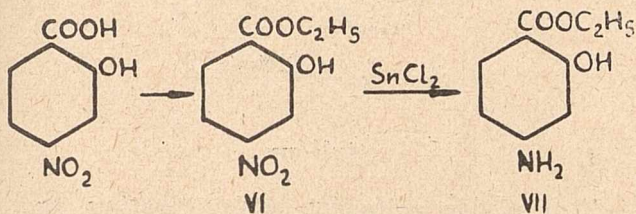
Inną bardzo oryginalną metodę znaleźli drolizę estru kwasu 5-nitrobenzisooxazolo-2-karboksylowego (V): Borsche i Oppenheimer⁵⁾ przez hy-



Kondo, Nakajima i Murakawa⁶⁾ doszli do tej substancji następującą drogą:



Tę samą metodę zastosowali Brenans i Prost⁷⁾, otrzymując ester kwasu *p*-aminosalicylowego (VI) przez redukcję estru kwasu *p*-nitrosalicylowego (VII) chlorkiem cynowym:



Trudność przyrządzenia kwasu *p*-aminosalicylowego tymi drogami jest bardzo duża: wymaga ono kilku przejść, z których każde nie daje zbyt dobrej wydajności. Redukcja kwasu *p*-nitrosalicylowego również nie jest łatwa, gdyż energiczne kwaśne środki redukujące powodować mogą dekarboksylację substancji. Wskutek tego redukcja kwasu *p*-nitrosalicylowego może doprowadzić do *m*-aminofenolu.

Juston⁸⁾ proponuje więc redukcję wodorem w obecności niklu Raneya pod ciśnieniem 30—80 atm. Ten sam autor ze współpracownikami⁹⁾ znajduje, że dekarboksylacja może nastąpić już w chwili, gdy kwas 2-amino-4-nitrobenzoesowy (VI) przez dwuazowanie zamienia się na kwas *p*-nitrosalicylowy.

Dlatego też autorzy przyjmują metodę Borsche i Oppenheimera jako najracjonalniejszą.

Martin i inni¹⁰⁾ opublikowali notatkę o otrzymywaniu kwasu *p*-aminosalicylowego metodą Kolbego — działaniem CO₂ na *m*-aminofenol. Nie podali oni szczegółów eksperymentalnych.

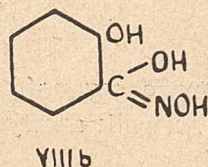
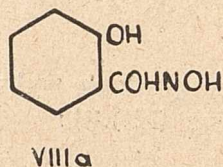
Erlenmeyer, Prijs, Sorkin i Suter¹¹⁾ opisali dokładniej sposób otrzymywania tego kwasu z wydajnością 80% działaniem roztworu KHCO₃ i CO₂ na *m*-aminofenol w autoklawie w 85—90°. Wreszcie Sheeman¹²⁾ otrzymał kwas *p*-aminosalicylowy działaniem węgla amonu na *m*-aminofenol w autoklawie w 110°, uzyskując jednak wydajność niedużą, zaledwie 22% teorii.

Inne pochodne kwasu salicylowego

T. Urbánski zaproponował¹³⁾ stosowanie kwasu salicylohydroksamowego (VIIIa i VIIIb), jako środka przeciwgruźliczego.

Autor założył, że grupa hydroksamowa jest swego rodzaju ukrytą grupą aminową. Istotnie,

dzięki pracom Turskiego¹⁴⁾ stało się rzeczą wiadomą, że kwasy hydroksamowe mogą służyć do wprowadzania grupy aminowej. Autor niniejszego artykułu potwierdził to¹⁵⁾ na przykładzie tzw. kwasu „trójaceto-hydroksamowego“ (trójacetylohydroksylaminy), który może służyć do aminowania związków aromatycznych. Jak wiadomo, większość substancji



mających działanie przeciwgruźlicze zawiera azot zasadowy, innymi słowy grupę aminową.

W ten sposób autor założył, że w kwasie salicylohydroksamowym mogą być związane własności lecznicze pewnych pochodnych kwasu salicylowego z własnościami pewnych amin.

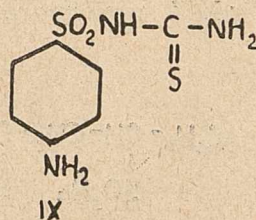
Doświadczenia S. Slopka (Uniwersytet Jagielloński) wykazały skuteczność tej substancji *in vitro* oraz *in vivo* (na białych myszach). Doświadczenia J. Venuleta (Uniwersytet Warszawski) na białych myszach wykazały, że dawka śmiertelna soli sodowej kwasu salicylohydroksamowego jest około 10 razy większa niż dawka lecznicza.

Sulfonamidy

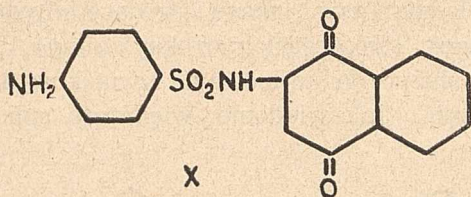
Jest rzeczą powszechnie wiadomą, że ogólnie biorąc, sulfonamidy nie mają zastosowania w leczeniu gruźlicy. Nie mniej jednak znaleziono, że niektóre z nich wykazują czynność przeciw bakteriom gruźlicy *in vitro*, a w pewnych przypadkach są pewne dane o skuteczności *in vivo*.

Najciekawszym zapewne jest sulfonamidotiomocznik (IX), produkowany w różnych krajach pod różnymi nazwami.

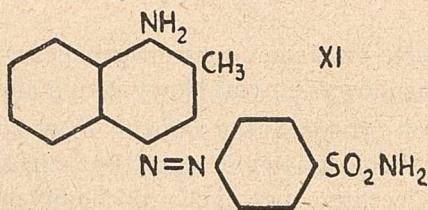
Według danych włoskiej fabryki chemicznej w La Spezia¹⁶⁾ jest to środek skuteczny przeciw gruźlicy skóry.



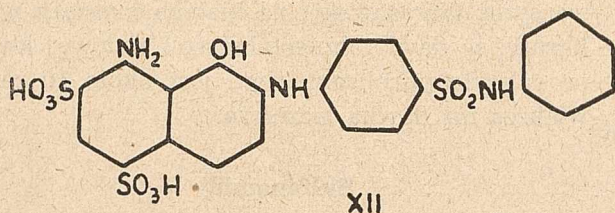
Interesującym jest też sulfonamido-naftochinon (X), wykazujący pewną skuteczność *in vitro* przeciw prątkom gruźlicy¹⁷⁾.



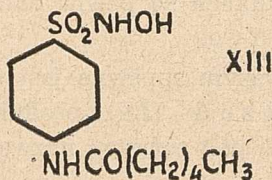
Pewną czynność przeciw prątkom wykazuje też barwnik azowy o wzorze (XI)¹⁸⁾:



oraz substancja (XII), stanowiąca produkt podstawienia wodoru przy azocie grupy NH_2 w sulfonamidzie, tzw. kwasem Chicago¹⁹⁾

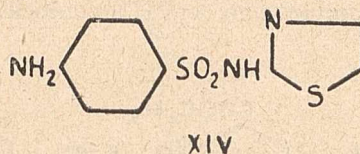


Również pewne działanie hamujące na prątki ma następująca pochodna sulfohydroksamowa (XIII)²⁰⁾.



W serii doświadczeń nad czynnością różnych substancji *in vitro* wobec prątków gruźlicy Domagki i współpracownicy znajdują,

że popularny sulfatiazol (Cibazol, Eleudron) (XIV) ma silne działanie hamujące *in vitro*:



Sulfony

Z pomiędzy sulfonów oprócz tibatiny, prominu i promisolu, o których była mowa w artykule poprzednim, pewne znaczenie kliniczne zyskał sobie sulfetron.

Brownlee i inni²¹⁾ opisał własności chemiczne i fizyczne substancji, farmakologię i eksperymentalną terapię. Wspólnie z Kennedy²²⁾ znalazł, że substancja jest bakteriostatyczna wobec eksperymentalnej gruźlicy u zwierząt i pod tym względem jest skuteczniejsza niż promin.

Sulfetron ma prawdopodobną budowę (XV).

Sulfetron otrzymuje się przez kondensację dwuamino-dwufenylosulfonu z aldehydem cynamonowym z następującym działaniem kwaśnym siarczanem sodu (XV).

Innym sulfonem, skutecznym wobec eksperymentalnej gruźlicy u zwierząt okazała się sukcyloilowa pochodna dwuamino-dwufenylosulfonu (XVI).

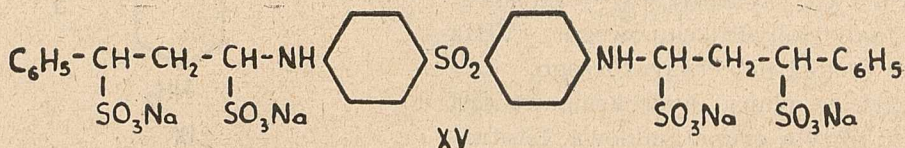
Również inna pochodna sulfonowa kwasu bursztynowego (XVII) okazała się skuteczna.

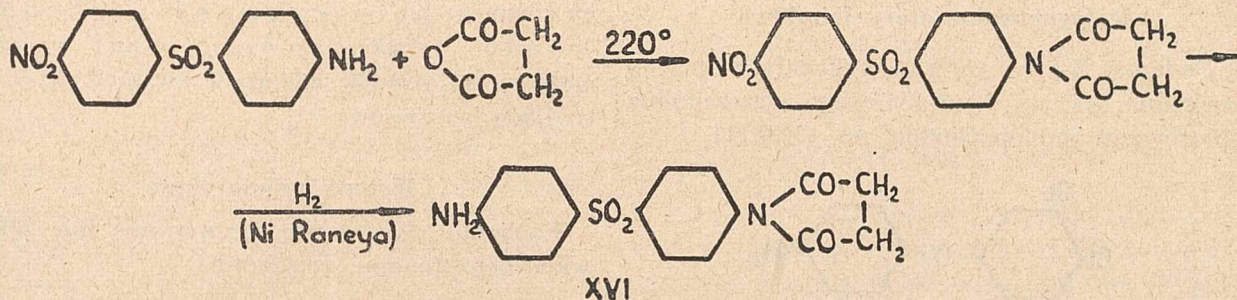
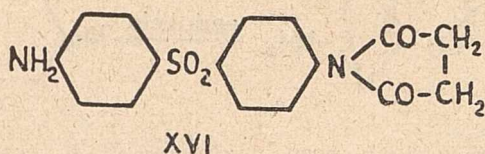
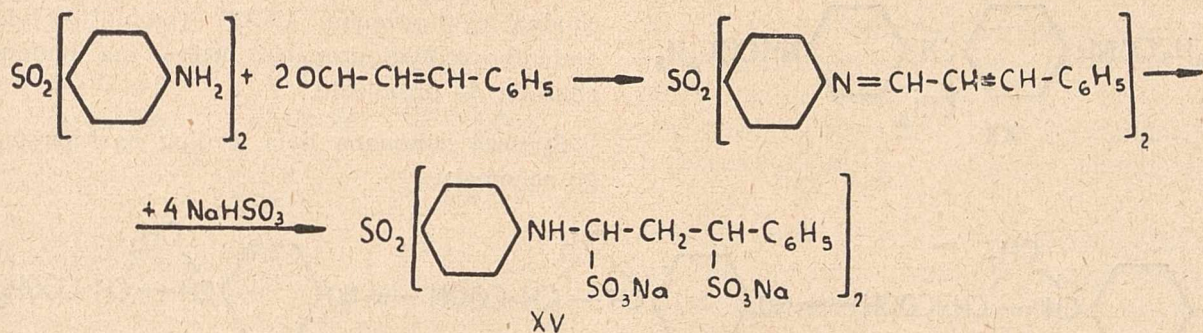
Pochodne dwufenylo-etanu i cyklopropanu

Kirkwood, Phillips i McCoy²³⁾ przyrządzili pp'-dwuamino-dwufenylo-trójkloroetan (XVIII), dążąc do otrzymania substancji podobnej do DDT, która miałaby własności przeciwgruźlicze.

Substancję tę otrzymali w następujący sposób:

Substancja (XVIII) pod wpływem alkoholu, węgla KOH traci HCl, dając pochodną dwu-

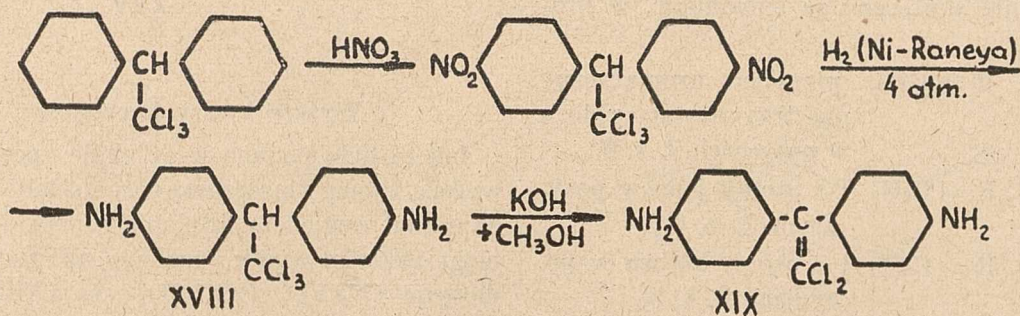
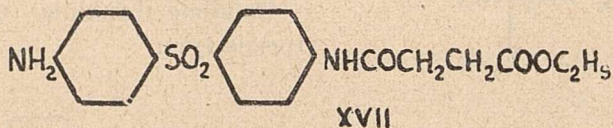


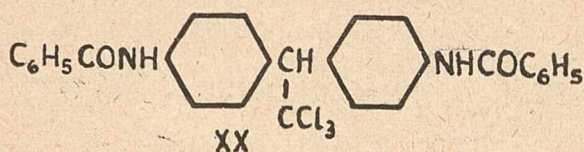


chloroetyleny (XIX). Zarówno substancja (XVIII), jak i (XIX), jest substancją czynną przeciw prątkom gruźlicy *in vivo* oraz wyraźnie działa leczniczo na gruźlicę eksperymentalną u świń morskich.

Podobną pracę, podjął B u r g e r²⁴⁾, przyrządzając dwubenzoylową pochodną (XX).

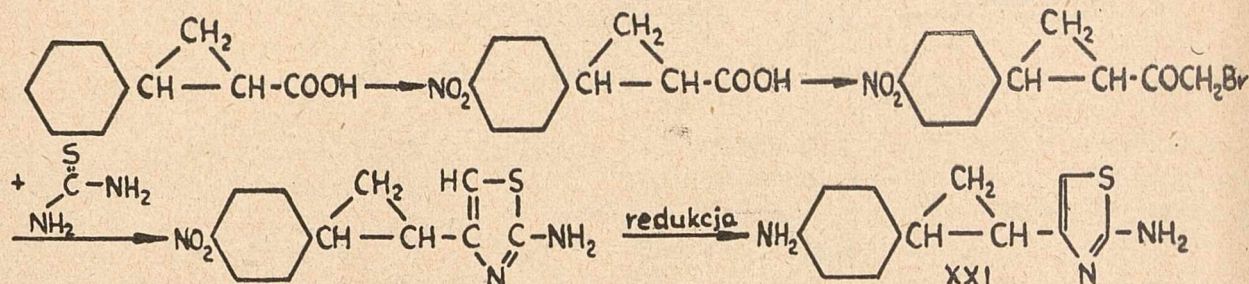
Związek ten jest również skuteczny *in vitro* przeciw *Mycobacterium tuberculosis*.





W dalszym ciągu tych prac przyrządzono pochodną cyklopropanu (XXI) (aminotiazolylo-aminofenylo-cyklopropan), która ma budowę zbliżoną do promizolu.

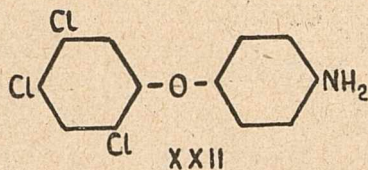
Synteza dokonana była według następującego schematu:



Substancja ta jest czynna *in vitro* przeciw prątkom gruźlicy.

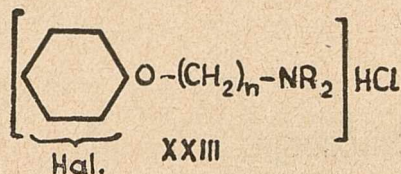
Halogenowane etery fenylowe

Badania B a r r y' e g o wykazały, że pewne pochodne eteru dwufenylowego, szczególnie chlorowane aminopochodne, np. (XXII):



mają silne działanie bakteriostatyczne przeciw prątkom gruźlicy.

Również substancje o wzorze ogólnym (XXIII):



mają silne działanie hamujące wzrost *Mycobacterium tuberculosis*.

Szczególnie skuteczne są substancje, w których:

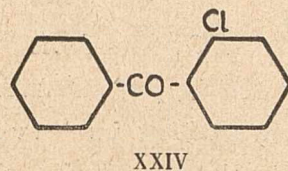
- $n = 2$, $R = \text{CH}_3$, pierścień aromatyczny ma trzy atomy chloru w pozycjach 2, 4, 6,
- albo $n = 3$, $R = \text{C}_2\text{H}_5$ i 3 atomy jodu w pozycjach 2, 4, 6,
- albo $n = 3$, $R = \text{C}_2\text{H}_5$ i 3 atomy chloru w pozycjach 2, 4, 5,

albo $n = 2$, $R = \text{nC}_4\text{H}_9$ i 3 atomy chloru w pozycjach 2, 4, 5²⁴).

Bakteriostatycznie działają na prątki gruźlicy również halogenowane pochodne kwasu benzoowego, np. wysoką bakteriostatyczność wykazuje kwas 2, 3, 5-trójjodo-benzoowy²⁴).

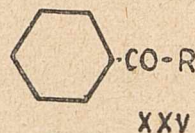
Ketony aromatyczne

Pochodne chlorowane, bromowane lub jodowane benzofenonu, szczególnie:



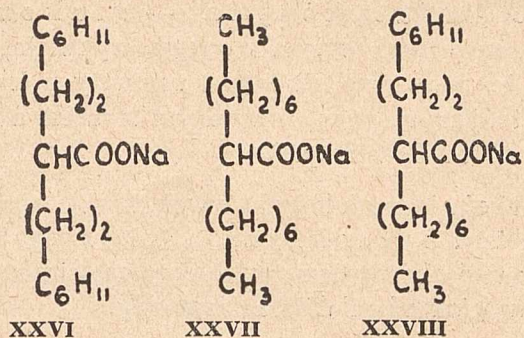
wykazują pewną aktywność przeciwgruźliczą.

Podobne działanie mają ketony półaromatyczne typu:

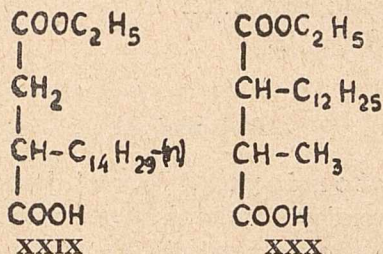


Wyższe kwasy karbonowe

Jak to było podane w artykule poprzednim, wyższe kwasy tłuszczowe rozgałęzione były badane pod względem działania tuberkulostatycznego. Dodatni wynik uzyskano np. z solami sodowymi (XXVI), (XXVII) oraz (XXIII)²⁴).

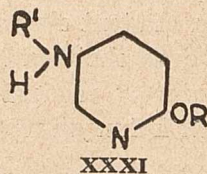


Pochodne kwasu bursztynowego dają również wynik dodatni *in vitro*, np. monoestry (XXIX) i (XXX).

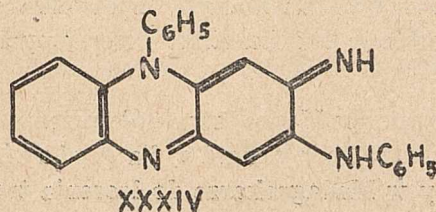
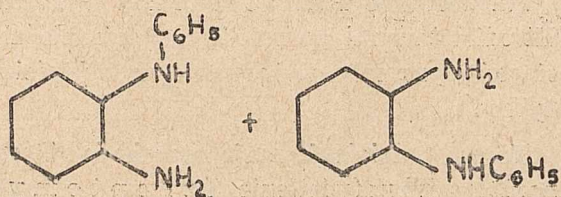
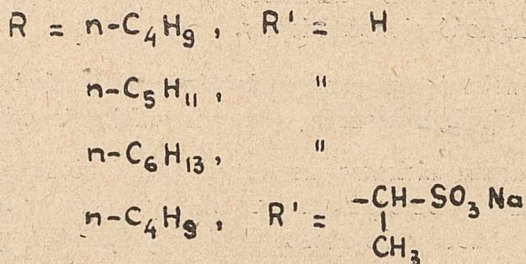


Podstawione 2 - alkoksypirydyny

Według badań Feinsteina²⁴⁾ obszerna grupa substancji o wzorze ogólnym (XXXI) ma działanie bakteriostatyczne *in vitro* wobec *M. tuberculosis*.



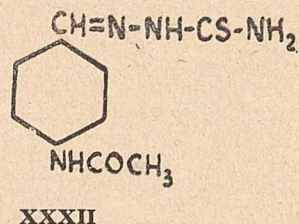
Szczególnie silnie działają związki, w których:



Tiosemikarbazony

Domagk²⁵⁾ ze współpracownikami znalazł, że tiosemikarbazony aldehydów cyklicznych posiadają dobrą aktywność *in vitro* przeciw prątkom gruźlicy. Również semikarbazon benzaldehydu jest środkiem skutecznym *in vitro*.

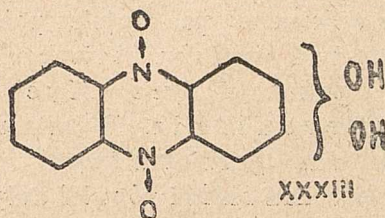
Nowsze prace wykazały w badaniach klinicznych, że tiosemikarbazon *p*-acetylo-amino-benzaldehydu (XXXII) jest środkiem skutecznym w leczeniu gruźlicy u ludzi.



Ujemną cechą substancji jest jej duża toksyczność.

Pochodne fenazynowe

Jodynina — purpurowy pigment wyodrębniony z *Chromobacterium iodinum* (XXXIII) działa bakteriostatycznie na prątki gruźlicy²⁶⁾.



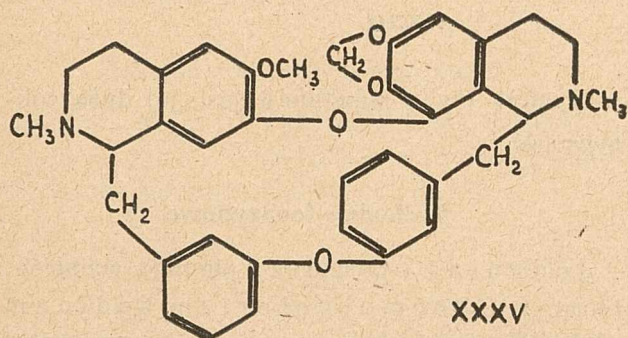
Ciemno - czerwona zasada fenazynowa (XXXIV), otrzymana przez utlenienie 2-amino-dwufenyloaminy jest silnym antyseptykiem wobec bakterii gruźlicy. Zbyt wysoka toksyczność stanęła na przeszkodzie do zbadania wpływu na gruźlicę eksperymentalną.

Alkaloidy

Historia leczenia gruźlicy ma zanotowane próby użycia rozmaitych alkaloidów. Względnie najlepsze wyniki osiągnięto przy użyciu chininy i innych alkaloidów kory chinowej lub ich pochodnych, np. etylo- lub izoamilo-hydrochininy, aminohydrochininy itd. Wyniki jednak nie były na tyle dobre, by uznać można było celowość stosowania tych substancji.

Dopiero w czasie ostatniej wojny odkryto, że alkaloid Cefarantyna, wyodrębniony z rośliny japońskiej *Stephania Cepharanta* Hayata posiada własności leczenia trądu i gruźlicy.

Kondo i Keimatsu²⁷ ustalili w wyniku kilkuletnich badań budowę cefarantyny (XXXV). Okazało się, że jest to pochodna izochinoliny:



Substancja nie jest toksyczniejsza niż chinina.

Badania wykonane po wojnie polegały na sprawdzeniu tych wyników. Stwierdzono, że cefarantyna powoduje lysis *Mycobacterium tuberculosis*. Wyraźnie hamuje eksperymentalną gruźlicę u świń morskich. Doświadczenia nad ludźmi również dały wyniki obiecujące.

Saponiny

Jeden z kierunków chemoterapii gruźlicy proponuje stosowanie substancji, któreby rozpuszczały lub emulgowały lipoidalne składniki prątków. W tym celu proponowano np. stosowanie saponin. Na przeszkodzie do wprowadzenia ich w użycie stała zazwyczaj silna toksyczność tych substancji, spowodowana tym, że wywołują one hemolizę czerwonych ciałek krwi.

Ostatnio poddano szczegółowszemu badaniu wyciąg z rośliny *Centella asiatica*, stosowany w Madagaskarze do leczenia trądu. Ba-

danie „azjatykozydu” — glukozydu zawartego w tym wyciągu, wykazało, że jest to połączenie glukozy i ramnozy z kwasem trójterpenowym, nazwanym kwasem azjatownym (acide asiatique).

Frakcja tego glukozydu rozpuszczalna w wodzie, tzw. hydroksyazjatykozyd, jest tak samo glukozydem, w którym częścią aglikonową jest również kwas azjatowny.

Badania nad zastosowaniem hydroksyazjatykozydu w leczeniu gruźlicy eksperymentalnej u świń morskich dały wyniki zachęcające. Substancja jest słabo trująca i tylko w dużych dawkach wywołuje objawy zatrucia (np. krwotoki). Doświadczenia *in vitro* dały również wynik dodatni²⁸.

Antybiotyki

Streptomicyna. Wzrastające znaczenie streptomicyny jako środka przeciwigruźliczego powoduje oczywiście intensywne badania nad ulepszeniem sposobów otrzymywania tego antybiotyku.

Patent udzielony Waksmanowi i Schatzowi²⁹ zawiera opis wszystkich ważniejszych czynności, związanych z produkcją streptomecyny za pomocą *Streptomyces griseus*. Patent obejmuje opis sposobów fermentacji oraz ekstrakcji produktu. Pożywka według autorów zawiera ekstrakt mięsny, pepton, odciek kukurydzowy.

Liczne prace zajmują się doбором najlepszej pożywki. Dobre wyniki uzyskano np. stosując pożywkę syntetyczną, zawierającą l-prolinę. l-Prolina ma zdecydowanie zwiększać wydajność streptomicyny.

Inni autorzy proponują stosowanie ekstraktu z otrąb, z drożdży, albo z mączki sojowej.

Bardzo ciekawą nowością jest zastosowanie mutacji *Streptomyces griseus* w sposób podobny do stosowanej w przypadku produkcji penicyliny.

Naświetlanie *Penicillium* promieniami ultrafioletowymi wywołuje mutację pleśni, podciągającą za sobą zwiększenie wydajności penicyliny.

To samo działanie mają promienie Roentgena. Również naświetlenie *Streptomyces*

griseus promieniami ultrafioletowymi lub Roentgena zwiększa wydajność streptomicyny.

Fried i Titus³⁰⁾ znaleźli, że *Streptomyces griseus* produkuje obok streptomicyny A — zwykłej postaci streptomicyny stosowanej klinicznie — również streptomicynę B, którą izolowano w czystej postaci. Autorzy wyjaśnili, że jest to mannozydostreptomicyna.

Znaleziono pewne dowody na to, że istnieje enzym (mannozydostreptomicynaza), który może zamienić streptomicynę B w streptomicynę A.

Ważnym postępem w dziedzinie leczenia streptomyciną jest zastosowanie dwuhydrostreptomicyny przyrządzonej przez katalityczną redukcję streptomicyny³¹⁾. Dwuhydrostreptomicyna jest mniej toksyczna, niż streptomicyna, natomiast wydaje się być równie skuteczna w leczeniu gruźlicy.

Neomicyna

Odkrywca streptomicyny Waksman wraz z Lechevalier³²⁾ wyodrębnił nowy antybiotyk neomicynę, produkowany przez mikroorganizmy *Streptomyces fradiae*. Dalsze prace tych chemików wykazały, że neomicyna nie jest substancją jednolitą, lecz zespołem kilku produktów, z których wyodrębniono neomicynę A w postaci chlorowodoru.

Jest to antybiotyk czynny wobec prątków zarówno odpornych, jak i nieodpornych na działanie streptomicyny.

Niezależnie od Waksmana doświadczenia nad zwierzętami innych uczonych wykazały, że neomicyna wymaga dwukrotnie większej dawki, niż streptomicyna. Dawka toksyczna jest 15 razy większa, niż dawka lecznicza, co jest stosunkiem znacznie mniej korzystnym, niż w przypadku streptomicyny, dla której dawka toksyczna jest 300 razy większa.

Mikomicyna

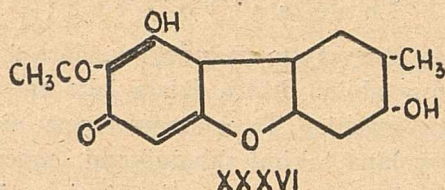
Ten nowy antybiotyk jest produkowany przez *Nocardia acidophilus*. Wykazuje skuteczne działanie przeciw prątkom gruźlicy *in vitro*³³⁾.

Licheniformina

Antybiotyk ten produkowany jest przez *Bacillus licheniformis*³⁴⁾. Działa skutecznie *in vitro* przeciw prątkom gruźlicy, w stężeniach 2—10-krotnie większych, niż streptomicyna. Wykazuje toksyczność rzędu toksyczności streptomicyny. Pod względem chemicznym jest polipeptyden.

Kwas usnowy

Innym rodzajem antybiotyku jest kwas usnowy (XXXVI)³⁵⁾,



który posiada silne działanie bakteriostatyczne wobec prątków gruźlicy.

Wyodrębniono tę substancję z 15 odmian różnych mchów.

Lupulon

Lupulon, rozpuszczalny w tłuszczach antybiotyk, wyodrębniony z chmielu wykazuje dużą skuteczność antytuberkuliczną *in vivo* na myszach³⁶⁾.

Ciekawe, że działanie tej substancji *in vitro* jest względnie słabe — w każdym razie słabsze, niż działanie niektórych innych antybiotyków.

Antybiotyki cebuli i czosnku

Jak wiadomo, czosnek zawiera substancję bakteriobójczą. Jest to bezbarwny olej, któremu przypisuje się budowę: $C_3H_5 \cdot SO \cdot S \cdot C_3H_5$, dopuszczając również możliwość budowy $(C_3H_5S)_2O$. Następnie wyodrębniono z czosnku inną substancję — allinę — w postaci krystalicznej (t.t. 163—165°), bezbarwną i bezwoną o wzorze empirycznym $C_{12}H_{24}O_7N_2S_2$. Sama ta substancja nie jest bakteriobójcza, lecz pod wpływem enzymu obecnego w czosnku tworzy allicynę.

Doświadczenia hinduskich autorów³⁷⁾ wskazują na wyraźne działanie hamujące allicyny

na prątki gruźlicy *in vitro*. Również doświadczenia na morskich świnkach dały wyniki dodatnie.

Dodatnie wyniki działania ekstraktów z czosnku i cebuli *in vitro* podaje również radziecki biochemik Tokin³⁸⁾ w bardzo interesującej książce opisującej antyseptyki pochodzenia roślinnego, które nazywa fitoncydami. Tokin podaje również opis doświadczeń leczenia gruźlicy u ludzi przez wdychanie lotnych składników cebuli. Pomimo pewnej poprawy stanu chorych, ostateczny wynik leczenia należy, zdaniem Tokina, uznać za niewystarczający.

Inne antybiotyki

Świeży sterylny mocz ludzki zawiera substancję termostabilną, która działa jako antybiotyk na prątki gruźlicy. Ta czynność moczu nie może być wywołana takimi składnikami moczu, jak mocznik, kwas moczowy, tiocyjaniana lub reduktaza i jest prawdopodobnie wywołana obecnością nowego antybiotyku³⁹⁾.

Zakład Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Polski Instytut Przeciwgruźliczy w Warszawie.

Summary

More recent advances in chemotherapy of tuberculosis have been reviewed. The following are chemotherapeutic agents, which are described: copper glycocolate, p-aminosalicylic acid, some of sulphonamides, sulphones, derivatives of diphenyl — ethane or cyclopropane, halogenated phenyl — ethers; aromatic ketones, higher carboxylic acids, substituted 2-alkoxy-pyridines, thiosemicarbazones, phenazine derivatives, alkaloids (particularly cepharantine) saponines, antibiotics (streptomycine, dihydrostreptomycine, neomycine, micomycine, licheniformine, usnic acid, lupulone, allicine).

A particular attention was drawn to **salicylhydroxamic acid**, which has been suggested by the author of the present paper to be an antitubercular agent.

The suggestion was based on the assumption, that the substance may combine the antitubercular properties of some salicylic acid derivatives with the properties of amines; the hydroxamic group being in a way a potential amino-group.

The preliminary experiments carried out *in vitro* and *in vivo* by Dr. S. Slopek and the toxicity tests made by Dr. J. Venulet furnished the encouraging results.

Literatura

- 1) T. Urbański, *Przemysł Chemiczny* **27**, 143 (1948).
- 2) Z. Michalski i W. K. Massalski, *Medycyna* (1936).
- Z. Michalski, *Gruźlica* Nr 1 (1939).

- Z. Michalski i M. Lenczewska. *Przegląd Lekarski* **3** (2), Nr. 19 (1947).
- 3) H. Seidel. *Ber.* **34**, 4352 (1901).
- H. Seidel i J. C. Bittner, *Monatsh.* **23**, 431 (1902).
- 4) F. Ullman i C. Wagner. *An.* **355**, 359 (1907).
- 5) W. Borsche i P. Oppenheimer. *An.* **390**, 1 (1912).
- 6) H. Kondo, T. Nakajima, G. Murakawa. *J. pharm. Soc., Japan* **1922**, 483.
- 7) P. Brenans i C. Prost. *Compt. rend.* **178**, 1010 (1948).
- 8) R. Justoni. *Farm. sci. e tec.* **3**, 188 (1948).
- 9) R. Justoni. M. Teruzi, C. Pirola. *Farm. sci. e tec.* **3**, 509 (1948).
- 10) D. D. Martin, F. S. Spring. T. G. Dempsey, C. L. Goodacre, D. E. Seymour. *Nature*, **161**, 435 (1948).
- 11) H. Erlenmeyr, B. Prijs, E. Sorkin, E. Suter, *Helv. Chim. Acta.* **31**, 988 (1948).
- 12) J. T. Sheeman. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1665 (1948).
- 13) T. Urbański. VI Zjazd Przeciwgruźliczy w Łodzi, 1949; Gruźlica, (w druku); *Nature*, (w druku)
- 14) J. S. Turski. *Pat. Brytyjski* 564610 (1944).
- 15) T. Urbański. *J. Chem. Soc.* (w druku).
- 16) wg. A. Ltspagnol. *Pharmacie Chimique*, 443 Paris (1945) oraz E. H. Northey. *Suphonamides and allied Compounds*, 106, New York (1948).
- 17) E. H. Northey. *Suphonamides and allied Compounds*, 62.
- 18) *ibid.*, 137.
- 19) *ibid.*, 240.
- 20) *ibid.*, 215.
- 21) G. Brownlee, A. F. Green, M. Woodbine. *Brit. J. Pharmacology* **3**, 15 (1948).
- 22) G. Brownlee, C. R. Kennedy. *Brit. J. Pharmacology* **29**, 37 (1948).
- 23) S. Kirkwood, P. H. Philips, S. Mc Coy. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2405 (1946); **69**, 934 (1947).
- 24) np. A. Burger. *First National Medicinal Chemistry Symposium of the Am. Chem. Soc.*, June 1948.
- 25) G. Domagk, R. Behnisch, F. Mietsch i Schmidt. *Naturwissenschaften* **33**, 315 (1946).
- 26) Mellwain. *J. Chem. Soc.* 322 (1943).
- 27) H. Kondo i I. Keimatsu. *Bez.* **71**, 2553 (1938).
- 28) P. Boiteau, M. Durenil. *A. R. Ratsimamanga Compt. rend.* **228**, 1165 (1949).
- 29) S. A. Waksman i A. Schatz. *U. S. Pat.* 2449866 (1948).
- 30) J. Fried i E. Titus. *J. Biol. Chem.* **168**, 391 (1947).
- 31) R. L. Peck, C. E. Hoffhime i K. Folkers. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1390 (1946).
- J. R. Bartz, J. Controulis, H. M. Crooks, M. C. Rebstock. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2163 (1946).
- 32) S. A. Waksman i Lechevalier. *Science*, **109**, 305 (1949).
- 33) E. A. Johnson, *Chem. and Eng. News*, **27**, 1870 (1949).
- 34) R. K. Callow i P. D'Arcy Hart. *Nature* **157**, 334 (1946).
- 35) A. Stoll, A. Brack i J. Renz. *Experientia* **3**, 115 (1947).
- 36) Iin Ch'ang Chin, H. H. Anderson, G. Alderton i J. C. Lewis, *Proc. Soc. Exptl. Med.* **70**, 158 (1949).
- 37) R. R. Rao, S. S. Rao, S. Natarajan, P. R. Venkataraman. *Nature* (1946).
- 38) B. P. Tokin, *Fitoncidy*. 86—92, Moskwa 1948.
- 39) H. Dold. *Z. Hyg. Inpektionskrankh.* **127**, 304, (1947).

Tlenek węgla w syntezie organicznej

Inż. S. Malinowski

Chemia tlenku węgla, a w szczególności możliwości stosowania go jako surowca dla syntez organicznych, stanowi olbrzymi dział chemii i technologii organicznej. Dają się tu zauważyć dwa okresy prac, metod i patentów, okres pierwszy do roku 1939. Do okresu tego większość opracowanych metod i procesów operuje dużymi ciśnieniami, niejednokrotnie do kilku tysięcy atmosfer, wysokimi temperaturami, a więc parametrami reakcji stwarzającymi wybitnie trudne warunki aparaturowe.

W okresie tym największą ilość prac wykonano nad uwodornianiem tlenku węgla; prace te stały w ścisłym związku z pracami nad produkcją syntetycznych paliw i olejów smarnych. Łata wojenne i powojenne przynoszą dalszą intensywną pracę nad tlenkiem węgla, rezultatem której było wynalezienie i opracowanie metod syntetycznych, charakteryzujących się prostotą, łatwością operacji, a co najważniejsze, specyficzną selektywnością. Metody te, noszące ogólną nazwę „karbonylowania“, są właściwym tematem tego artykułu. Należy podkreślić, że karbonylowanie pozwala na otrzymanie zupełnie różnych produktów końcowych z tych samych surowców wyjściowych, zmieniając jedynie warunki reakcji i katalizator. Miara zainteresowania tymi metodami z punktu widzenia ekonomicznego jest taniość wyjściowego produktu. Trzy główne metody otrzymania tlenku węgla, a więc jako gaz wodny ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$), hydratacja metanu ($CH_4 + H_2O \xrightarrow[800^\circ]{Ni} CO + 3H_2$),

redukcja dwutlenku węgla koksem ($CO_2 + C$ (jako koks) $\rightarrow 2CO$), są metodami tanimi i z punktu widzenia syntezy prostymi. Szczególne zainteresowanie naukowe wzbudzają metody karbonylowania z tego względu, że reakcje te przebiegają w obecności katalizatorów, które dotychczas są ciałami mało znanymi i nie zupełnie zbadanymi. Dalej, karbonylowanie pozwala na przyłączanie grupy karbonylowej do wszelkiego rodzaju wiązań nienasyconych, a więc do olefin i do pochodnych acetylenowych. Ze względu na to, że metody krakingu ropy naftowej i innych surowców dają nam do dyspozycji najrozmaitsze pochodne olefinowe, z których każda nadaje się do reakcji karbonylowania, możliwości są tutaj ogromne.

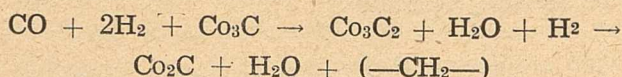
Tlenek węgla i wodór

Uwodornianie tlenku węgla prowadzone jest w obecności najrozmaitszych katalizatorów i w zależności od warunków reakcji i od użytego katalizatora otrzymujemy rozmaite produkty. Najogólniej daje się powiedzieć, że uwodornianie prowadzone pod wysokimi ciśnieniami daje produkty zawierające w cząsteczce tlen, uwodornianie prowadzone pod niższymi ciśnieniami daje głównie węglowodory. Rozpracowanie tych metod jest zasługą głównie Fischera i Tropscha. Schematycznie reakcję między tlenkiem węgla a wodorem można ująć w sposób następujący:

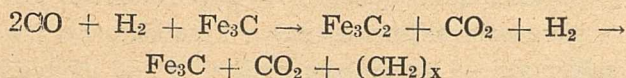
1. Zwiększenie ciśnienia daje głównie . . . — metanol i wyższe alkohole
2. Zwiększenie zawartości H_2 w mieszaninie reagującej daje głównie . . . — metan
3. Zmniejszenie zawartości H_2 głównie . . . — węglowodory nienasycone
4. Zwiększenie temperatury reakcji . . . — metan aż do węgla elementarnego włącznie
5. Stosowanie katalizatorów w kolejności
Fe — Co — Ni zwiększenie zawartości węglowodorów nasyconych
6. Katalizatory o dłuższym czasie zużycia i wy-czerpania — zwiększenie zawartości lekkich frakcji.

Jest to schemat bardzo przybliżony. Jako przykład:

1. Przy stosowaniu katalizatora z żelaza - niklu - kobaltu przy prowadzeniu reakcji pod ciśnieniem atmosferycznym produkuje się mieszaninę węglowodorów wyższych, znajdujących się na rynku pod nazwami: Syntin, Kogasin itd. Różne frakcje tego produktu stosuje się na olbrzymią skalę jako produkty zastępcze rozmaitych frakcji ropy naftowej. Fischer i Tropsch proponowali wytłumaczenie mechanizmu tej reakcji w ten sposób, że w pierwszym stadium reakcji tlenek węgla redukuje się do elementarnego węgla, który łącząc się z metalem katalizatora daje odpowiednie węgliki. Te z kolei łącząc się z wodorem, dają grupy metylenowe ($-\text{CH}_2-$), polimeryzujące się na dłuższe łańcuchy. Przykład dla kobaltu jako katalizatora:



Dla żelaza:



Spekulacja termodynamiczna pozwala obliczyć, że przy ciśnieniu atmosferycznym, temperaturze do 300° i doborze odpowiedniego katalizatora można tą drogą otrzymać dowolny węglowódor.

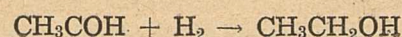
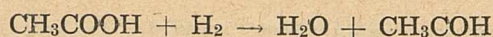
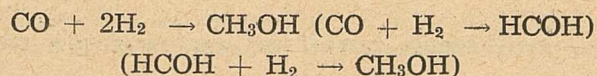
Jako przykład reakcji przy wyższych ciśnieniach można podać, że przy zastosowaniu katalizatora żelazo-potasowego i ciśnieniu około 700 atm. , oraz odpowiednim doborze stosunku CO do H_2 otrzymuje się produkt, znajdujący się na rynku pod nazwą Syntol. Składa się on z

alkoholów normalnych do nonanolu włącznie (alk. C_9),

kwasów tłuszczowych od mrówkowego do oktanowego,

aldehidów, ketonów, estrów.

Wchodzą tu w grę prawdopodobnie następujące reakcje:



Jedną z modyfikacji reakcji Fischera i Tropscha jest metoda nosząca nazwę „Synol“, opracowana przez Wenzla w roku 1940. Zasadą procesu jest reakcja pomiędzy tlenkiem węgla a wodorem w stosunku $1 \text{ CO}/0,7 \text{ H}_2$ pod ciśnieniem $18-25 \text{ atm.}$, w temp. $100-200^\circ$; jako katalizator służy katalizator żelazny identyczny, jak przy syntezie amoniaku. Otrzymana ciecz składa się głównie z alkoholów i węglowodorów.

Skład otrzymanego produktu:

alkohole	35—50%
olefiny	25—40%
parafiny	20—35%

Destylacja surowego produktu dała frakcje następujące:

Temp. wrzenia	Zawartość w % poszczególnych frakcji		
	Alk.	Naspc. u egl.	Olefiny
do 150°	20	40	40
$150-200^\circ$	70	15	15
$200-300^\circ$	50	20	30
pow. 300°	30	42	28

Jako katalizator służyła mieszanina złożona z:

Fe_2O_3	97%
Al_2O_3	2,5%
K_2O	0,6%
S	0,16%
C	0,03%

Celem otrzymania właściwego katalizatora masę tą poddawano redukcji wodorem w 450° .

Dla oddzielenia alkoholów tłuszczowych z wytworzonej mieszaniny surowy produkt poddawano estryfikacji kwasem bornym w temp. $95-120^\circ$. Woda z reakcji usuwana była w sposób ciągły. Po estryfikacji mieszaninę destylowano pod próżnią. Oddzielone estry kwasu bornego i alkoholu tłuszczowego poddawano hydrolizie i otrzymywano w ten sposób czyste indywidua.

Na pełną skalę fabryczną proces ten nie był uruchomiony. Na skalę półfabryczną otrzymano wydajności $155-165 \text{ gr}$ na metr^3 wodoru i tlenku węgla.

Alkohole tłuszczowe tego typu stosowano do produkcji środków zwilżających i do produkcji syntetycznych wosków w postaci ich estrów z kwasami tłuszczowymi; estry kwasu adypinowego i alkoholów „Synol” są doskonałymi plastifikatorami. Ich specjalną zaletą w powło-

kach nitrocelulozowych jest odporność na wyższe temperatury.

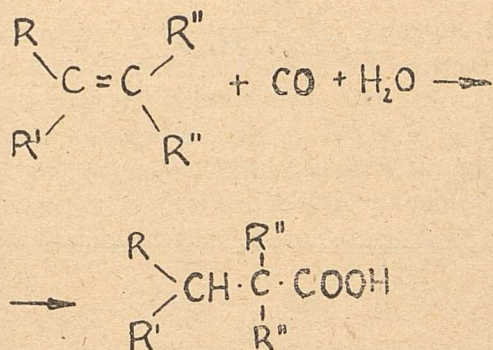
Przepuszczając gaz wodny, zawierający przeciętnie 30% CO oraz 65% H₂ nad katalizatorem cynkowo - chromowym otrzymywano produkt o składzie:

Produkt

metanol	50 %	zastosowanie poszczególnych produktów
woda	25 %	
eter dwumetylowy	3 %	— do produkcji siarczanu dwumetylu
n-propanol	2 %	— jako rozpuszczalnik
izobutanol	12 %	— do produkcji izobutyleny — polyizobutyleny (Oppanol)
alkohole C ₅	2 %	} najczęściej utleniano dalej na kwasy tłuszczowe.
„ C ₆ C ₇	2 %	
„ C ₈ C ₉	2 %	
„ C ₁₀ C ₁₄	2 %	

Olefiny i tlenek węgla

Reakcja pomiędzy tlenkiem węgla a olefinami i parą wodną znajduje szerokie techniczne zastosowanie do otrzymywania kwasów tłuszczowych. Jako uboczny produkt reakcji otrzymuje się pewną ilość ketonów. Reakcja główna przebiega w sposób następujący:



Reakcja ta przebiega w temp. 300—400° i ciśnieniach nieco niższych, niż 1000 atm. Jako katalizatory stosowane są: kwasy nieorganiczne, chlorki alkali, chlorki miedzi, żelaza, kobaltu, niklu itd. Kraking ropy naftowej daje cały szereg związków olefinowych, z których metodą wyżej podaną otrzymujemy rozmaite kwasy tłuszczowe, których otrzymywanie inną drogą było uciążliwe i kosztowne. W ten sposób otrzymujemy: z etylenu — kwas propionowy, z propylenu — kwas masłowy.

Alkohole i tlenek węgla

Do tej grupy reakcji należy zaliczyć znaną od czasów Berthelota i Kekule'go metodę otrzymywania mrówczanów alkali przez wpuszczanie tlenku węgla do roztworu ługu. Reakcja ta jest ogólna i można ją stosować dla wszelkich alifatycznych alkoholów. Najogólniej można przyjąć, że:



Powstają jednakże przy tym liczne i trudne do oddzielenia produkty uboczne, co uniemożliwiło do tej pory opracowanie odpowiedniej metody na skalę fabryczną. Już w r. 1925 pojawiły się pierwsze prace na temat otrzymywania kwasu octowego z tlenku węgla i metanolu przy zastosowaniu jako katalizatora kwasu fosforowego i fosforanu miedzi; temperatura reakcji około 300° i ciśnienie 700 atm.

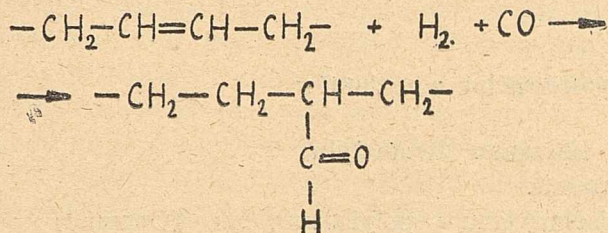
Przy tych samych warunkach reakcji, lecz przy zastosowaniu jako katalizatorów tlenków krzemu, glinu, tytanu itd., otrzymujemy inne produkty, głównie mrówczan metylu, octan metylu, kwas octowy.

Jeszcze innym wariantem tej reakcji jest zastosowanie jako katalizatorów soli metali, jak mangan i miedź. Tutaj końcowym produktem reakcji jest mieszanina, składająca się (dla metanolu i CO jako produktów wyjściowych) z:

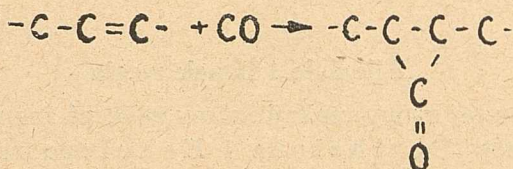
kwasu octowego,
aldehydu octowego,
octanu etylu,
wody.

Proces „Oxo“

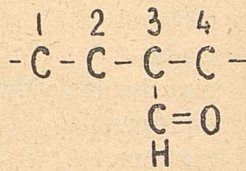
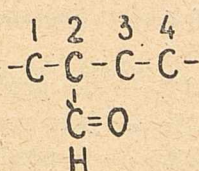
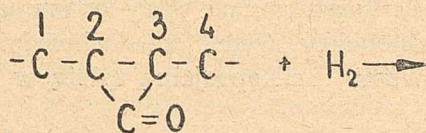
Reakcja pomiędzy tlenkiem węgla, wodorem i olefinami, w praktyce pomiędzy gazem wodnym a olefinami, znana jest jako proces „oxo“. Wynikiem reakcji są aldehydy, zgodnie z równaniem:



Prawdopodobnie w pierwszym stadium reakcji następuje przyłączenie tlenku węgla do olefin, dając pierścień cyklo - propenonowy:

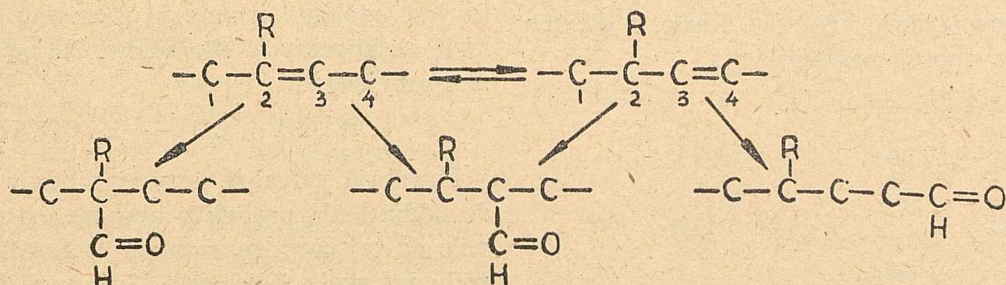


który dalej zostaje uwodorniony i rozerwany, dając aldehydy:



przyczem grupa aldehydowa może się utworzyć przy każdym z węgli poprzedniego wiązania etylenowego.

Proces ten komplikuje się dalej z tego względu, że olefiny w warunkach reakcji ulegają izomeryzacji i każdy z izomerów może przyłączać grupę aldehydową w 2 pozycjach:



„Skuteczne przeprowadzenie akcji oszczędnościowej w inwestycjach, podobnie jak w eksploatacji i budzie, nie może nastąpić metodami czysto administracyjnymi. Wymaga ono wciągnięcia do akcji szerokich mas robotniczych i technicznych a w pierwszym rzędzie przodujących robotników, wymaga odrodzenia i należytego wykorzystania instytucji narad wytwórczych, wymaga szerokiego rozwoju współzawodnictwa pracy“.

(Stefan Jędrychowski)

a więc w rezultacie końcowym otrzymujemy mieszaninę izomerycznych aldehydów. Proces nie zatrzymuje się na stadium tworzenia się aldehydów, gdyż część z nich ulega pod wpływem wodoru redukcji do odpowiednich alkoholów tłuszczowych. W ten sposób otrzymujemy mieszaninę izomerycznych aldehydów tłuszczowych i izomerycznych alkoholów tłuszczowych oraz produkty polimeryzacji aldehydów. W praktyce przeciętnie jedna trzecia część możliwej do otrzymania ilości aldehydów ulega redukcji do alkoholów. Wobec tego korzystniejsze okazało się nie rozdzielanie mieszaniny reakcyjnej, lecz uwodornienie jej dalej w osobnych aparatach do alkoholów włącznie, aldehydy natomiast otrzymywano utleniając oddzielnie alkohole tłuszczowe do aldehydów.

Domieszki siarki w produkcji wyjściowym nie wpływają szkodliwie na proces przyłączania aldehydów, wpływają natomiast szkodliwie na proces uwodorniania aldehydów, dlatego też ten drugi proces prowadzi się osobno na innym katalizatorze, najczęściej niklowym. Skład katalizatora procesu „oxo” stosowano następująco:

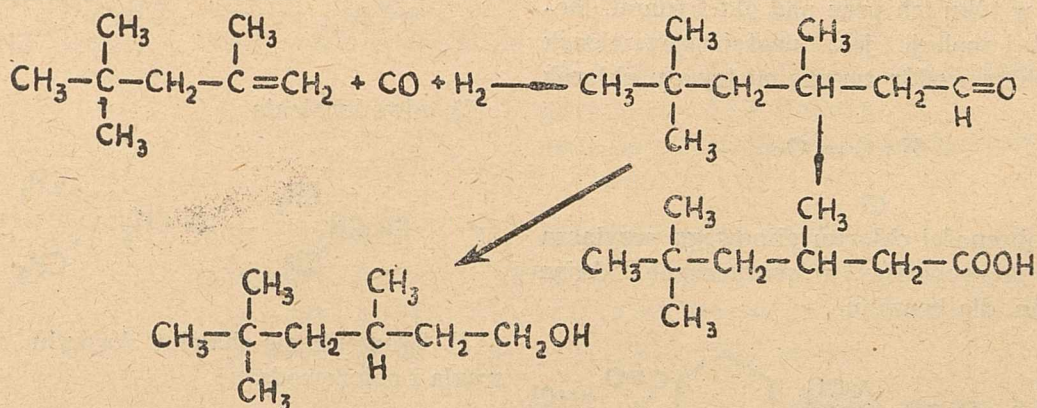
- 36% kobaltu
- 2% tlenku toru
- 2% tlenku magnezu
- 60% nośnika.

Otrzymane w procesie „oxo” alkohole tłuszczowe oddzielano z mieszaniny poreakcyjnej albo przez destylację próżniową, albo też w postaci estrów z kwasem bornym. Estrы te są białymi lub żółtawymi cieczami o słabym aromatycznym zapachu. Hydroliza ich daje alkohole o rozgałęzionym najczęściej łańcuchu. Stosuje się je

głównie do produkcji środków zwilżających w postaci soli sodowych estrów sulfonowych tychże alkoholi. Alkohole te są również tanim surowcem dla otrzymywania kwasów karboksylowych. Proces opiera się na reakcji $R \cdot CH_2OH + NaOH \rightarrow R \cdot COONa + 2H_2$. W technice pary alkoholu wpuszcza się do roztworu NaOH w wodzie i alkoholu w temp. około 500°. Stosuje się około 17% nadmiaru NaOH ponad stechiometrycznie obliczoną ilość, otrzymaną sól sodową przeprowadza się w kwasy. Do reakcji tej stosowano głównie alkohole: butylowy, izobutyłowy, heksylowy, heptyłowy.

Olefiny pochodzące z najrozmaitszych źródeł poddawano procesowi „oxo”, a więc olefiny z krakingu surowej ropy naftowej, z krakingu oleju gazowego, krakingu olejów bitumicznych itd., z produktów karbonizacji węgla brunatnego itd. Ze względu na to, że proces „oxo” można zastosować do każdego związku, zawierającego wiązanie etylenowe, zbadano przebieg tej reakcji również z pewnymi terpenami. Pinen przyłącza CO i H_2 , dając pinylo-carbinol, kampfenkamfylokarbinol itd. Wszystkie te karbinole dają etery winylowe, stanowiące surowiec do mas plastycznych. Octan kamfylokarbinolu jest pierwszym syntetycznym ciałem zapachowym, pachnącym olejkiem sandałowym.

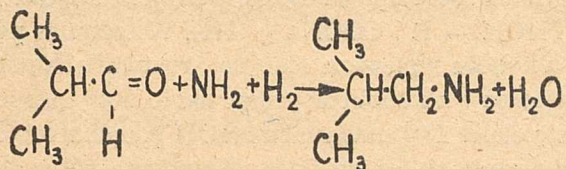
Proces „oxo” daje nam możliwość taniego i łatwego sposobu otrzymywania aldehydów, alkoholów i kwasów alifatycznych o najrozmaitszych łańcuchach, prostych i rozgałęzionych. Jako ilustrację możliwości syntetycznych tego procesu można podać, że obecnie na dużą skalę techniczną produkowany jest z dwuizobutyleny metodą „oxo” aldehyd trójmetyloheksylowy.



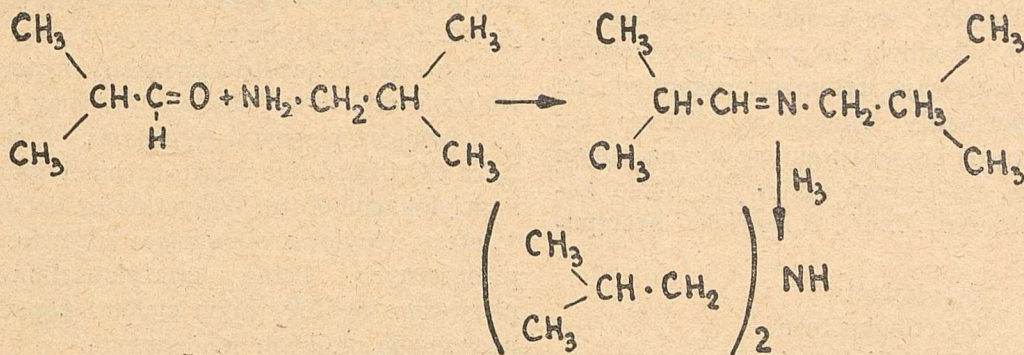
Ostatnio wprowadzone modyfikacje tego procesu pozwalają na otrzymanie w pierwszym zasadniczym procesie prawie czystych aldehydów

bez domieszek alkoholów. Aldehydy te stanowią cenny surowiec do otrzymywania kwasów tłuszczowych przez utlenienie. Pozatem otrzymane

w procesie „oxo“ aldehydy znajdują zastosowanie do otrzymywania amin. W ten sposób izobutylo-amina otrzymywana jest z aldehydu izomasłowego, amoniaku i wodoru:

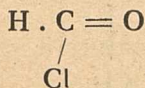


Warunki reakcji: temp. około 300°, 220 atm., katalizator: NiS — WS₂. W reakcji tej otrzymujemy aminy pierwszorzędowe, dalsze kondensowanie otrzymanej aminy z wyjściowym aldehydem i następna redukcja otrzymanej zasady „Schiffa“ daje nam aminy drugorzędowe.



Reakcja Friedla i Crafts'a z tlenkiem węgla

Przylączenie tlenku węgla do węglowodorów aromatycznych w obecności bezwodnego chloru glinowego zachodzi tylko wtedy, gdy przez mieszaninę reakcyjną przepuszczamy strumień gazowy chlorowodoru. Produktem reakcji są aldehydy aromatyczne. Reakcja ta odkryta została dość dawno przez Gattermanna i Kocha w toku ich prac nad aldehydami. Mechanizm tej reakcji jest następujący: tlenek węgla i chlorowódor tworzą niestrawny chlorek formylu



który w obecności chloru glinowego przylacza się do węglowodorów aromatycznych, dając aldehyd np. dla benzenu:

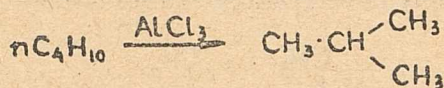


obok tego otrzymujemy małe ilości antracenu i kwasu benzoowego. Reakcja przebiega z lep-

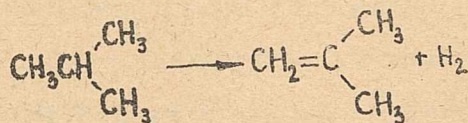
szą wydajnością w obecności chloru miedziowego lub bromku glinu. W sposób podobny reagują: chloro - benzeny, toluen, ksylen itd., dając odpowiednio: aldehydy chloro-benzoowe, aldehyd toluylowy itp. Pary bezwodnika ftalowego z tlenkiem węgla przepuszczane nad metaliczną miedzią w temp. 350—400° dają również aldehyd benzoowy, a jako domieszki: kwas benzoowy i produkty polimeryzacji. Wszystkie te reakcje mają narazie znaczenie czysto teoretyczne, natomiast reakcje pomiędzy tlenkiem węgla a węglowodorami parafinowymi, prowadzące do ketonów, znalazły już zastosowanie techniczne. Proponowany mechanizm tej reakcji jest dość skomplikowany, gdyż w czasie reakcji następuje: 1) przegrupowanie

łańcucha, 2) przejściowe powstawanie związków nienasyconych. Komplikuje to niesłychanie obraz reakcji, co widać z niżej podanego przypuszczalnego przebiegu reakcji między butanem a tlenkiem węgla:

1) izomeryzacja



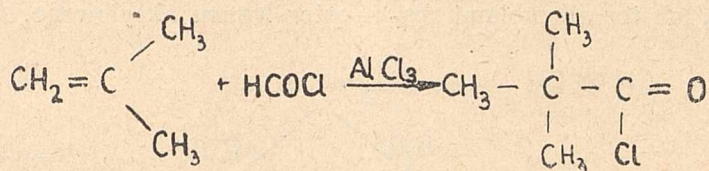
2) odwodornienie



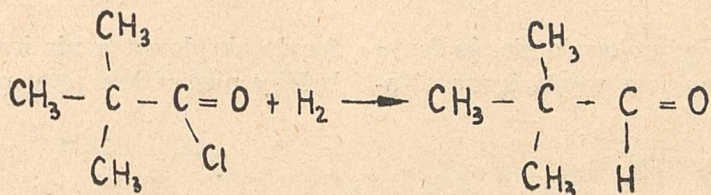
3) tworzenie się chloru formylu z tlenku węgla i chlorowodoru:



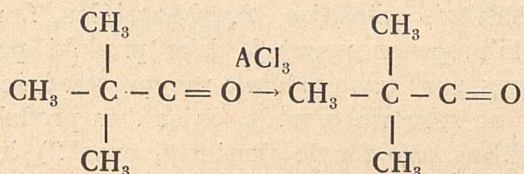
4) przyłączenie chlorku formylu do wiązania nienasyconego:



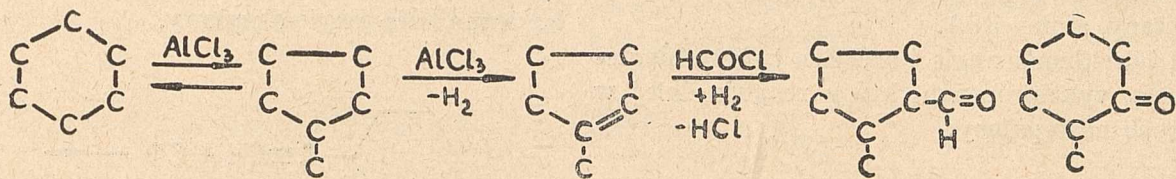
5) produkt ten zostaje zredukowany wodorem z reakcji (2):



6) pod wpływem chlorku glinowego następuje przegrupowanie powstałego aldehydu do metylo - izopropilo - ketonu:



W sposób podobny: n-pentan i CO daje etylo-izopropilo-keton, n-heksan i CO daje propilo-izopropiloketon. Węglowodory cykliczne reagują podobnie: cykloheksan daje metylo-cykloheksanon:

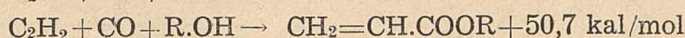
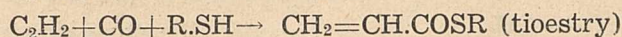
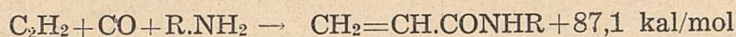
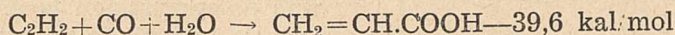


Acetylen i tlenek węgla

W toku dalszych prac nad procesem „oxo” próbowano poddawać acetylen i węglowodory acetylenowe reakcji z tlenkiem węgla i wodorem w sposób identyczny, jak dla węglowodorów olefinowych. Wynik był nieoczekiwany, gdyż zamiast spodziewanych aldehydów otrzymano

z reakcji między tlenkiem węgla, acetylenem i wodorem — kwas akrylowy. Jak się okazało, reakcja tego rodzaju przebiega tylko w obecności niklu, jako katalizatora. Nikiel reaguje z tlenkiem węgla, tworząc karbonyl niklu, będący właściwym przenośnikiem grupy CO. Stosując w czasie reakcji rozmaite rozpuszczalniki, otrzymujemy rozmaite produkty końcowe.

Acetylen, tlenek węgla w obecności	wody dają kwas akrylowy
„ „ „ „	alkoholów dają estry kwasu akrylowego
„ „ „ „	merkaptanu dają tioestry
„ „ „ „	amin dają N-podstawione amidy kwasu akrylowego.

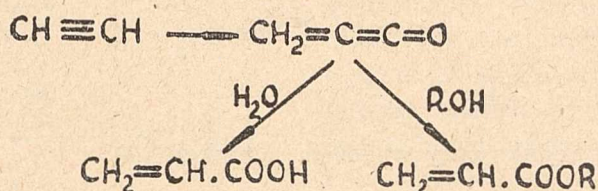


Jak widać cały szereg ciał, zawierających ruchliwy wodór może być użyty zamiast wody przy tworzeniu się pochodnych kwasu akrylowego.

Strona teoretyczna. Początkowa hipoteza tłumacząc te reakcje przyjmowała tworzenie się *metyleno-ketenu* z acetyleny i tlenku węgla, jako nietrwałego stadium przejściowego. Znana

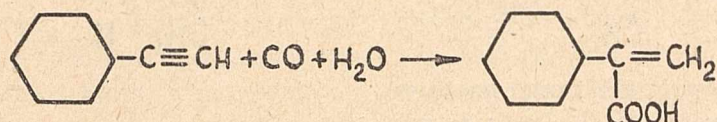
jest wielka reaktywność ketenu. Sądzone, że metyleno-keten z wodą lub też alkoholami rea-

guje dając kwas akrylowy, lub też odpowiedni ester kwasu akrylowego.



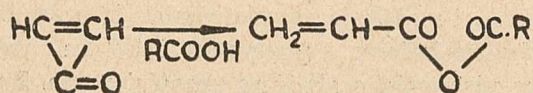
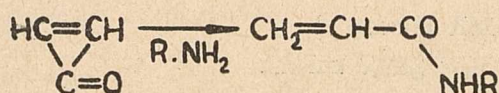
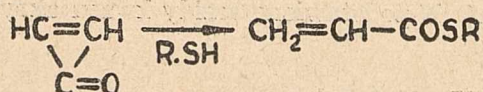
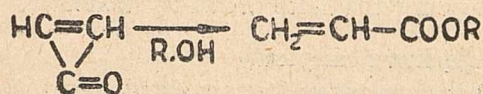
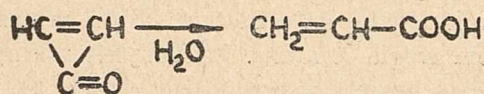
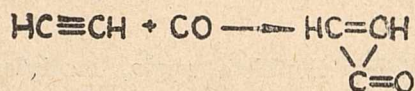
Hipoteza ta upadła, gdy okazało się, że fenylo-acetylen daje z tlenkiem węgla kwas alfa-

fenylo-akrylowy, a nie kwas cynamonowy, co byłoby niemożliwe przy poprzednim założeniu:

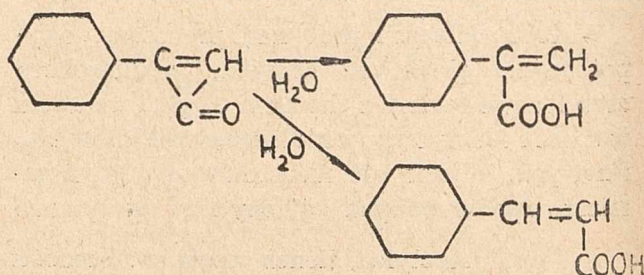
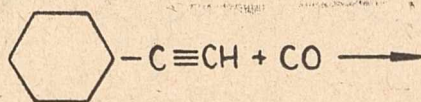


Obecnie przypuszczamy, że jako produkt przejściowy tworzą się ze związków acetylenowych i tlenku węgla połączenia o typie cyklopropenonu i dopiero te połączenia ulegają rozpadowi pod wpływem związków, zawierających ruchliwy wodór (jak woda, alkohole, merkaptany, aminy itd.).

I tak: tlenek węgla i acetylen tworzą hipotetyczny cyklopropenon, który reaguje dalej w sposób następujący:



Podobnie stosując fenylo-acetylen, fenylo-cyklo-propenon powstaje jako produkt przejściowy, przy czym należało przypuszczać, że będzie on reagował z wodą, dając dwa produkty: 1) kwas alfa-fenylo-akrylowy, oraz 2) kwas cynamonowy. W rzeczywistości tworzy się tylko kwas alfa-fenylo-akrylowy.



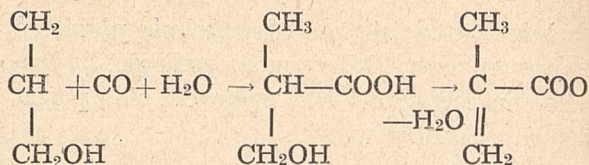
Reakcję acetylenu i tlenku węgla z ciałami, zawierającymi ruchliwy wodór, można zastosować do wszystkich pochodnych acetylenowych, stosując karbonyłek niklu w ilościach stechiometrycznych, lub też prowadzić reakcje katalitycznie, albo stosując metale zdolne do tworzenia karbonylków lub ich pochodnych.

Olefiny i tlenek węgla

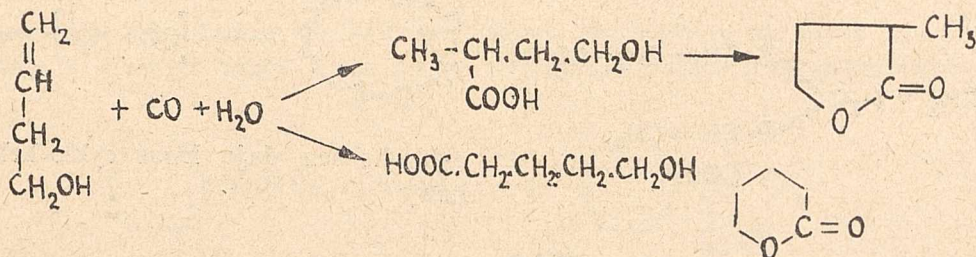
W toku dalszych prac okazało się, że w podobny sposób przebiega reakcja pomiędzy tlenkiem węgla a olefinami, przy czym jako stadium

Z pochodnych olefin: nienasycone alkohole, kwasy olefinowe, ketony olefinowe reagują podobnie i tak:

1) Alkohol allilowy daje kwas p-hydroksymasłowy, który dalej przez odwodnienie można łatwo przeprowadzić w kwas metakrylowy:

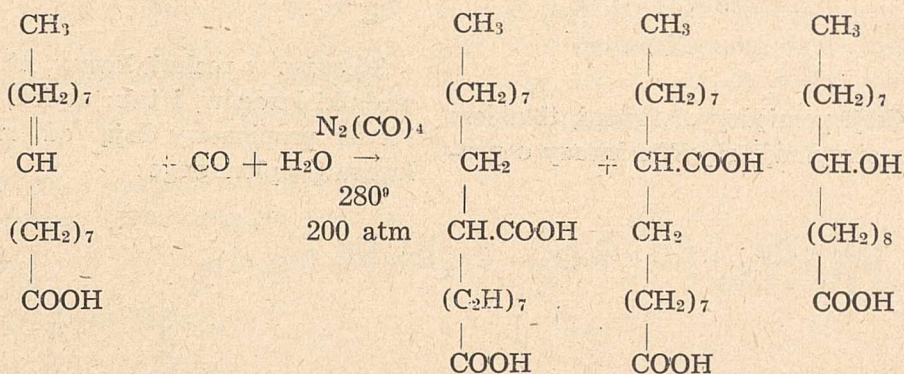


2) Buten-1-ol-4 przez nietrwałe hydroksykwas daje mieszaninę walero-laktonu oraz metylo-butyro-laktonu:



Nienasycone kwasy karbonowe

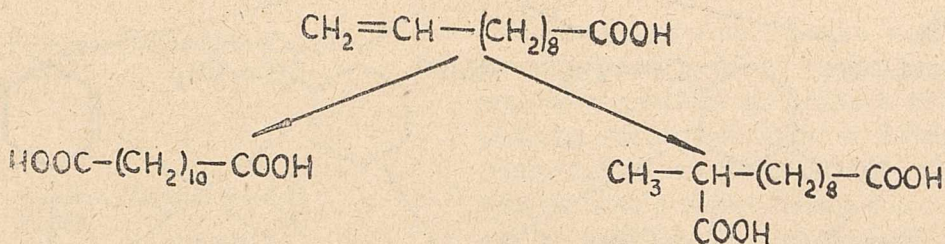
Kwas oleinowy reaguje z tlenkiem węgla i wodą, dając kwasy dwukarboksylowe:



Otrzymane tą drogą kwasy dwukarboksylowe próbowano zastosować do produkcji poliamidów, jednakże ze względu na to, że zawierają one zawsze domieszki hydroksy - kwasów, wynik był negatywny. Temperatura wrzenia tych hydroksykwasów jest bardzo zbliżona do temperatury wrzenia kwasów dwukarboksylowych,

co na razie uniemożliwia rozdzielenie ich przez destylację i komplikuje usunięcie ich.

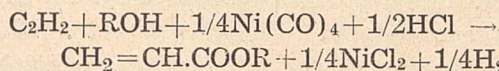
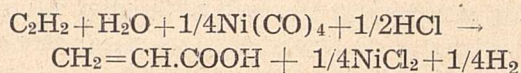
Kwas undecylenowy poddany reakcji karbonylowania daje dwa kwasy dodecylowe. Identyczne kwasy, otrzymane z syntezy przez ester malonowy, dają poliamidy podobne do tych z kwasu sebacynowego (nieco miększe i bardziej przezroczyste).



Reakcje między związkami, zawierającymi wiązania nienasycone, a tlenkiem węgla, noszą nazwę karbonylowania. Zachodzą one w obecności karbonylków metali, głównie niklu i kobal-

tu. Karbonylki te stosujemy albo w stechiometrycznych ilościach, lub też prowadząc reakcje w ten sposób, ażeby w czasie reakcji tworzył się właściwy karbonylek.

Przy zastosowaniu karbonylków metali, środowisko reakcyjne musi zawierać kwas dla wiązania metalu, wtedy równanie reakcji dla acetyleny przedstawia się następująco:

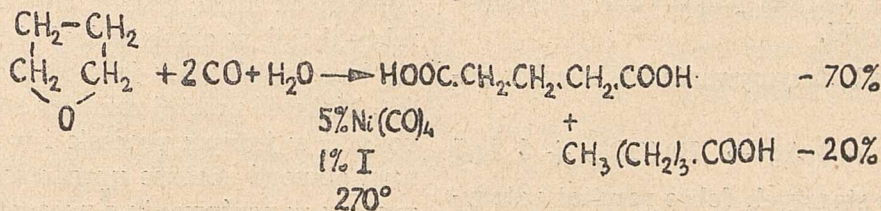


W tego typu reakcjach najlepsze rezultaty daje karbonylek niklu, karbonylek kobaltu daje gorsze wydajności. Karbonylek żelaza w ogóle nie reaguje. Jako kwasy stosuje się HCl, HBr, H_3PO_4 , kwas octowy, w roztworach wodnych. Gdyby stosować kwas bezwodny (np. octowy), wytworzony wodór wiązałby się z wiązaniem podwójnym, w rezultacie czego otrzymuje się około 25% kwasu propionowego. W obecności wody wodór redukuje część CO wydzielonego z karbonylku.

Jako przykład karbonylowania metodą laboratoryjną może posłużyć otrzymywanie kwasu akrylowego z acetyleny, karbonylku niklu i wody.

W kolbie z trzema tubusami umieszczamy: alkohol etylowy i 36% HCl w ilościach obliczonych z równania reakcji. Zawartość bardzo silnie mieszamy, powietrze usuwamy strumieniem acetyleny. Ogrzewamy do 40—42°. Obliczoną ilość karbonylku niklu wkraplamy z wkraplacza, puszczając jednocześnie silny strumień acetyleny. (Jeżeli strumień acetyleny nie jest dostatecznie szybki, kolba może pęknąć na skutek powstającej próżni, gdyż absorpcja acetyleny jest bardzo silna). Mieszanie estru i kwasu akrylowego oddestylowuje się z nad roztworu chlorku niklu.

Trudność otrzymania kwasu akrylowego polega na tym, że kwas akrylowy w warunkach reakcji ulega polimeryzacji. Otrzymywanie estrów natomiast nie przedstawia trudności, wydajności są 80—90%. W skali półtechnicznej

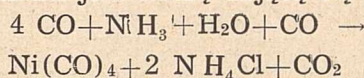


Zazwyczaj jako domieszka tworzy się mała ilość kwasu walerianowego. Reakcję tę można prowadzić w ten sposób, że powstaje tylko δ -waleo-lakton (który można przeprowadzić w kapro-laktam).

Otrzymywanie kwasu adypinowego z tetrahydro-furanu prowadzono na skalę fabryczną spo-

reakcja przebiega w wypełnionej pierścieniami Raschiga kolumnie szklanej, bez ciśnienia. Kolumna zostaje napelniona alkoholem, powietrze usunięte; składniki reakcji: acetylen, alkohol, kwas i karbonylek niklu wpuszczane są od dołu. Odbierany u góry produkt składa się z 80% estru i 20% nieprzereagowanego alkoholu. Nadmiar acetyleny stale cyrkuluje. Aparaty takie zbudowano do 200 litrów pojemności.

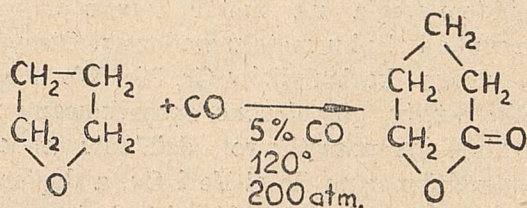
Regeneracja karbonylku niklu z soli niklu dla procesu starszego jest dość prosta. Roztwór soli niklu zadaje się nadmiarem amoniaku i poddaje działaniu tlenku węgla w 80° i ciśnieniu 50—100 atm. Po reakcji roztwór zawiera karbonylek niklu, nadmiar amoniaku, sól amonową (np. chlorek amonu) i węglan amonu. Karbonylek niklu jest cieczą dającą się łatwo oddzielić.



W procesie ciągłym, w wieży reakcyjnej dwie reakcje odbywają się równolegle: tworzenie się karbonylku niklu z soli niklu i tlenku węgla, oraz reakcja pomiędzy karbonylkiem, acetylenem i alkoholem. Proces musi przebiegać pod ciśnieniem. W wypadku akrylanu etylu alkohol cyrkuluje w wieży przy 120—180°, ciśnieniu 5 atm. w przeciwnym kierunku z acetylenem i tlenkiem węgla. Odbierana z góry wieży reakcyjnej ciecz zawiera duży procent akrylanu etylu.

Etery i alkohole

Alifatyczne i cykliczne etery reagują z karbonylkami metali dając kwasy karbonylowe. Reakcja ta przebiega tylko w obecności chlorowców. Tetrahydro-furan w reakcji tej daje kwas adypinowy. Należy sądzić, że jest to najtańsza możliwa metoda otrzymywania kwasu adypinowego:



sobem ciągłym. Dla przykładu można podać: na 93% tetrahydrofuranu zużywano 7% karbonylniku niklu. Reakcja przebiegała w temperaturze 270° przy ciśnieniu 200 atm. Reakcja odbywała się w wieży reakcyjnej ze stali, wyłożonej wewnątrz platyną. Warunki korozji były bardzo trudne do rozwiązania.

W podobny sposób tetrahydro-pyran daje kwas pimelinowy. Diole podanych tutaj eterów cyklicznych mogą być użyte z identycznym rezultatem. 1-4-butano-diol daje kwas adypinowy, 1-5-pentano-diol daje kwas pimelinowy, 1-6-heksano-diol daje kwas suberowy.

Karbonylki niklu, kobaltu, żelaza

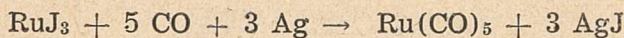
We wszystkich wyżej podanych reakcjach przenośnikiem tlenu węgla są karbonylki niklu, kobaltu i żelaza, przyczem dla pewnych reakcji muszą być użyte w ilościach stechiometrycznych w przeliczeniu na ilość dodanego tlenu węgla; w niektórych wypadkach działają katalitycznie w tym sensie, że tlenek węgla dostarczany jest z zewnątrz i karbonylki tworzą się jako przejściowy produkt reakcji.

Zdolność tworzenia karbonylków posiadają głównie metale 8 grupy, poza tym miedź, srebro, złoto, rtęć, oraz chrom, molibden, wolfram

26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	
44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	
76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg

Klasyczną metodą otrzymywania karbonylków jest działanie tlenu węgla na wyżej wymienione metale, najczęściej w wyższej temperaturze i przy ciśnieniu ponad 50 atm., przy czym w niektórych wypadkach można stosować zamiast metali ich chlorki, bromki, tlenki, siarczki, które ogrzewane w atmosferze CO z metalami, jak Ag, Cu, Zn przechodzą w odpowiednie karbonylki.

Jako przykład otrzymywania karbonylniku rutenu

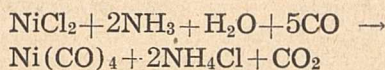


W metodach starszych dobre rezultaty otrzymywano tylko w tym wypadku, gdy działano tlenkiem węgla na metal świeżo otrzymany z redukcji tlenu metalu wodorem. Otrzymanie tą drogą karbonylków Cr, Mo, Wc udaje się tylko wtedy, gdy drobno sproszkowany metal poddaje się początkowo działaniu wodoru w obecności małych ilości Fe i Cu, a dopiero następnie działaniu CO w 225° i 200 atm.

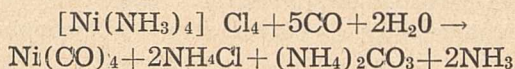
(Ni). Klasycznym przykładem zastosowania w przemyśle własności tworzenia się karbonylków z metali i CO jest proces rafinacji niklu, opracowany w zeszłym stuleciu przez M o n d a. Rudę zawierającą siarczek niklu wypraża się na powietrzu aż do utworzenia się z siarczku niklu tlenku. Tlenki po zmieleniu poddaje się redukcji gazem wodnym (60% H₂) w 250°. Na tak otrzymany metaliczny nikiel działa się tlenkiem węgla w temperaturze 50—60°. Uchodzące gazy zawierają czysty lotny karbonylnik niklu, który w temperaturze 180° rozkłada się z powrotem na metaliczny nikiel i tlenek węgla.

Proces mokry (Ni)

Otrzymanie karbonylniku niklu udaje się z prawie teoretyczną wydajnością, stosując jako produkt wyjściowy sole niklu w roztworze amoniakalnym. Np. chlorek niklu w roztworze wodnym zadany ilością większą amoniaku, niż to jest potrzebne do utworzenia się kompleksowej soli amono-niklowej i poddany działaniu CO w temperaturze 80° i ciśnieniu 50—100 atm. przechodzi w karbonylnik niklu zgodnie z równaniem:



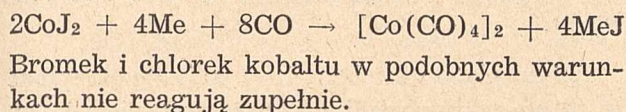
W praktyce ze względu na stosowany nadmiar amoniaku reakcja przebiega nieco inaczej, a mianowicie:



W kotle, w którym przeprowadzamy tę reakcję, tworzą się dwie warstwy: górna zawierająca sole amonowe, z których amoniak regeneruje się działaniem wapna; dolna, zawierająca karbonylnik niklu, zostaje oddzielona i poddana rektyfikacji, w czasie której otrzymuje się czysty karbonylnik niklu jako ciecz o temp. wrzenia 40°. Możliwość prostej zamiany soli niklu na karbonylki w jednym procesie i w roztworze wodnym stanowi znaczne uproszczenie i potaniecie procesu w porównaniu z procesem M o n d a.

(Co) W sposób podobny tworzą się: z metalicznego kobaltu i tlenu węgla w temp. 150° i 30—40 atm. karbonylki kobaltu: Co(CO)₄ i Co(CO)₃. Oba te ciała w temperaturze pokojowej są ciałami stałymi, łatwo rozpadają się na powietrzu, są słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, są nielotne.

Karbonylki kobaltu otrzymujemy również ogrzewając w atmosferze tlenku węgla jodek kobaltu z miedzią lub srebrem



(Fe) Tlenek węgla przepuszczany w temperaturze 100—200° i pod ciśnieniem 50—150 atm. nad żelazem, otrzymanym z redukcji tlenków żelaza daje karbonylek żelaza o wzorze $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Jest to żółta ciecz o temperaturze wrzenia 102°.

Przy wyższych ciśnieniach związek ten tworzy się nawet z żelaza lanego lub stali, dlatego też gaz wodny znajdujący się w zbiornikach pod ciśnieniem zawiera zawsze pewną ilość karbonylku żelaza. Karbonylek żelaza produkowany jest na dużą skalę techniczną przy zastosowaniu ciśnień do 200 atm.

	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$	$\text{Co}(\text{CO})_8$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Ru}(\text{CO})_2$
temp. rozpadu	100°	140°	52°	60°	
	$\text{Os}_2(\text{CO})_9$	$\text{Ir}_2(\text{CO})_8$	$\text{Ru}_2(\text{CO})_9$		
	$\text{Os}_3(\text{CO})_2$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_2$	$\text{Ru}_2(\text{CO})_{12}$		

Wszystkie pod wpływem podwyższonej temperatury rozpadają się na metal i tlenek węgla. Najtrwalszy jest $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ jest bardzo silnym środkiem redukującym, redukuje nitrobenzen do aniliny, ketony do alkoholi. Stosowany był swego czasu jako środek przeciwstukowy, obecnie jako taki nie ma zastosowania. Spalenie go w odpowiednich warunkach prowadzi do otrzymania tlenków żelaza o niesłychanie dużym rozdrobnieniu; stosowany bywa jako dodatek do stopionego żelaza dla zmniejszenia w nim zawartości węgla, np. od 0,01% (min. $7 \cdot 10^{-4}$). Żelazo lub tlenki żelaza otrzymane z karbonylku żelaza są niesłychanie czyste, analiza widmowa nie wykazuje w nich zawartości S, P, Cu, Mn, Zn, Si. W zależności od warunków rozpadu otrzymuje się żelazo czyste w postaci proszku, piany, kryształów itp. o niesłychanym rozdrobnieniu i spulchnieniu (np. proszek żelazny, którego 1 litr waży 5 — 10 g).

Wodoro - karbonylki

Działając zasadami na karbonylki metali, otrzymujemy wodorokarbonylki o własnościach wyraźnie kwasowych, np. kwas żelazo-karbonylowy:



(Cr, Mo, W). Karbonylki tych metali udało się na razie otrzymać działaniem tlenku węgla na połączenia Grignardowskie, z sublimowanymi CrCl_3 , MoCl_5 , WCl_3 , bez dostępu powietrza, w środowisku zupełnie bezwodnym.

Są to ciała stałe, krystaliczne, sublimujące bez rozkładu. Odznaczają się dość dużą trwałością.

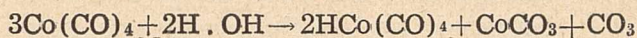
Zestawienie ważniejszych karbonylków

Karbonylki lotne, dające się destylować, rozpuszczalne w cieczach organicznych, nierozpuszczalne w wodzie:

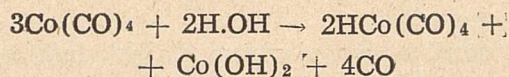
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$		
$\text{W}(\text{CO})_6$		
$\text{Ru}(\text{CO})_5$		

Karbonylki mało- lub nielotne, nierozpuszczalne w cieczach organicznych:

Kwas ten jest lotny i można go oddzielić przez destylację w wysokiej próżni. Podobnie kobalt:



silne
zasady



Kwas ten trwały jest tylko poniżej -20° , daje trwałe sole, jak



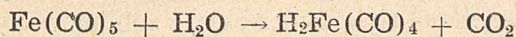
Własności fizyczne wodoro - karbonyli

$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	ciecz bezbarwna	temp. top.	-70°
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	ciecz jasnożółta	„ „	-26°
$\text{NiH}(\text{CO})_4$	ciecz bezbarwna	„ „	-25°
$\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4$			
$\text{HIr}(\text{CO})_4$			

Kwas kobalto - karbonylowy zalicza się do najsilniejszych ze znanych kwasów, kwasy karbonylo - żelazowe zachowują się jako kwasy jednozasadowe średniej mocy.

Kwas żelazo - karbonylowy w roztworze alkalicznym poddany działaniu tlenku węgla, daje penta - karbonylek żelaza i CO_2 ; reakcja ta posłużyła do opracowania ciągłego systemu otrzy-

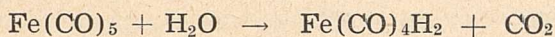
mywania karbonylku żelaza zgodnie z równaniem:



(jako wynik sumaryczny $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)

Jeżeli reakcję będziemy prowadzić przy dużym nadmiarze alkali, tworzący się karbonylek żelaza reaguje dalej z alkali, dając wodorokarbonyl i CO_2 i w ten sposób reakcja ustanie dopiero po wyczerpaniu zapasu alkaliów. Ze względu na to, że reakcja ta może być podstawą do przeprowadzenia ciągłego systemu otrzymywania również wodorokarbonyli, które, jak się dalej okaże, katalizują reakcje podobne do poprzednio opisanych, zasadniczą trudnością, którą należało usunąć, było znalezienie odpowiedniej zasady, która by w procesie ciągłym spełniała rolę alkaliów. Zasada ta musiałaby posiadać następujące własności:

a) być dostatecznie zasadową dla katalizowania reakcji



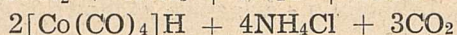
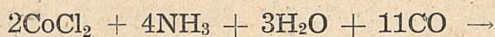
b) tworzący się CO_2 powinien być związany w postaci węglanu przy czym węglan ten powinien być nietrwały i rozkładać się wydzielając CO_2 w wyższej temperaturze. W ten sposób nastąpiłaby regeneracja zasady,

c) powinna być nietłota i rozpuszczalna w wodzie,

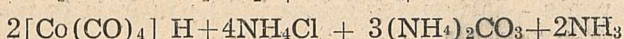
d) powinna być obojętna dla składników reagujących. (Wodorotlenek sodu tworzy mrówczany z CO).

Ze zbadanych ciał najbardziej odpowiednią okazała się sól sodowa kwasu dwumetyloamino-octowego $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{CH}_2\text{COONa}$.

Zastosowanie metody podobnej do metody otrzymywania karbonylku niklu na mokro, do soli kobaltu lub żelaza (amoniakalny roztwór soli Mohra) pozwala otrzymać kwas żelazokarbonylowy (wstrzymując dopływ CO w odpowiednim czasie), lub też kwas kobalto-karbonylowy. Dla kobaltu reakcja zatrzymuje się sama z wytworzeniem $\text{HCo}(\text{CO})_4$ i w przeciwieństwie do żelaza kwas ten nie reaguje już dalej z CO.



lub też stosując nadmiar amoniaku dla związania CO_2 :



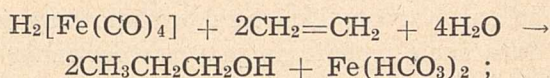
Kwas kobalto-karbonylowy jest związkiem trwałym. Roztwór jego w alkaliach można ogrzewać do 200° przez dłuższy czas bez rozkładu.

Kwas żelazo - karbonylowy daje się otrzymać w stanie czystym tylko z dużą trudnością i rozkłada się pod wpływem alkaliów już w 100° .

Oba kwasy dają się z powodzeniem miareczkować.

Reakcje wodorokarbonylków z olefinami

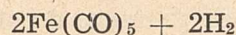
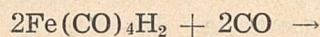
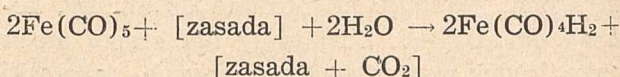
Olefiny reagują z solami kwasu żelazokarbonylowego, dając alkohole. Etylen daje n-propanol:



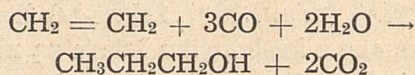
jako produkty uboczne tworzą się wyższe alkohole i kwasy, jak mrówkowy, propionowy itd.

Wynik podobny otrzymujemy, stosując karbonylek żelaza w roztworze alkalicznym.

Reakcję tę można zastosować do ciągłego systemu otrzymywania alkoholi z olefin. W procesie tym stosujemy sam karbonylek żelaza ze stałym doprowadzaniem CO. Reakcja przebiega prawdopodobnie w sposób następujący:



zestawiając to równanie z poprzednim otrzymamy:

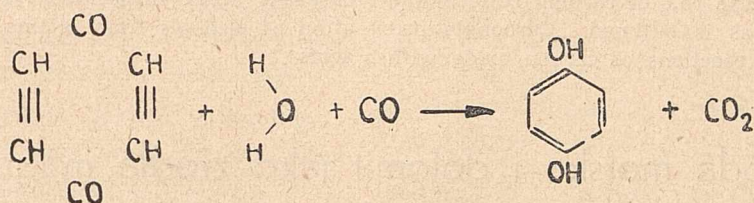
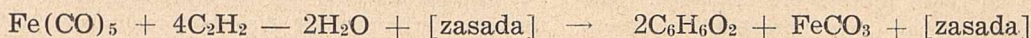
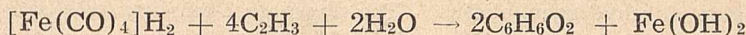


W rzeczywistości jest to schemat uproszczony, reakcja przebiega w sposób znacznie bardziej skomplikowany i niezupełnie wyjaśniony.

Hydrochinon

Próby otrzymania nienasyconych alkoholów z acetylenem, CO, wody, w obecności wodorokarbonylków dały nieoczekiwany rezultat: otrzymano mianowicie hydrochinon. Warunki reakcji zastosowano identyczne jak dla olefin, jedynie przy niższych temperaturach. Jako zasadę stosowano mono-etanolo-aminę. Wydaj-

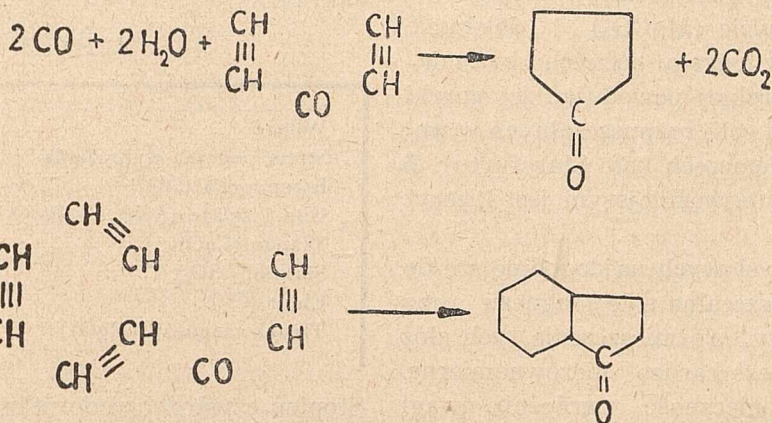
ności otrzymano do 20—30% w przeliczeniu na węglowodór:



Reakcję tę można stosować również do metyloacetyleny, fenylo-acetyleny, dwumetylo-acetyleny, eterów alkoholu propargilowego, butinolu, butindiolu i dwumetylo podstawionych amin acetylenowych (np. $\text{Me}_2\text{N.C} \equiv \text{CH}$).

Wstępne prace wykazały, że możliwości po-

dobnych reakcji są bardzo szerokie. W pewnych warunkach tworzy się cyklopentanon i hydrindon. Podobno aldehydy i ketony również reagują z acetylenem w obecności karbonylniku niklu jednakże wyniki są jeszcze zupełnie nieznanne.



Jak z powyższego zestawienia widać, stosując te same produkty wyjściowe otrzymuje się zupełnie różne ciała w zależności od zastosowanego katalizatora. Np. etylen, CO, woda dają kwas propionowy w obecności karbonylniku niklu, a n-propanol w obecności kwasu żelazokarbonylowego. Rezultatem tych prac jest możliwość otrzymania skomplikowanych ciał z prostych i tanich surowców w jednej reakcji. Reakcje pomiędzy tlenkiem węgla a olefinami, eterami, reakcje w obecności kwasów karbonylo-wodorowych, nie zostały jeszcze na tyle opanowane, ażeby można było procesy te uruchomić na dużą skalę fabryczną. Zasadniczą przeszkodą są tu trudne warunki korozji aparatury. Dotychczas istnieją tylko instalacje na skalę półfabryczną, eksperymentalną. Procesy oparte na reakcjach między tlenkiem węgla a związkami acetylenowymi znalazły już swój wyraz w skali fabrycznej, niektóre z nich

w procesach ciągłych. Do roku 1944 były opracowane metody produkcji: dla procesu ciągłego — produkcja akrylanu etylu i akrylanu butylu. Dla procesów periodycznych: metody produkcji kwasu akrylowego, wyższych estrów akrylowych, amidów kwasu akrylowego, reakcje z tetrahydrofuranem.

Opracowanie ciągłej metody produkcji kwasu adypinowego z tetrahydrofuranu stanowiło specjalny punkt zainteresowania z tego względu, że w okresie wojennym opracowano ciągłą metodę otrzymywania tetrahydrofuranu z acetyleny i formaldehydu (przez butin - diol), pozatem kwas adypinowy stał się poszukiwanym surowcem do produkcji poliamidów. Największą trudnością jaka tu jest do przewyciężenia, jest bardzo silna korozja; narazie do budowy czy też do wyłożenia aparatów w tym procesie nadaje się tylko platyna lub tantal.

S u m m a r y

The reactions of carbon oxide with hydrogen, olefins and alcohols in an „oxo” process are discussed. The aldehydes obtained in an „oxo” process represent a valuable raw material for the preparation of fatty alcohols, amines etc. The role of carbon oxide in the Friedel-Crafts reactions is outlined. „Carbonylation” process based on the reactions of carbon oxide with

olefins, acetylene compounds and ethers is described. The above reactions are catalysed by the Co, Ni and Fe carbonyls. Preparation and properties of those metallic carbonyls are described including the details on the reactions with alkali to form hydrogen — carbonyl acids. Information is given on the preparation of alcohols from olefins and hydrogencarbonyl acids.

Woda morska i dolomit jako źródła magnezu

Inż. M. Axt

Zastosowanie magnezu w przemyśle jest bardzo duże i wzrasta stale, zwłaszcza do wyrobu stopów lekkich (elektron, magnalium itp.) oraz do materiałów ogniotrwałych. Podczas wojny stosowano magnez do bomb zapalających, co zwiększało jego zużycie.

W przyrodzie magnez występuje w postaci związanej (w stanie wolnym nie występuje) w węglanach: magnezycie (MgCO_3) i dolomicie ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), w szeregu różnych krzemionów, w wodzie morskiej powodując jej gorzki smak i w pokładach soli, rozpuszczalnych w wodzie (głównie w Niemczech koło Stassfurtu). Z tych ostatnich soli najważniejszym jest kizeryt ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Dla celów przemysłowych najdogodniejsze do przeróbki są rozpuszczalne sole magnezu oraz magnezyt. Niestety, rozmieszczenie tych złóż na kuli ziemskiej jest bardzo nierównomierne. Spowodowało to konieczność zwrócenia uwagi na inne źródła magnezu; a w pierwszym rzędzie na dolomit i wodę morską.

Produkcja magnezytu z wody morskiej

Magnez znajduje się w wodzie morskiej w postaci chlorku. Zasada wydobywania go jest bardzo prosta i polega na następujących reakcjach:



W praktyce metoda ta sprawia jednak duże trudności pod względem technologicznym. Przede wszystkim małe stężenie soli w wodzie morskiej (około 2 g w litrze w przeliczeniu na MgO) powoduje konieczność pompowania wprost fantastycznych ilości wody do przerobu. Oczyszczanie jej od jonów SO_4^{2-} i od zanieczyszczeń mechanicznych przy tak dużych objętościach staje się także poważnym zagadnieniem. Dalszą trudnością jest usuwanie jonów chlorowych z otrzymanego wodorotlenku magnezowego. W

związku z opracowaniem tych problemów ogłoszono dziesiątki patentów.

Trudności te pokonano i tysiące ton amerykańskiego magnezytu otrzymanego z wody morskiej były importowane w latach 1943-46 dla dalszej produkcji do Anglii. Poniżej podajemy analizę próbki magnezytu otrzymanego z wody morskiej.

TABELA I

Wilgoć	0,13%
Strata podczas wyprężania	0,90 „
Krzemionka (SiO_2)	0,90 „
Glin i żelazo ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)	0,59 „
Wapno (CaO)	1,66 „
Siarczan (SO_3)	0,28 „
Chlor (Cl_2)	0,07 „
Tlenek magnezu (MgO)	95,41 „

Stopień czystości wodorotlenku wapnia, używanego do strącania magnezu z wody morskiej odgrywa ważną rolę, ze względu na to, że zanieczyszczenia środka strącającego znajdują się ostatecznie w magnezycie. Po mozołnych badaniach technicy wybrali jako źródło wapnia skorupy ostryg. Skorupy te po wyprężeniu ich i zgaszeniu CaO dają bardzo czysty Ca(OH)_2 .

Celem strącenia magnezu Anglicy stosowali przeważnie prażony dolomit. Produkt angielski, nie osiągnął jednak nigdy pożądanej jakości, jak widać z analizy próbki na tabl. II.

TABELA II

Wilgoć ($105^\circ + \text{C}$)	0,52%
Strata po wyprężeniu	8,26 „
Krzemionka (SiO_2)	1,01 „
Glin i żelazo ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)	1,79 „
Wapno (CaO)	3,72 „
Siarczan (SO_3)	1,46 „
Chlor (Cl_2)	0,84 „
Tlenek magnezu (MgO)	82,55 „

Podczas wojny ceny kosztów produkcji odgrywały tylko podrzędną rolę, nie liczone się bowiem z ekonomiczną stroną procesu produkcji magnezytu z wody morskiej.

Gdy czynniki ekonomiczne znowu poczęły odgrywać ważną rolę, okazało się, że wydobywanie magnezu z wody morskiej nie opłaca się.

W tej chwili funkcjonuje jeszcze tylko kilka fabryk, produkujących magnezyt tą metodą. Obecnie znowu sole magnezowe poczęły się ukazywać na rynku światowym po cenach niskich jak np. kizeryt, z którego przez rekrytalizację otrzymuje się czysty siarczan magnezu; zastępuje to stosowaną podczas wojny metodę produkcji z magnezytu i kwasu siarkowego.

Mimo wszystko przyznać należy, że technologia procesu otrzymywania magnezu z wody morskiej pozostanie na zawsze chlubą osiągnięć inżynierskich i rezerwą, do której w razie konieczności zawsze będzie można sięgnąć.

Otrzymywanie magnezu z dolomitu

Innym źródłem magnezu, do którego sięgnąć można w braku magnezytu i soli magnezowych jest dolomit i nie wiadomo, czy kraje bogate w złoża dolomitowe nie posłużą się prędzej czy później tym minerałem dla otrzymywania magnezu.

Dolomit, który jest połączeniem węglanów wapnia i magnezu $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, od lat pasjonował inżyniera - chemika. Mineral ten w formie surowej zawiera przeciętnie 20% MgO , a po prażeniu przy około 1000° ilość ta dochodzi mniej więcej do 40%. Problem otrzymywania magnezu z dolomitu sprowadza się poprostu do zabiegu odwapniania.

Skład chemiczny dolomitu, który był przedmiotem naszych badań przedstawia się jak następuje:

TABLICA III

MgO	21.68%
CaO	28.90 „
CO_2	46.34 „
Al_2O_3 i Fe_2O_3	0.92 „
SiO_2	0.75 „
Nieoznaczone	1.40 „

Pozatym dolomit zawiera mangan w ilości sięgającej czasami 0,30%.

Jak widać z analizy wydzielenie wapnia z prażonego minerału dałoby w wyniku magnezyt około 90%-wy.

Istnieją setki patentów, których przedmiotem jest właśnie sprawa odwapniania dolomitu. Nie można twierdzić z całą stanowczością, że pierwszym był patent Pattinsona z roku 1841 (2), ale pewni jesteśmy, że nasz patent z 1943 roku (3) nie jest w tej serii ostatnim.

Metody prac nad odwapnianiem dolomitu można ująć w dwie grupy:

1) Metody mechaniczne.

2) Metody chemiczne.

1) Metody mechanicznego oddzielenia magnezytu od wapnia opierają się głównie na różnych własnościach dolomitu nawpół czy całkowicie prażonego. Przez określenie „nawpół prażony“ należy rozumieć poddanie dolomitu działaniu niższej temperatury tak, aby węglan wapnia pozostawić w formie nierozłożonej. Po uwodnieniu tlenek magnezu można w tym przypadku oddzielić od CaCO_3 przez szlamowanie lub jakąkolwiek inną metodą fizyczną. Stump poleca całkowite prażenie. Po zgaszeniu otrzymanych tlenków wapnia i magnezu należy wszystko poddać działaniu dwutlenku węgla, który strąca wapno jako CaCO_3 , podczas gdy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pozostaje w postaci koloidalnej zawiesiny.

Cały szereg metod opiera się na różnej rozpuszczalności w wodzie wodorotlenków wapnia i magnezu. Jeden litr wody przy 18° rozpuszcza 1,63 gr $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i 0,009 gr $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Przy stosowaniu tych metod prażenie musi być starannie kontrolowane, woda powinna być pozbawiona CO_2 , aparatura z natury rzeczy bardzo dużych rozmiarów. Niemniej jednak proces ten jest prosty.

Ilość wody zużywana do rozpuszczania wodorotlenku wapnia może być znacznie zmniejszona przez dodanie cukru. Scheibler (5) opatentował metodę, w której posługuje się roztworem melasy do rozpuszczania wapnia w postaci cukrzanu wapnia. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nie reaguje wcale w tym środowisku. Po odsączeniu cukrzanu wapnia poddawany jest działaniu kwasu węglowego, który strąca wapno w postaci CaCO_3 , a cukier jest regenerowany. Według autora patentu magnezyt przygotowany tą metodą zawiera tylko 2% CaO .

Według Scheiblera rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w roztworach cukru w temperaturze 25° przedstawia się jak następuje:

TABELA IV

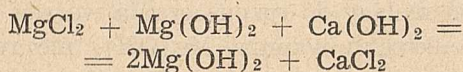
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ rozpuszczony %	Cukier w roztworze %	Woda %	Ciężar gatunkowy
0,117	0,00	99,88	0,983
0,188	0,62	99,19	1,000
0,730	4,82	94,50	1,021
1,355	7,50	91,12	1,037
2,31	9,87	87,85	1,051
3,21	11,90	84,89	1,067
4,57	15,10	80,33	1,092
5,38	17,42	76,93	1,109
6,07	19,86	73,07	1,123

Straty w cukrze, jak łatwo można się domyśleć, są dość poważne, ale proces może stać się ekonomiczny, jeśli jest wykorzystany dla wyodrębnienia cukru z melasy. W tym przypadku magnezyt jest otrzymywany jako produkt uboczny.

Proces Scheiblera studiowali w Związku Radzieckim Loginow, Klewicki, Kucewa i inni.

Szereg innych opatentowanych metod zajmuje się odwapnianiem dolomitu przy pomocy siarki albo siarkowodoru. Według patentu autora niniejszego artykułu, zawiesinę wodną prażonego dolomitu poddaje się działaniu nadmiaru sproszkowanej siarki we wrzącej wodzie. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaguje z siarką tworząc wielosiarczki wapnia CaS_x podczas gdy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pozostaje niezmieniony. Wielosiarek wapnia jest następnie poddawany działaniu CO_2 , a wytrąconą siarkę oddziela się od węglanu wapnia metodą flotacyjną. Magnezyt taki zawiera 5 do 6% CaO .

Odwapnienie dolomitu może odbyć się przy równoczesnym wyodrębnieniu magnezytu z wody morskiej. W tym przypadku posługujemy się prażonym, gaszonym dolomitem jako źródłem wapnia do strącenia wodorotlenku magnezu:



Według starego patentu Pattinsona, z dolomitu otrzymuje się czysty zasadowy węglan magnezu w sposób następujący: zawiesiny wodne prażonego dolomitu poddawane są działaniu dwutlenku węgla pod ciśnieniem. W tych

warunkach wapń strąca się jako węglan, a magnez pozostaje w roztworze w postaci kwaśnego węglanu. Po odsączeniu osadu, kwaśny węglan magnezu zostaje rozłożony przez gotowanie roztworu. Wydziela się czysty dwutlenek węgla, a w roztworze tworzy się osad zasadowego węglanu magnezu.

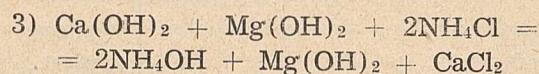
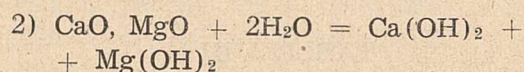
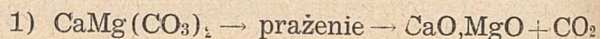
Istnieje bogata literatura poświęcona procesowi Pattinsona. W ciągu całego stulecia usiłowano od czasu do czasu radykalnie zmienić zasady procesu, jak dotychczas jednak bez skutku. Starano się przede wszystkim wyeliminować fazę prażenia dolomitu i ogłoszono wiele prac na temat karbonizacji surowego dolomitu⁶⁾.

Proces Pattinsona jest oczywiście metodą odmagnezowania, a nie odwapniania.

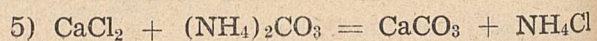
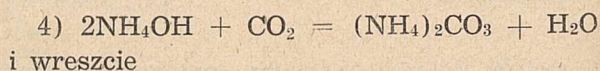
Pozostaje nam wreszcie do opisanie proces, w którym do odwapniania dolomitu używany jest chlorek amonu.

Studiując dzieje procesu produkcji sody amoniakalnej dowiedzieliśmy się, że Solvay próbował zastosować prażony dolomit do regeneracji amoniaku. Badana przez niego reakcja: $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ nie była jednak zachęcająca, gdyż przebiegała powoli. Nas jednak własność ta skłoniła do podjęcia dalszych badań w przewidywaniu, że zawiesina wodna prażonego dolomitu, poddana działaniu wrzącego roztworu chlorku amonu, w tak obliczonej ilości, by reagował tylko wodorotlenek wapnia, powinna dać chlorek wapnia i wodorotlenek magnezu. Ten ostatni oczywiście zawierał zanieczyszczenia w postaci dolomitu. Małe ilości chlorku magnezu, któryby mógł powstać w tej reakcji, strącane są przez znajdujący się nadmiar wodorotlenku wapnia.

Oto główne równania reakcji:



Amoniak poddawany jest działaniu dwutlenku węgla pochodzącego z reakcji (1):



Zregenerowany chlorek amonu wchodzi z powrotem w cykl reakcji.

Magnezyt otrzymywany z tych surowców zawiera wszystkie zanieczyszczenia dolomitu jak krzemionkę, żelazo, glin, a często i mangan. Oprócz zanieczyszczeń znajdziemy w magnezycie nierozłożony węglan wapnia, który oczywiście nie reagował z chlorkiem amonu. Krzemionka i tlenki amfoteryczne mogą również uwięzić pewną ilość wapnia w czasie reakcji podczas prażenia. Wreszcie wyprażony wapień reaguje bardzo powoli z chlorkiem amonu i część jego znajduje się w magnezycie podolomitowym. Przy tym należy zaznaczyć, że w surowym dolomicie jest 2% zanieczyszczeń, a po odwapnieniu zawartość ta (żelaza, krzemionki, glinu) pięciokrotnie wzrasta.

TABELA V

SiO ₂	17,10%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	34,62 „
CaO	16,00 „
CO ₂	5,00 „
MgO	27,10 „

Dolomity posiadające dużą domieszkę zanieczyszczeń nie nadają się do odwapniania.

Innym minerałem, który stanowił przedmiot naszych badań, był marmur brusytowy, pochodzenia szkockiego o składzie CaCO₃, Mg(OH)₂.

Analiza tego minerału daje następujące wyniki:

TABELA VI

MgO	24,40%
CaO	35,11 „
CO ₂	29,27 „
Al ₂ O ₃	0,31 „
Fe ₂ O ₃	0,22 „
SiO ₂	1,14 „
H ₂ O	9,60 „

Po prażeniu skład tego minerału był analogiczny do składu prażonego dolomitu i w identyczny sposób reagował podczas procesu odwapniania. Metodą naszą udało się przygotować magnezyt zawierający tylko 2,50% CaO.

Przy tej sposobności chcielibyśmy poruszyć sprawę metody, używanej do oznaczania wapnia w magnezytach. Zdaniem naszym klasyczna metoda oznaczania wapnia w postaci szczawianu

nie nadaje się do magnezytów i w ogóle w wypadkach wielkiej dysproporcji w stosunku CaO : MgO.

W doświadczeniach zostało skonstatowane niekompletne strącanie wapnia, przy posługiwaniu się metodą szczawianową.

Opracowano więc metodę oznaczania wapnia w postaci siarczanu wapnia w obecności wielkiego nadmiaru magnezu.

Metoda ta jest następująca: 1 g zmielonej próbki magnezytu poddaje się w zlewce o pojemności 250 cm³ działaniu 10 cm³ 60% kwasu nadchlorowego + 5 cm³ wody destylowanej. Wyparowuje się nadmiar kwasu nadchlorowego, ochładza się, osad rozpuszcza w 20 cm³ wody, odsącza i przemywa. Objętość przesączu powinna wynosić około 50 cm³.

Należy go odparować do 9 cm³ wody, dodać 1 cm³ H₂SO₄ 9N (1 cm³ H₂SO₄ stężonego + 3 cm³ wody) i mieszając bezustannie dodać 90 cm³ metanolu 99%.

Po godzinie należy odsączyć wydzielony CaSO₄, przemyć 50 cm³ alkoholu metylowego, osuszyć i zważyć.

Można też rozpuścić CaSO₄ w kwasie solnym, strącić jako szczawian i miareczkować nadmanganianem potasowym.

Metoda ta daje doskonale wyniki i polecamy ją tym wszystkim, którzy zainteresowani są w precyzyjnym oznaczaniu zawartości wapnia występującego w małych ilościach w magnezytach czy też w innych solach magnezowych. Tą metodą można np. łatwo oznaczyć 0,01% CaO w siarczanie magnezu.

Opierając się na zasadzie, że rozpuszczalna sól magnezowa jest strącana przez wodorotlenek wapnia, można posługiwać się również kwasami do selekcyjnego rozpuszczania wapnia w dolomitach i otrzymać wodorotlenek magnezu.

Nie wchodzimy tutaj w ekonomiczną stronę procesu. W pewnych warunkach taki proces może się opłacać. Tak np. można w prażonym, gaszonym dolomicie rozpuścić wapno przy pomocy kwasu azotowego i otrzymać azotan wapnia oraz wodorotlenek magnezu. Zamiast kwasu azotowego może oczywiście być użyty jakiegokolwiek inny kwas dający rozpuszczalne w wodzie sole wapnia. Jak wynika z pobieżnego przeglądu metod odwapniania dolomitu istnieją

realne możliwości uzyskania na tej drodze sztucznego magnezytu.

Oczywiście tak samo, jak metoda uzyskania magnezytu z wody morskiej, tak i żadna z metod odwapniania nie potrafi w chwili obecnej konkurować z minerałami naturalnymi. Niemniej jednak wykazaliśmy, że w razie konieczności istnieją zupełnie realne możliwości techniczne przygotowania magnezytu z dolomitu.

Zdaniem moim Polska, jako kraj bogaty w złoża dolomitowe, powinna śledzić z uwagą postępy badań nad dolomitą i powinna wnieść swój własny dorobek do rozwiązania tego problemu.

Summary

Various methods of decalcification of dolomite are reviewed. Calcined dolomite on treatment with ammonium chloride yields magnesit containing only 2,5% of CaO.

Literatura

1. W. R. Jones, Minerals in Industry. Pelican Books. 1945.
2. Patent brytyjski 9.102.24, IX. 1841.
3. Axt i Syers, Patent brytyjski nr 556.670, 5.X.43.
4. Stump Patent St. Zj. 2.231.965, 18.II.1941.
5. Scheibler, Proces odzyskania magnezytu z wapniaków, zawierających magnez z dolomitu itd. Patent niem. 14.936.1. I. 1881.
6. Young, Proces of Producing Magnesium a. Calcium Carbonates. Patent amer. 734.030, 21. VII.1903.

Produkcja styrenu

Mgr. E. Treszczanowicz

Styren posiada duże znaczenie dla otrzymywania Bunu typu literowego względnie kauczuku GRS.

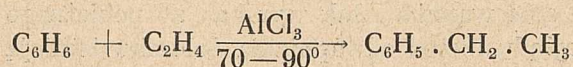
Produkty polimeryzacji samego styrenu — polistyreny pod nazwą trolitul i styroflex znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym, dzięki swym wyjątkowym zaletom, jak: wysokiej oporności elektrycznej, wytrzymałości na przebicie, odporności na wodę, niskiej stałej dielektrycznej. Prócz tego styren znajduje zastosowanie przy otrzymywaniu kopolimerów z winylokarbazolem i nitylem kwasu akrylowego (polimer EH) z estrem izobutylovym kwasu akrylowego (polimer B—do lakierów).

O rozwoju produkcji styrenu w niektórych krajach, świadczy m. in. fakt, że w 1945 r. dla otrzymania kauczuku GRS zużyto około 180.000 ton styrenu.¹⁾

Styren produkowany jest dotychczas głównie z etylobenzenu drogą katalitycznego odwodorniania metodą ciągłą. Potrzebny do tego etylobenzen otrzymywany jest drogą alkylowania benzenu etylenem.

I. Otrzymywanie etylobenzenu (w Niemczech).

Reakcja alkylowania benzenu przebiega w myśl równania ogólnego:



Benzen stosowany w tej reakcji winien być stosunkowo wysokiej czystości, gdyż obecność zanieczyszczeń jest przyczyną niepożądanych reakcji ubocznych lub utrudnia otrzymanie czystego etylobenzenu. Do takich zanieczyszczeń należą: woda, węglowodory nienasycone alifatyczne, homologi benzenu i związki siarkowe.

Benzen oczyszczany (mieszaninę 50% czystego benzenu i 50% benzenu 90%-go) poddawano rafinacji 70—80% kwasem siarkowym, przemyciu ługiem oraz destylacji w systemie, składającym się z 3 kolumn. Przedgon, odbierany z 1-ej kolumny (25 półkowej) w 96% składał się z siarczku węgla, resztę stanowił benzen i małe ilości wody. U góry drugiej kolumny (50 półkowej) odbierano czysty benzen, który kierowano do alkylowania. Tak oczyszczony benzen zawierał jednak najprawdopodobniej tiofen.

Z kuba drugiej kolumny odbierano toluen, ksylen i małe ilości wyższych węglowodorów, łączono z nimi mieszaninę benzenowo-toluenową, otrzymywaną z przeróbki etylobenzenu na styren i poddawano rozdzielaniu w kolumnie trzeciej (42 półkowej).

Etylen stosowany przy alkylowaniu benzenu nie może zawierać aldehydów, eterów, butylenu, acetyleny i CO w większych ilościach, gdyż następuje zesmolenie, na skutek czego początkowa wydajność produktów spada szybko.

Zużycie AlCl_3 również pozostaje w zależności od stopnia czystości etylenu, a mianowicie wzrasta znacznie w obecności wyżej wymienionych zanieczyszczeń²⁾.

W wypadku, np. stosowania etylenu otrzymywanego ze spirytusu, zużycie AlCl_3 jest około 2 razy większe, niż przy etylenie produkowanym z acetyleny.

Odpowiedni etylen wysokiej czystości (95 — 98% obj. etylenu, reszta C_2H_6 i N_2) otrzymywany jest przeważnie drogą uwodorniania acetyleny.

Acetylen produkowany był w Niemczech (w Hüls) przeważnie z karbidu. Pewne ilości otrzymywano również drogą rozkładu metanu względnie węglowodorów nasyconych w łuku elektrycznym, jak też (w Oppau) drogą rozkładu termicznego metanu w specjalnych palnikach.

Acetylen, stosowany w reakcji uwodorniania, otrzymywany z karbidu, oczyszcza się w wieżach (ebonitowanych) za pomocą kwasu siarkowego, podchlorynu sodowego (2 wieże) i ługu, wreszcie w dodatkowej wieży z węglem aktywnym dla usunięcia śladów nieznanych bliżej związków dezaktywujących katalizator do uwodorniania.

Oczyszczony acetylen miesza się z częścią gazu, który przeszedł już przez aparat do uwodorniania w ten sposób, by zawartość acetyleny w gazie, kierowanym do uwodorniania wynosiła około 2—3%. Uwodornianie prowadzi się pod ciśnieniem normalnym w temp. 250—300° nad katalizatorem, zawierającym 0,2 g Pd na 11 żelu krzemionkowego. Katalizator rozmieszczony jest na trzech półkach aparatu do uwodorniania. Dla utrzymania temperatury reakcji na odpowiednim poziomie ze względu na jej egzotermiczny charakter, pomiędzy półkami aparatu rozpyla się parę wodną.

Gaz odprowadzany, poreakcyjny, zawiera około 0,5% acetyleny. Świeżo przygotowany, zredukowany katalizator w pierwszym okresie swej „pracy” obok etylenu daje w przybliżeniu taką samą ilość etanu. Dopiero po 2—3 godz., gdy miejsca największej aktywności katalizatora zostaną zajęte (zatrute), pracuje on bardziej selektywnie tak, że zawartość etanu obniża się do 10% węglowodorów uwodornionych, a zwiększa się zawartość etylenu.

Z tą chwilą odbiera się gazy poreakcyjne, celem wydzielenia etylenu. Czas życia katalizatora wynosi ok. 3—6 miesięcy. Po tym okresie z katalizatora regeneruje się pallad.

Truciznami katalizatora są PH_3 , AsH_3 , H_2S i miedź. Stąd aparatura do uwodorniania acetyleny nie może być wykonana z miedzi.

Rozdzielanie etylenu od acetyleny w procesie otrzymywania jest dość kłopotliwe. Przeprowadza się je w specjalnej aparaturze systemu Lindego. Etylen wykrapla się przy pomocy wstępnej chłodnicy amoniakalnej, stosując pod ciśnieniem 30 atm. kolejne sprężanie i rozprężanie.

1. Alkylowanie benzenu

Proces ten prowadzi się metodą ciągłą w fazie ciekłej pod ciśnieniem atmosferycznym, w obecności bezwodnego AlCl_3 , w odpowiednim reaktorze żelaznym, emaliowanym o wys. 12 m, $\varnothing$ 1,4 m (rys. 1).

Reaktor dawniej wypełniany był pierścieniami Raschiga, ostatnio jednak nie stosowano wypełniania, ponieważ stwierdzono w tym ostatnim przypadku sprawniejsze funkcjonowanie aparatu, dzięki czemu uzyskiwano zwiększenie produkcji. Bezwodny AlCl_3 oraz część benzenu (200 l/godz.) doprowadzana jest górą. Główną ilość benzenu (800 l/godz.) doprowadza się dołem, którydy również kierowany jest podgrzany do 96—98° etylen (w ilości 100 kg/godz.).

Stosunek etylenu do benzenu utrzymywany jest w ten sposób, że 40% benzenu pozostaje niezalkylowane.

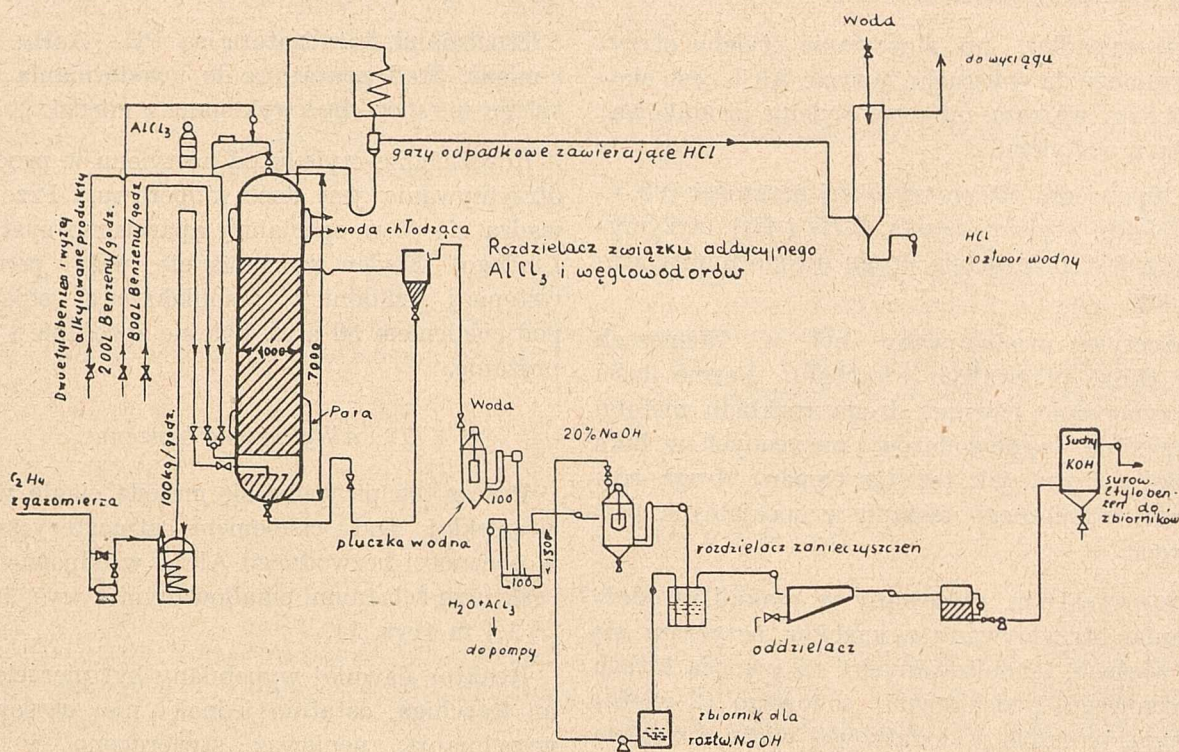
Górna część reaktora chłodzona jest wodą, a produkty reakcji odprowadzane górą przy 100—102°.

Składają się one z 35 — 40% etylobenzenu, 15—20% dwuetylobenzenu i 2—3% wieloetylobenzenów i produktów kondensacji. Resztę stanowi benzen.

Pomocniczy skraplacz oddziela chlorowodór i resztę nieprzereagowanego etylenu od produktów reakcji, które po skropleniu zawracane są do reaktora. Odprowadzany z reaktora produkt reakcji kierowany jest do separatora, gdzie oddziela się katalizator, celem zawrócenia go z powrotem do reaktora.

Rys. 1.

Instalacja do alkylowania benzenu



Produkt reakcji poddaje się przemyciu wodą, roztworem $NaOH$, wreszcie suszy nad stałym KOH , po czym skierowuje do destylacji.

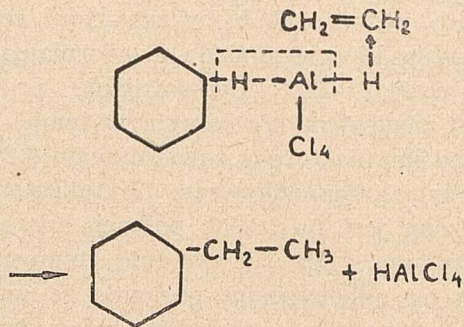
Katalizatorem w procesie alkylowania jest związek złożony $AlCl_3$ z HCl ($HAICl_4$), analogiczny do znanych produktów przyłączenia typu $AlCl_3 \cdot NaCl$. W tym stanie część cząsteczki ($AlCl_4$) posiadająca stabilizowaną symetrię sferyczną, ułatwia osłabienie wiązania $H-Cl$. Wodór cząsteczki katalizatora zorientowany jest w stosunku do powierzchni katalitycznej w ten sposób, że przy katalizie wchodzi w strefę wiązań atomów etylenu (patrz niżej podane równanie).

Grupa ($AlCl_4$) istniejąca w tym momencie samodzielnie, wykazuje tendencję przyłączenia atomu wodoru, znajdującego się przy atomie węgla benzenu.

Badano zagadnienie przenoszenia wodoru przy zastosowaniu chloru radioaktywnego w charakterze indykatora przy reakcji Friedel-Craftsa.

Jak wiadomo, procesy alkylowania związane są z przenoszeniem wodoru. Schemat mecha-

nizmu przenoszenia wodoru przedstawiałby się następująco:



Ostatnie badania nad katalizatorem $AlCl_3$ w zastosowaniu do reakcji alkylowania, polimeryzacji itp. stwierdziły, że obecność małej ilości HCl w tych reakcjach jest konieczna. W nieobecności HCl reakcja alkylowania nie zachodzi.

Obecność odpowiedniej ilości HCl jest zapewniona przez doprowadzenie bardzo małych ilości wilgoci do przewodów etylenowych (nawilżanie etylenu w przewodach). Prawidłowy przebieg alkylowania ma miejsce, gdy w gazach odlotowych znajduje się około 6% HCl .

Związek kompleksowy (katalizator) jest ciekły i zawieszony w cieczy w postaci suspensji.

Bezwodny AlCl_3 , stosowany w reakcji alkylowania winien być czysty i nie powinien zawierać Fe i Ti^{4+} .

Zanieczyszczenia te mają wpływać na wzrost zawartości wieloetylobenzenów w produktach alkylowania.

2. Destylacja surowego etylobenzenu

Destylacja prowadzona jest metodą ciągłą. Etylobenzen wprowadzany jest do środkowej części kolumny (50-cio półk.). U góry kolumny odchodzi benzen. (rys. 2).

Mieszanie etylobenzenu z dna pierwszej kolumny kieruje się do środkowej części kolumny drugiej (50 półk.), w której prowadzi się destylację w atmosferze azotu ze względu na wrażliwość etylobenzenu na utlenianie.

W czasie destylacji etylobenzen oddziela się od wyżej alkylowanych produktów, które z dna drugiej kolumny wprowadzane są do środkowej części kolumny trzeciej (38 półk.), pracującej pod próżnią 10 mm Hg; stąd górą oddziela się dwuetylobenzen. Wyżej alkylowane

związki z dna kolumny drugiej są dalej oczyszczane drogą destylacji.

Stosowane one były w czasie minionej wojny w lotnictwie (np. Kybol) jako paliwo wysokooktanowe.

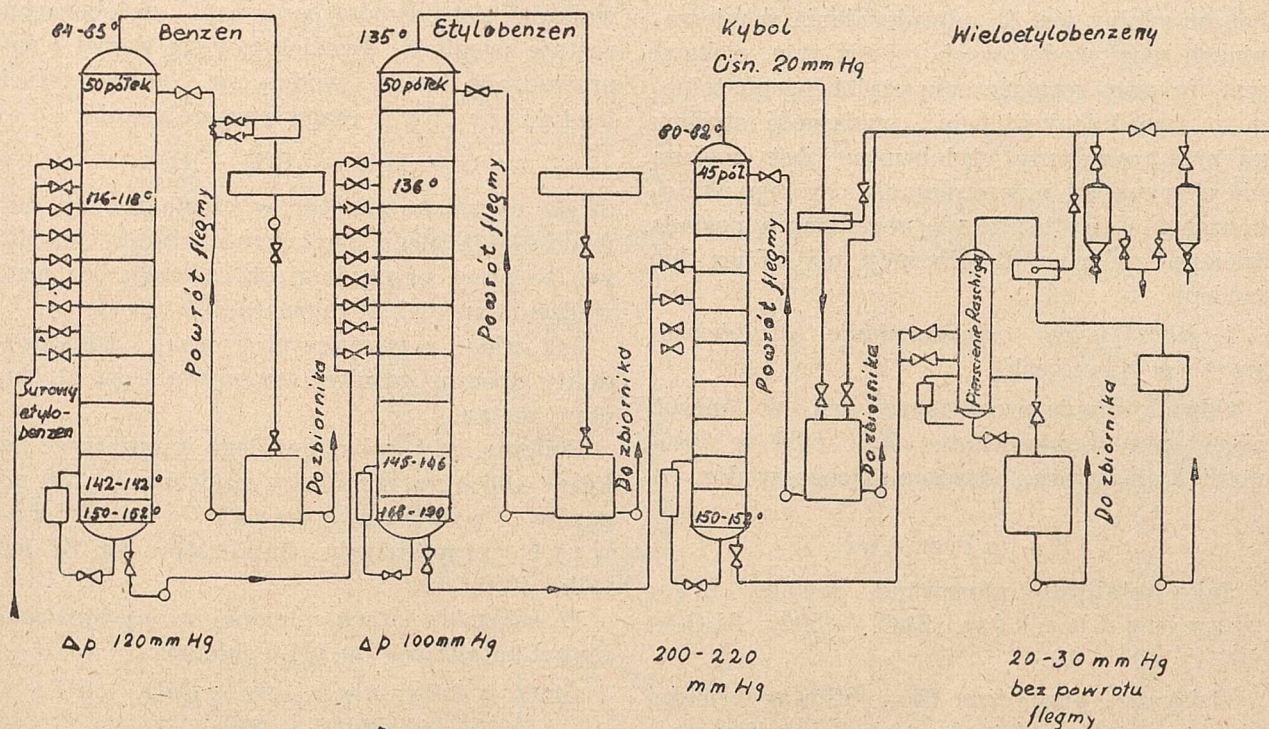
Część wieloalkylobenzenów miesza się z benzenem i doprowadza do reaktora, gdzie prowadzona jest reakcja alkylowania benzenu, dzięki czemu hamowane jest tworzenie się większych ilości wyżej alkylowanych węglowodorów względnie wieloalkylobenzeny pod wpływem chlorku glinu przechodzą z powrotem w jednoetylobenzen.

Wydajność czystego etylobenzenu wynosi 90 — 94 %.

Zdolność wytwórcza aparatu wynosi około 500 t miesięcznie.

Czystość etylobenzenu

Konieczność stosowania etylobenzenu o wysokiej czystości, a przede wszystkim wolnego od dwuetylobenzenów, do odwodorniania i trzymania styrenu uzasadniono powstawaniem podczas odwodorniania dwuwinylobenzenów. Związki te są powodem zakłóceń w dalszym procesie destylacji styrenu oraz polimeryzacji, gdyż tworzą wiązania poprzeczne, dając strukturę trójwymiarową.



Destylacja etylo-benzenu.

Rys. 2.

Doświadczenia wykazały, że zanieczyszczenie styrenu dwuetylobenzenem już w ilości 0,04% jest niedopuszczalne. Dla rozstrzygania sporów przy odbiorze etylobenzenu z powodu obecności dwuetylobenzenu, została przyjęta w St. Zjedn. metoda ebulliometryczna ⁵⁾).

Zawartość p-dwuetylobenzenu w styrenie „czystym“, np. produkcji fabryki w Schkopau wynosiła przeciętnie około 0,001%.

II. Odwodornianie etylobenzenu

Proces ten może być przeprowadzony drogą działania termicznego lub katalitycznego.

Jak wykazały badania ⁶⁾ i ⁷⁾ przy pirolitycznym odwodornianiu szybkość reakcji jest mniejsza, niż przy odwodornianiu katalitycznym. W warunkach optymalnych w temp. 700 — 750° przy jednorazowym przepuszczeniu otrzymuje się produkt o zawartości około 20% styrenu, przy wydajności styrenu zaledwie 55—60%. Obecność pary wodnej zmniejsza tworzenie się toluenu w reakcji ubocznej. Podniesienie temperatury do 800° lub zwiększenie czasu zetknięcia, powoduje zwiększenie tworzenia się związków o wyższej temperaturze wrzenia.

Zachowanie się homologów benzenu, w szczególności zaś toluenu i ksylenów w procesie odwodorniania badał A. A. Bałandin i M. C. Marukian ⁸⁾. Okazało się mianowicie, że etylobenzen zdolny jest do odwodorniania w mieszaninach węglowodorowych. Przy tym ciekawe jest, że przy rozcieńczeniu etylobenzenu toluenem względnie ksylenem, wydajność styrenu na przeprowadzony etylobenzen jest wyższa niż w wypadku przepuszczania czystego etylobenzenu, a to dlatego, że etylobenzen posiada większy współczynnik adsorpcji niż toluen lub ksylen.

1. *Katalityczne odwodornianie etylobenzenu* ⁴⁾ (w Niemczech).

Odwodornianie prowadzone jest w sposób ciągły przy temperaturze około 600° w obecności katalizatora, odszczepiającego wodór.

Katalizator

Jako katalizator stosowano dawniej mieszaninę tlenków: ZnO — 50%, Al₂O₃ — 40%, CaO — 10%.

Osiągano przy tym 75 — 85% wydajności styrenu w zależności od „wieku“ katalizatora.

Badania wykazały, że wydajność styrenu wzrasta, gdy zmniejszyć zawartość tlenu glinu

w katalizatorze, a powiększyć zawartość tlenu cynku.

Dodatek chromianu potasu wpływa korzystnie na aktywność i zwiększenie czasu „życia“ katalizatora prawie dwukrotnie.

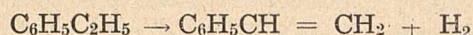
W obecności katalizatora Lu 82, sporządzonego przez zwykłe mechaniczne zmieszanie gotowych składników:

ZnO — 85-86%; Al₂O₃ — 3-4%; CaO — 5%;
K₂CrO₄ — 3%; K₂SO₄ — 3%

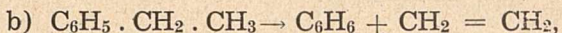
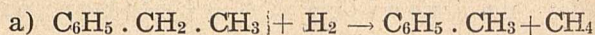
osiągana jest wydajność styrenu — 88-93%.

Katalizator ostatni posiada tę zaletę, że „pracuje“ przy niższej temperaturze, dzięki czemu otrzymuje się mniej produktów ubocznych.

Odwodornianie etylobenzenu przebiega według następującego równania:



W dużo mniejszym stopniu przebiegają również następujące reakcje:

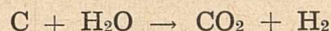


c) powstawanie stilbenów i innych wielko-cząsteczkowych węglowodorów (smółka):



d) powstawanie znacznej ilości CO₂ (około 12% ilości gazów poreakcyjnych).

Przy wyższych temperaturach, w jakich prowadzone jest odwodornianie część etylobenzenu zostaje zwęglona. Wydzielający się węgiel z doprowadzaną parą wodną w obecności katalizatora reaguje wg równania:



dzięki czemu katalizator w czasie reakcji odwodorniania ulega ciągłej regeneracji. Umożliwia to pracę przez długi okres czasu bez prowadzenia specjalnej regeneracji.

Jak widać z powyższych równań jako produkty uboczne gazowe otrzymywane są etylen, etan, metan.

Podczas, gdy wobec dawnego katalizatora na każde 100 kg styrenu otrzymywano 70—80 m³ gazów poreakcyjnych odpadowych, przy użyciu katalizatora Lu 82 już tylko 40 m³.

W ostatnich latach minionej wojny stosowany był katalizator Lu 144 o składzie

ZnO — 82%; Al₂O₃ — 8%, CaO — 5%;
MgO — 5%

Do katalizatora prócz tego dodawano 3% chromianu potasu i 3% siarczanu potasu.

Katalizator świeżo załadowany do reaktora pracował przy 560—570°, z wydajnością 93%, po 1½ roku podnoszono temperaturę do 600—610°, dzięki czemu katalizator pracował jeszcze pewien czas z wydajnością 88%.

Jak widać z przytoczonych danych procesy rekrystalizacji katalizatora tego mają przebieg bardzo powolny.

2. Aparaturę stosowaną do odwodorniania przedstawiono na rys. 3.

Główną jej częścią jest reaktor o wysokości 4 m i o średnicy 2 m, posiadający 26 rur (3,3 m długości i 22 cm średnicy) wypełnionych katalizatorem.

Rury reaktora sporządzone są ze stali V2A (18% Cr, 8% Ni), a wyłożone od wewnątrz wkładką o grubości 1 mm ze stopu, składającego się z 98% Cu i 2% Mn.

Wkładka ta zabezpiecza etylobenzen przed niepożądanym rozkładem przy zetknięciu bezpośrednim ze stalą.

Należy zwrócić uwagę przede wszystkim na ciekawy typ reaktora. Ze względu na wysoką

temperaturę reakcji (ok. 600°) i endotermiczny charakter reakcji, ogrzewanie rur prowadzone jest za pomocą cyrkulujących (z pomocą dmuchawy) gazów spalinowych, wytwarzanych w dwu komorach przez spalanie w palnikach gazu (głównie wodoru), otrzymywanego w reakcji odwodorniania.

Nadmiar gazów spalinowych odprowadzany jest w sposób ciągły na zewnątrz obiegu cyrkulacyjnego w powietrze.

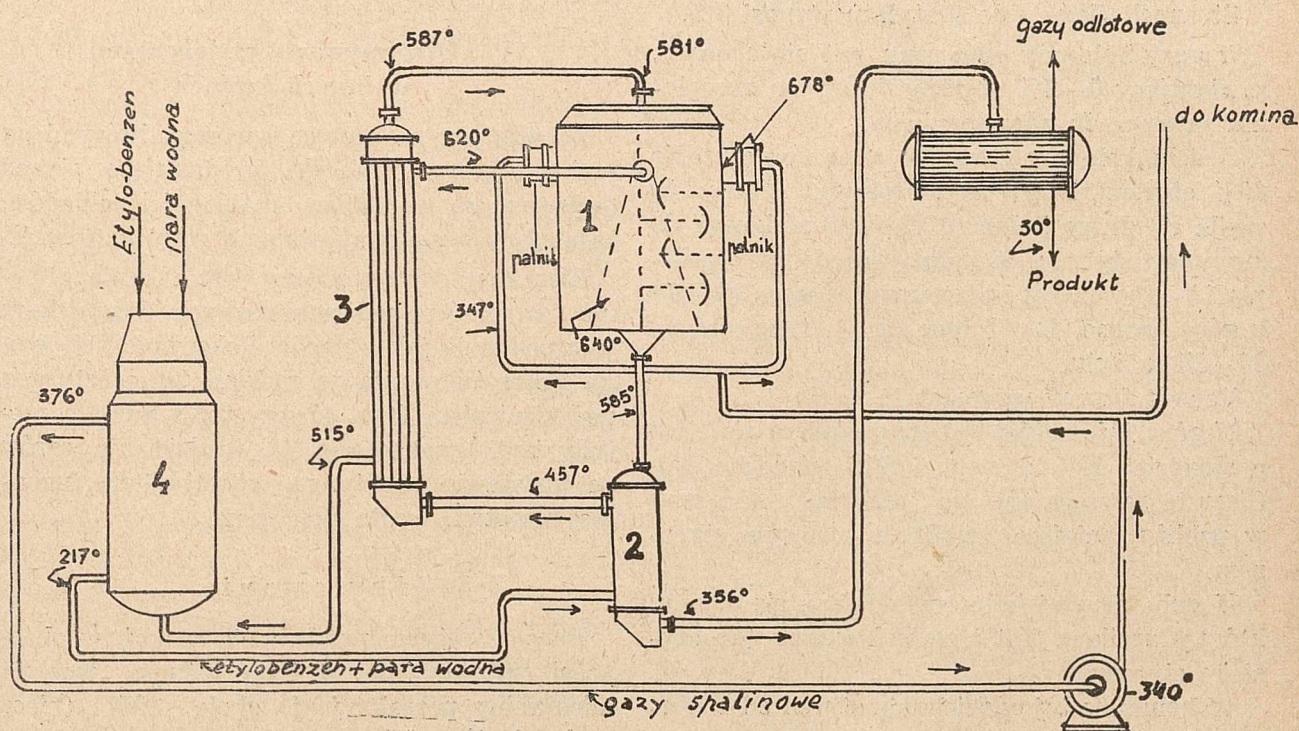
Jak wynika z literatury różnice temperatur u góry i w dolnej części rur katalitycznych są stosunkowo nie duże (patrz rys. 3).

Przebieg procesu. Etylobenzen świeży oraz zawracany z destylacji kondensatu, pochodzącego już z odwodorniania i po oddestylowaniu styrenu, miesza się z parą wodną w stosunku wagowym 1,25 : 1 do 1,5 : 1.

Mieszanina ta przechodzi (patrz rys. 3) przez odparowalnik (4) i 2 wymienniki ciepła (2 i 3). Kolejno temperatura mieszaniny podnosi się do około 217°, 460° i 587°. Mieszanina ta wchodzi wreszcie od góry do reaktora (1) ogrzanego do temperatury 595°. Gazy i pary poreakcyjne ulegają schłodzeniu w wymienniku

Rys. 3.

Schemat instalacji do odwodorniania etylo-benzenu do styrenu.



z 595° do 360°, zanim wchodzi do chłodnicy wstępnej spełniającej również rolę kondensatora. Kondensat powstający ulega uwarstwieniu z powodu znacznej zawartości wody. Warstwa węglowodorowa, zawierająca około 40% styrenu oraz około 58% etylobenzenu nieprzereagowanego, kierowana jest do destylacji celem wydzielenia styrenu. Etylobenzen zawarty w kondensacie, wydzielony przez destylację, zawraca do odwodornienia. — Pewne ilości kondensatu są odprowadzane wprost do polimeryzacji styrenu w etylobenzenu. Polimer ten stosowany jest do lakierów.

III. Destylacja styrenu (w Niemczech)

Dla oddzielenia styrenu od produktów ubocznych drogą destylacji, nawet przy zastosowaniu próżni 6—10 mm Hg temperatura kuba kolumny musiałaby wynosić 110°. Temperatura ta jest za wysoka, by styren mógł destylować bez samorzutnego polimeryzowania.

Dlatego pracę kolumny destylacyjnej rozkłada się na dwie kolumny. Surowy styren, zawierający około 40% styrenu i 1,5—2% benzenu z toluenem doprowadza się do środkowej części 45-cio półkowej kolumny (wstępnej). Oddestylowanie niżej wrzących składników prowadzi się przy próżni u góry kolumny 25—30 mm Hg, a u dołu kolumny 175—180 mm, przy czym temperatura u góry wynosi 40—45°, a w kubie 95—105°.

Stosunek flegmy do destylatu wynosi 3:5.

U góry kolumny odbierany jest etylobenzen, zawierający 0—2% styrenu, który po skropleniu zawraca do odwodornienia.

Z dołu kolumny odchodzi ciecz o składzie 80% styrenu, i 20% etylobenzenu. Cieczą tą zasila się drugą kolumnę (24—28 półkową) do surowego styrenu. Kolumna pracuje pod próżnią 15—20 mm Hg i przy temperaturze 35—40° u góry, wobec 70—75 mm Hg i temperatury 80—85° u dołu.

Powrót flegmy wynosi 8:1.

U góry tej drugiej kolumny odbiera się ciecz o składzie: 40% styrenu i 60% etylobenzenu. Ciecz tę zawraca się do pierwszej kolumny w pobliżu miejsca zasilania surowym styrenem.

U dołu drugiej kolumny odbiera się styren, którym zasilana jest trzecia kolumna (do czystego styrenu).

W kolumnie tej oddziela się styren od stilbenu i dwufenyloetanu.

Kolumna posiadająca 20 półek, wypełniona jest pierścieniami Raschiga.

U góry kolumny temperatura wynosi 35°, a próżnia 10 mm Hg, wobec 80—85° i 45—55 mm Hg u dołu.

Styren 95% odbiera się u góry kolumny trzeciej. Stosując dodatek 0,01% hydrochinonu, jako inhibitora, utrzymując odpowiednio niskie temperatury i nieduży poziom cieczy na półkach kolumn (ze względu na mniejszą stratę próżni), wreszcie prowadząc destylację w cynowych kolumnach (żelaznych) uniika się tworzenia polimeru podczas destylacji.

Mimo to w okresie 2-miesięcznym konieczne jest przemywanie i czyszczenie kolumn. W tym celu półki kolumny posiadają konstrukcję, umożliwiającą przeprowadzenie oczyszczania.

W wypadku magazynowania, styren jest dodatkowo stabilizowany hydrochinonem w ilości 10 g na tonę.

Pozostałość z kolumny do czystego styrenu, zawierającą 50% styrenu i 50% mieszaniny stilbenu i związków dwufenylowych⁴⁾, rozdestylowuje się w dodatkowej (4-ej) kolumnie. Odzyskuje się przy tym styren oraz odprowadza pozostałość, którą po rozcieńczeniu pozostałością z kolumn etylobenzenowych przerabia się na gumę elastyczną.

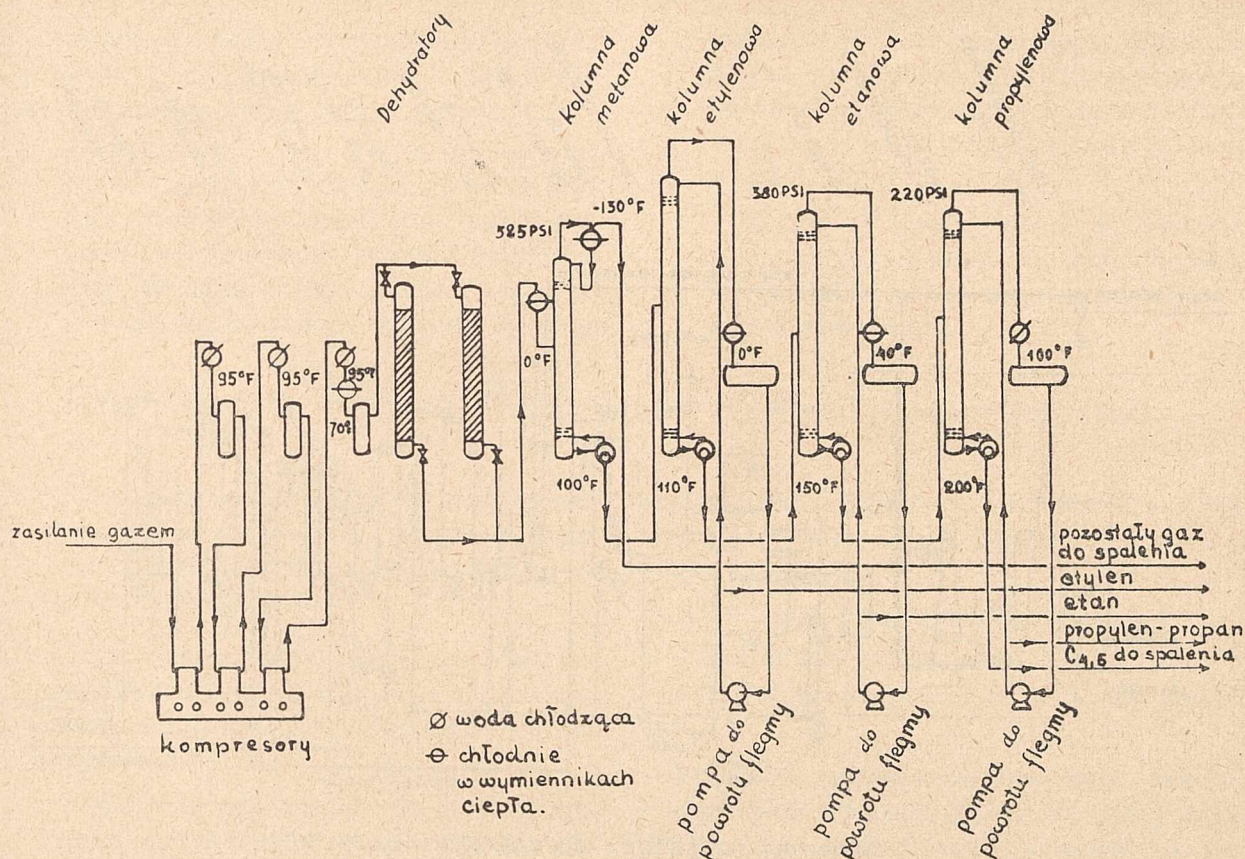
IV. Otrzymywanie etylobenzenu w innych krajach

Ze względu na główne surowce, którymi są etylen i benzen, fabryki produkujące styren budowane są w pobliżu rafinerii i zakładów, zajmujących się krakowaniem ropy naftowej.

Etylen, otrzymywany jest obecnie głównie z gazów pokrackingowych. Wydzielany jest podobnie jak z gazów koksowniczych drogą rozdestylowania w niskich temperaturach pod ciśnieniem (rys. 4), czy też z pomocą metody tzw. hypersorpcji, tj. rozdzielania gazów na podstawie selektywnej adsorpcji na ruchomej warstwie węgla aktywnego⁹⁾.

Alkylowanie.

Benzen i etylen poddaje się reakcji w obecności chlorku glinu w temperaturze wrzenia mieszaniny poreakcyjnej około 105° (nieco wyższej niż w Niemczech).



Schemat instalacji do produkcji etylenu.

Rys. 4.

Reakcję prowadzi się w ten sposób¹⁰⁾, by obecna była pewna ilość chlorowodoru, który spełnia rolę promotora reakcji katalizowanej przez chlorek glinu.

Wydażność etylobenzenu w stosunku do benzenu i etylenu waha się w granicach 95—97% wydajności teoretycznej.

W aparaturze do alkiłowania nie stosuje się specjalnych stopów odpornych na korozję, gdyż jakoby ściśle przestrzega się utrzymania środowiska bezwodnego. Aparatura wykonana jest ze stali miękkiej.

Przy otrzymywaniu etylobenzenu drogą alkiłowania benzenu, stosuje się duży nadmiar tego ostatniego w stosunku do etylenu dla zmniejszenia wydajności polietylobenzenów. Nieprzereagowany benzen po oddzieleniu od etylobenzenu łączy się ze świeżym benzenem, po czym zwracany jest do reakcji.

Wskutek tego, jak wynika z ostatnich badań przy produkcji obserwuje się stałe obniżanie się czystości cyrkulującego benzenu.

Temperatury wrzenia i krzepnięcia tego benzenu różnią się od danych dla czystego benze-

nu wyjściowego. Autorzy tłumaczą to stopniową akumulacją węglowodorów nasyconych o charakterze niebenzenowym, które zawarte są w benzenie czystym pochodzenia koksowniczego.

V. Odwodornianie etylobenzenu w innych krajach

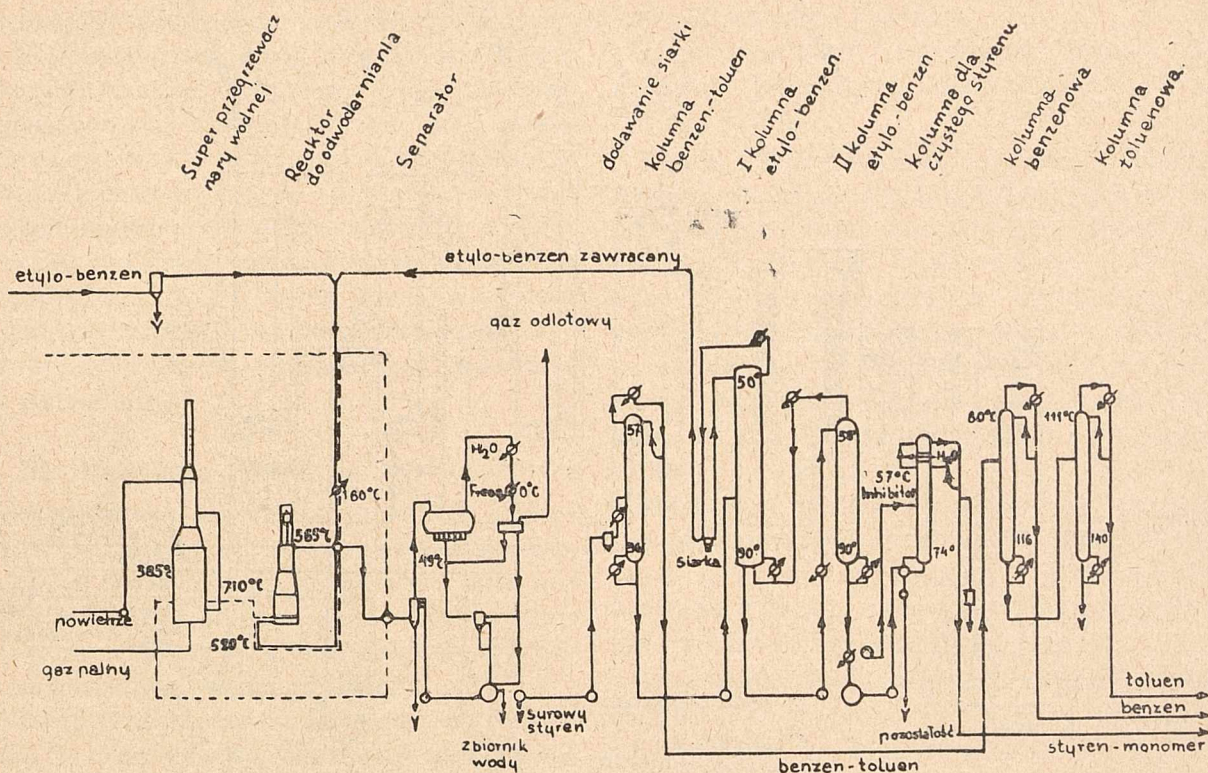
Rys. 5 przedstawia schemat aparatury do odwodorniania etylobenzenu.

Etylobenzen w postaci pary kierowany jest poprzez wymiennik ciepła w przeciwnym kierunku do par produktów reakcji odwodorniania i z kolei zostaje doprowadzony do reaktora od dołu (u podstawy).

Równocześnie poprzez wymiennik i „super” przegrzewacz ogniowy wprowadza się przegrzaną do 710° parę wodną.

Doprowadzanie przegrzanej pary wodnej ma na celu:

1. redukcję ciśnienia cząsteczkowego wodoru;



Schemat instalacji do odwodorniania
i oczyszczania styrenu.

Rys. 5.

2. dostarczanie ciepła potrzebnego do endo-termicznej reakcji odwodornienia.

Jak wynika z rysunku reaktor stosowany w tym procesie „pracuje” adiabatycznie.

Reakcja odwodorniania prowadzona jest w temperaturze 625°, przy czasie zetknięcia par etylobenzenu z katalizatorem około $\frac{1}{2}$ sek. Konwersja w czasie jednorazowego przepuszczenia wynosi około 35%, ale może ulegać wahaniom ze zmianą temperatury katalizatora. Po wyjściu z reaktora i wymiennika ciepła pary produktu reakcji ulegają skropleniu, dając kondensat złożony z dwóch warstw: olejowej i wodnej.

Separator działający w sposób ciągły rozdziela strumień kondensatu. Warstwa olejowa kierowana zostaje do systemu kolumn destylacyjnych dla oddzielenia etylobenzenu i benzenu od styrenu.

Nie ulegające skropleniu gazy z głównych kondensatorów są schładzane w specjalnym systemie do odzyskiwania resztek styrenu. Wy-

kroplone węglowodory dodawane są do surowego styrenu. Produkt uboczny reakcji — wódor stosowany jest jako gaz palny w palenisku super-przegrzewacza.

VI. Destylacja styrenu w innych krajach

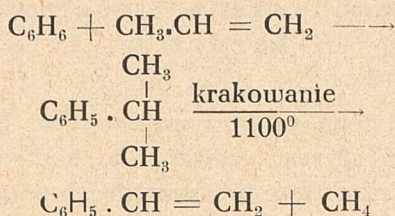
Wydzielanie styrenu z górnej warstwy produktów odwodorniania (kondensatu) przeprowadza się drogą destylacji próżniowej w szeregu kolumn, pracujących w sposób ciągły.

Ogólny schemat destylacji i rozkład temperatur w kolumnach jak widać na podstawie rys. 5 jest ten sam co w Niemczech.

Jak wynika z rys. 5 przed doprowadzeniem styrenu, zawierającego etylobenzen na kolumnę pierwszą, dodaje się siarkę, prawdopodobnie jako inhibitor. (W tekście objaśniającym rysunek brak, niestety, wyjaśnień na temat dodawanej siarki).

Przed doprowadzeniem styrenu 98%-go do 3-ej kolumny (styrenowej) jako inhibitor dodawany jest — hydrochinon.

manego produktu w 1100° celem otrzymania styrenu:



Metoda powyższa posiada dużą przyszłość.

VIII. Nowe metody otrzymywania etylobenzenu

Nowe metody polegają na alkylowaniu benzenu wprost alkoholem etylowym pod ciśnieniem w obecności katalizatorów kwaśnych jak H_3PO_4 .

W tym samym celu zastrzeżono katalizator przygotowany przez kalcynowanie mieszaniny kwasu fosforowego (orto lub pirofosforowego) wraz z ziemią okrzemkową.

Alkylowanie prowadzi się przy 260—400° pod ciśnieniem 12—70 atm. Na podkreślenie zasługuje szczególny fakt, że przy tej metodzie jakoby nie powstaje dwuetylobenzen, który natomiast zawsze się tworzy w reakcji Friedel-Craftsa.

Wreszcie należy zauważyć, że prowadzone były próby¹²⁾ otrzymywania etylobenzenu drogą uwodorniania naftalenu do tetraliny i poddawania tej ostatniej destruktywnemu uwodornianiu pod wysokim ciśnieniem bez katalizatora.

IX. Nowe katalizatory stosowane przy odwodornianiu etylobenzenu

Dla przeprowadzenia reakcji odwodorniania proponowane są różne zespoły tlenków.

Cykl pracy niektórych kontaktów jest nieduży i wynosi np. około 30 minut¹³⁾ tak, że wymagają one częstej regeneracji i pracują metodą analogiczną do metody Houdry, stosowanej przy krakowaniu katalitycznym.

Jeden z patentów poleca do odwodorniania etylobenzenu stosowanie tlenku wanadu²⁶⁾, przy tym dodatek MgO , związków metali alkalicznych i glinki chińskiej ma zmniejszyć powstawanie węgla na katalizatorze¹⁴⁾.

Opatentowano kombinację tlenku cyrkonu, jako właściwego katalizatora odwodorniającego,

tlenku Fe_2O_3 jako stabilizatora, a K_2O jako promotora¹⁵⁾.

W tym samym celu opatentowano użycie Fe_2O_3 z dodatkiem K_2CO_3 . W obecności tego katalizatora ma miejsce tylko w małym stopniu wydzielanie się węgla, co umożliwia prowadzenie procesu w sposób ciągły¹⁶⁾.

Wg innego patentu³⁰⁾ tlenek chromu naniesiony na podłoże tego rodzaju jak γ -tlenek glinu z dodatkiem Na, K, Rb, i Cs również może być użyty do odwodorniania.

Inni zalecają stosowanie tlenku żelaza w ilości 50–99,5%, K_2O , Na_2O względnie CaO w ilości 0,5–10% jako promotorów, CuO , Al_2O_3 , ZnO , MgO , ZrO_2 lub SiO_2 w ilości 1–50% jako stabilizatorów. Katalizatory przygotowuje się przeważnie z mieszaniny azotanów przez strącenie za pomocą NH_4OH .

Przygotowywanie katalizatora, zawierającego tlenki Cr, Mo, W lub V przez zmieszanie z niewysuszonym $\text{Al}(\text{OH})_3$ stanowi przedmiot specjalnego zastrzeżenia patentowego.³²⁾

X. Nowe metody wydzielania styrenu z surowego produktu odwodorniania

Kwestia wydzielania styrenu z surowego produktu jest w dalszym ciągu zagadnieniem nastrożającym pewne trudności techniczne i wydaje się wymagającą nowego opracowania.

Należy zanotować ukazanie się ostatnio kilku patentów w tej dziedzinie.

Proponowany jest np. dodatek selektywnego czynnika azeotropującego¹⁷⁾, który tworzyłby azeotrop z etylobenzenem, a nie dawał azeotropu ze styrenem.

W tym celu podobno mogą być zastosowane 1-nitropropan, propionian izobutyli i $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Z wymienionych najlepsze własności posiada pierwszy związek.

Poleca się oddzielanie styrenu od etylobenzenu również z pomocą metody azeotropowej. Jako czynnik azeotropujący proponuje się $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$.

Proponuje się także oczyszczanie styrenu od ksylenów w 4-stopniowej metodzie, polegającej na:

- 1) frakcjonowanej destylacji dla otrzymania frakcji bogatszej w styren (40–80%

styrenu), niż odpowiada to eutektykowi styrenu z drugim składnikiem frakcji.

- 2) krystalizacji styrenu (90% styrenu),
- 3) oddzieleniu fazy ciekłej od stałej,
- 4) stężeniu styrenu do 95%-go lub wyżej drogą destylacji.

XI. Porównanie własności styrenu i α -metylostyrenu

Należy wspomnieć, że prace radzieckie Bałandina¹⁸⁾ i innych wykazały, że α -metylostyren, otrzymywany przez odwodornienie katalityczne izopropylobenzenu (kumenu) posiada wiele zalet w porównaniu ze styrenem.

Tu należą:

1. Przy katalitycznym odwodornianiu izopropylobenzenu zawartość α -metylostyrenu w kondensacie jest większa, niż styrenu z etylobenzenu.
2. Wydzielenie α -metylostyrenu z produktu reakcji (kondensatu) jest łatwiejsze (różnica temperatur 12° wobec 8° w wypadku styrenu).
3. α -metylostyren jest bardzo trwały w porównaniu ze styrenem wykazującym samorzutną polimeryzację i dużo łatwiej jest kierować jego polimeryzacją.
4. Polimeryzacja α -metylostyrenu zachodzi wobec nadtlenu benzoilu, FeCl_3 i SnCl_4 .
5. Przy polimeryzacji α -metylostyrenu z dwuwinyłem w emulsji w temperaturze zwykłej otrzymuje się produkty, wykazujące jako syntetyczny kauczuk wiele zalet w stosunku do produktu polimeryzacji styrenu z dwuwinyłem.

Szczególne własności i niski koszt α -metylostyrenu produkowanego¹⁹⁾ obecnie powodują coraz szersze zastosowanie tego nowego monomeru przy kopolimeryzacji i otrzymywaniu tzw. styrenizowanych olejów schnących, klejów itp.

Bardzo ważną jest ta okoliczność, że otrzymywanie α -metylostyrenu można połączyć z produkcją bardzo poszukiwanego wysoko-oktanowego dodatku do benzyn lotniczych, jakim jest izopropylobenzen (kumen) stosowany w czasie minionej wojny.

Należy również zauważyć, że przy projektowaniu nowych fabryk styrenu w Niemczech poważnie brano pod uwagę możliwość zastąpienia styrenu izoprenem przy produkcji kauczuku syntetycznego.

Dlatego też zalecano dużą ostrożność przy planowaniu rozwoju produkcji istniejących fabryk i skali produkcyjnej nowych.

Summary

The latest bibliography, concerning the production methods of styrene in Germany and in other countries is surveyed. The possibilities of the replacement of styrene by methyl styrene in the production of synthetic rubber, styrenic oils etc. are presented.

Literatura

1. Chem. a. Eng. News, December 8, 3635 (1947);
2. B. I. O. S. Final Rep. Nr. 750, Item Nr. 22;
3. Clasebrook, Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1944 (1938), Heldman, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2275 (1943); 66, 1786 (1944); Mołdowski, Kobylskaja, Lifszyc, Żurn. Obszcz. Chim. 5, 781 (1935); Mołdowski, Bezdziel, Żurn. Obszcz. Chim. 16, 1633 (1946); G. D. Lubarskij, Usp. Chim. 4, 422 (1947) monograficzne ujęcie;
4. C. I. O. S. Item Nr. 22, File Nr. XXII, 21;
" " " 22, " " XXII, 22;
" " " 22, " " XXVIII, 13;
" 1069 Techn. Rep. On The Manufacture of Thermoplastics in Plants of the I. G. Farbenindustrie, A. G.;
5. W. Świątosławski, Przem. Chem. 5, 149 (1947);
6. G. A. Webb i B. B. Corson, Ind. a. Eng. Chem.: 89, 1153 (1947);
7. Pat. franc. 574083 (1923);
8. A. A. Bałandin i C. M. Marukian, Ž. Prikl. Chim. 12, 1277 (1946);
9. Chem. Eng. Progress 4, 152 (1947).
10. A. A. Wanszeit i W. M. Zeizer, Z. Prikl. Chim., 5, 512 (1948);
11. M. Inhihera i Ryohei Oda J. Soc. Chem. Japan 46, 1268-70 (1943); Chem. Abstr. 17, 6333 (1948);
12. M. S. Nemcow. Usp. Chim. 2, 1617 (1938); Obriadczykow, Technologja nefti, II cz., 231 (1947);
13. Motivy I. M., Zetterholm E. E. Hervet C., Trans. Amer. Inst. Chem. Engers, 41, 519 (1945);
14. Pat. ang. 572251 (1947);
15. Pat. ang. 567298 (1945) (Universal Oil Products Co);
16. L. Berg, J. M. Harrison, C. W. Montgomery Ind. Eng. Chem. 38, 1149 (1946) (Montana State Coll. Bozeman);
17. Pat. amer. 2411106 (1946) (Socony Vacuum Oil Co. Inc);
18. A. A. Bałandin i G. M. Morukian, Ž. Prikl. Chim. 2, 206 (1946);
19. Chem. a. Eng. News 3763 (1948);

Destylacja molekularna

Inż. Z. Matuszewski

1. Zasady destylacji molekularnej

Jednym z ważnych a do niedawna nierozwiązanych zagadnień technologii organicznej była destylacja związków o niskiej prężności par, ulegających łatwo rozkładowi. Destylacja próżniowa stosowana powszechnie do rozdzielania związków małowcząsteczkowych w danym wypadku zawodziła; związki te w temperaturach wrzenia ulegały mniejszemu lub większemu rozkładowi, destylat ulegał zanieczyszczeniu produktami rozkładu, względnie gdy chodziło o wydzielenie substancji stanowiących tylko ułamek procenta całej mieszaniny, jak np. witaminy w olejach i tłuszczach, destylacja stawała się w ogóle niemożliwą i trzeba było uciekać się do kłopotliwych i kosztownych metod chemicznych. Rozwiązanie tego zagadnienia dała dopiero destylacja molekularna. Różni się ona zasadniczo od destylacji zwykłej, polega bowiem na wykorzystaniu ruchów termicznych molekuł w stanie parowania a nie wrzenia cieczy.

W 1 cm³ gazów w warunkach normalnych znajduje się około 2,7·10¹⁹ molekuł. Molekuły te, poruszając się z dużą szybkością po liniach prostych różnie skierowanych w przestrzeni, zderzają się między sobą, skutkiem czego zmieniają się ich szybkości, kierunki, oraz długości odcinków dróg, które molekuły przebiegają pomiędzy jednym zderzeniem a drugim. Dla benzenu np. w temp. 0° pod ciśnieniem 1 atm. liczba zderzeń wynosi 1,97·10¹⁰ sek.⁻¹, średnia szybkość molekuł 2,7·10⁴ cm/sek.⁻¹, zaś średnia droga swobodna cząsteczek 1,38·10⁻⁶ cm¹).

W tych warunkach molekuły przechodząc ze stanu ciekłego w stan gazowy poruszają się po liniach zygzakowatych i chociaż przebiegają w jednostce czasu duże odległości, to jednak ich składowe ruchy w kierunku prostopadłym do powierzchni parowania będą znikomo małe.

Wyprowadzone równanie na średnią drogę swobodną molekuły (1) na podstawie kinetycznej teorii gazów przy zastosowaniu prawa podziału Maxwella wykazuje, że średnia droga swobodna molekuły jest tym większa im niższe jest ciśnienie gazów.

$$l = 0,707 \frac{m}{\pi \cdot \delta^2 \cdot d} \cdot \cdot \cdot (1)$$

gdzie m — masa molekuły, d — gęstość gazu, δ — średnica molekuły.

Droga l jest w niewielkim stopniu zależna również od temperatury, czego nie uwzględnia powyższy wzór, gdyż drogi swobodne są ściśle związane z wewnętrznym tarciem gazów i wzrastają ze wzrostem temperatury.

W obszarze osiągalnych dziś ciśnień 10⁻⁷—10⁻³ mm Hg w 1 cm³ gazu mieści się 10⁹—10¹² molekuł, zaś długości średnich dróg swobodnych molekuł będą się zmieniać w granicach od kilku centymetrów do kilkuset metrów w zależności od ciśnienia, wielkości molekuły i temperatury.

Dla związków o ciężarze cząsteczkowym ca 800 jak np. dla trójglicerydów tłuszczowych zależność między ciśnieniem a drogą molekuł przedstawia się jak w tabeli 1²⁾:

„Doświadczenia ZSRR to przykład, jak ustrój socjalistyczny przyspiesza i ułatwia wzrost dobrobytu, wiedzy i kultury społeczeństwa”.

(Bolesław Bierut)

Tab. 1.

Ciśnienie w mm Hg	l w mm.
$8 \cdot 10^{-3}$	7
$3 \cdot 10^{-3}$	25
$1 \cdot 10^{-3}$	50
$0,3 \cdot 10^{-3}$	250
$1 \cdot 10^{-4}$	3000

Jeżeli nad powierzchnią cieczy, która znajduje się pod dostatecznie niskim ciśnieniem umieścimy chłodną powierzchnię służącą jako kondensator w odległości mniejszej od drogi swobodnej molekuł przechodzących w stan pary, to molekuły te odrywając się od powierzchni cieczy, zderzają się z powierzchnią kondensatora i będą się na niej kondensować, jeżeli tylko jej temperatura będzie dostatecznie niska. Ponieważ zakłóci to równowagę w układzie ciecz — para więc zgodnie z prawami fizycznymi z powierzchni cieczy wyparują nowe ilości molekuł, które pokryją niedobór i przywrócą równowagę. Na powierzchni kondensatora jednak znów pewna ilość molekuł ulegnie kondensacji i jeżeli tylko warunki ciśnienia i temperatury będą zachowane, proces parowania i kondensacji będzie się powtarzał aż do całkowitego przejścia lotnych w tych warunkach molekuł z powierzchni wyparki na powierzchnię kondensatora. Stosując ten rodzaj destylacji do rozdzielania mieszaniny musimy tak dobrać warunki destylacji, aby powierzchnię kondensatora osiągały tylko molekuły tego związku, który chcemy oddzielić.

Szybkość destylacji molekularnej związków organicznych możemy teoretycznie obliczać z równania Langmuira (2), zastosowanego początkowo do oznaczania szybkości parowania i ciśnienia par metali w próżni.

$$n = p \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot R \cdot M \cdot T}} \text{ g moli cm}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1} \quad (2)$$

P — ciśnienie par substancji w dyn/cm², M — ciężar molowy, R — stała gazowa, T — temperatura w °K.

Do równania powyższego możemy dojść na podstawie rozważania procesu parowania, w absolutnej próżni w oparciu o kinetyczną teorię materii.

Jeżeli mamy ciecz w niskiej temperaturze w równowadze z parą o niskim ciśnieniu, to liczba molekuł, które uderzają w jednostkę powierzchni umieszczonego nad cieczą kondensatora na jednostkę czasu wynosi (3):

$$V = \frac{\bar{n}c}{4} \quad (3)$$

gdzie $\bar{n}$ — liczba molekuł w 1 cm³ pary, a $\bar{c}$ — średnia szybkość ruchu postępowego molekuł.

Jeżeli założymy, że wszystkie molekuły przy zderzeniu z powierzchnią kondensatora ulegają na niej kondensacji i nie wyparowują z powrotem, dla zachowania równowagi w układzie ciecz — para musi z powierzchni cieczy wyparować również $\frac{\bar{n} \cdot \bar{c}}{4}$ molekuł na jednostkę czasu i powierzchni. Ilość więc cieczy, która wyparuje jest równa ilości pary, która skondensuje i wynosi:

$$G = \frac{m \cdot \bar{n} \cdot \bar{c}}{4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1} \quad (4)$$

gdzie m — masa molekuły.

Przez przekształcenie równania (4) na szybkość parowania otrzymamy równanie (2) a z niego równanie (5):^{2,3)}

$$G = 5,833 \cdot 10^{-5} \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1} \quad (5)$$

gdzie p — ciśnienie w mikronach Hg, T — temperatura w °K, M — ciężar molowy.

Jak wykazał Hickman dla molekuł substancji organicznych wartość

$$M/T = 1 \text{ czyli } G = 0,6 p;$$

przyjmując p = 1 mikron maksymalna teoretyczna szybkość parowania wynosi 0,6 g. m⁻². sek⁻¹, tj. około 2,1 kg na metr kwadratowy na godzinę.

Równanie (5) podaje szybkość parowania w absolutnej próżni w idealnej aparaturze. W rzeczywistości wartości tej nigdy nie jesteśmy w stanie osiągnąć, gdyż pewna część molekuł nie dosięga powierzchni kondensatora skutkiem zderzeń między sobą lub z molekułami pozostałych w aparacie gazów i zawraca z powrotem do powierzchni wyparki. Rzeczywista więc szybkość parowania stanowi tylko część

teoretycznie obliczonej wielkości. Równanie (5) przybierze zatem postać:

$$G = F \cdot 5,833 \cdot 10^{-5} \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot g \cdot cm^{-2} \cdot sek^{-1} \quad (6)$$

gdzie F pewien współczynnik, który przy nowoczesnej aparaturze osiąga wartość ponad 0,9.

Ilość substancji destylujących przy różnych ciśnieniach możemy obliczyć na podstawie danych obliczonych przez Brönsteda i Heveseya⁴⁾. Dla trójoleiny ilości substancji przechodzącej przy 225° wynoszą: (tab. 2)

Tab. 2.

Ciśnienie w mm Hg	Wydażność w %
$5 \cdot 10^{-4}$	92
$1 \cdot 10^{-4}$	90
$1 \cdot 10^{-3}$	60
$1 \cdot 10^{-2}$	43

Podane procenty zostały obliczone w stosunku do teoretycznie obliczonej szybkości destylacji w absolutnej próżni.

Kluczem do przeprowadzenia destylacji molekularnej jest utrzymanie aparatury pod dostatecznie niskim ciśnieniem, gdyż przede wszystkim od ciśnienia zależy droga swobodna molekuł, a zatem i możliwość rozdzielania powierzchni parowania od powierzchni kondensacji. Dla większości substancji rozdzielanych do tychczas tą metodą wystarcza ciśnienie około 10^{-4} mm Hg.

Drugim czynnikiem, który decyduje o sprawności aparatury jest rozwiązanie konstrukcyjne kondensatora. Dobrze zaprojektowany kondensator musi posiadać następujące cechy: 1) między powierzchnią wyparki a powierzchnią kondensatora musi być dostatecznie obszerna przestrzeń dla swobodnego ujścia gazów nieczystych, 2) kondensator musi być dostatecznie chłodny, aby mógł zebrać 90 — 99% destylatu przy jednorazowym zetknięciu się molekuł, 3) kondensator musi mieć dostatecznie wysoką temperaturę, aby molekuly łatwiej lotne nie kondensowały się na nim.

Odległość powierzchni parowania od powierzchni kondensacji waha się w granicach kilku centymetrów; umożliwia to swobodne

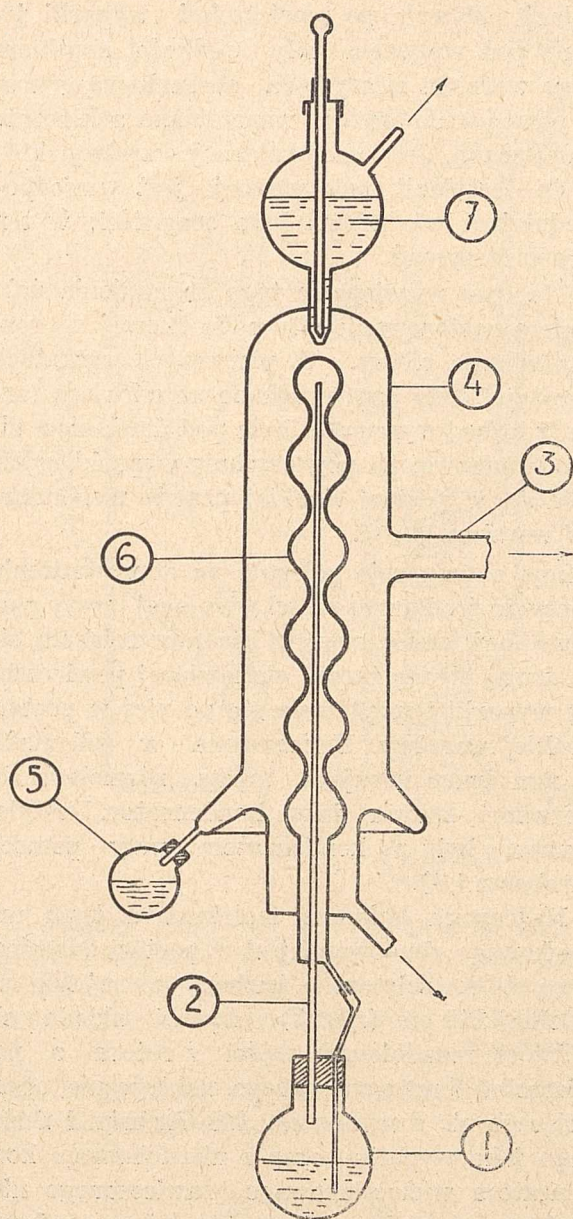
odprowadzenie gazów, a zarazem chwytywanie molekuł o dość szerokich granicach drogi swobodnej.

2. Kolumny do destylacji molekularnej

Metoda destylacji molekularnej zastosowana do destylacji substancji organicznych w r. 1929 nie była nowa. Przeprowadzone przez Langmuira, Brönsteda i Heveseya oznaczenia prężności par Cu, Ni, Fe i innych metali przy zastosowaniu równania (7) polegały właściwie na zastosowaniu prymitywnej destylacji molekularnej³⁾. W r. 1922 Brönsted i Hevesey przez zastosowanie destylacji molekularnej rozdzielają izotopy rtęci. Mimo tak krótkiego czasu jaki upłynął od chwili, gdy po raz pierwszy zastosowano destylację molekularną do rozdzielania związków organicznych oraz trudności na jakie napotkano przy rozwiązaniu tego zagadnienia na skalę techniczną, mamy obecnie do dyspozycji aparaty zdolne przerabiać do 1000 kg na godz. surowego materiału.

Pierwsze aparaty do destylacji molekularnej były bardzo prostej konstrukcji. Właściwa kolumna destylacyjna składała się z dwu koncentrycznych rur, z których rura wewnętrzna ogrzewana służyła jako wyparka, zaś zewnętrzna chłodzona jako kondensator. Przestrzeń między obu rurami opróżniano do 10^{-3} — 10^{-4} mm Hg. Ciecz spływając pod wpływem siły ciężkości po powierzchni wyparki, parowała i kondensowała się na chłodnej powierzchni kondensatora. Pozostałość po destylacji zawracano do powtórnej destylacji i proces powtarzano tyle razy, ile to było konieczne, a frakcje zbierano za każdym przejściem cieczy destylacyjnej. Początkowo wyparkę ogrzewano przy pomocy par cieczy o stosownych temperaturach wrzenia; w aparatach późniejszych stosowano wyłącznie ogrzewanie elektryczne.

Przykład aparatu pierwotnej konstrukcji podaje rys. 1⁶⁾. Ciecz doprowadzona jest na powierzchnię wyparki (6) przy pomocy wkraplacza. Powierzchnia wyparki jest pofalowana celem zwiększenia powierzchni parowania. Wyparka ogrzewana jest przy pomocy par cieczy wrzącej w zbiorniku (1) i doprowadzonej do kolumny przewodem (2); przewód (3) łączy kolumnę z pompą dyfuzyjną. Pary destylatu kondensują na powierzchni (4) skąd spływają do zbiornika (5).



Rys. 1

1 — zbiornik na ciecz ogrzewającą; 2 — przewód do par cieczy ogrzewającej; 3 — przewód do pompy dyfuzyjnej; 4 — kondensator; 5 — odbieralnik. 6 — wyparka; 7 — ciecz destylowana.

Działanie aparatów tego typu dalekie było oczywiście od idealnego. Teoretycznie w aparatach do destylacji molekularnej rozdzielanie mieszanin powinno być lepsze niż w aparatach zwykłych. Na przeszkodzie temu stoi szereg czynników.

Ciecze, które poddajemy destylacji molekularnej są naogół o dużej lepkości i w czasie destylacji nie ulegają mieszanii, gdyż nie ma wrzenia, które towarzyszy zwykłej destylacji; rozpróśnienie zaś cieczy po powierzchni wyparki jedynie tylko pod działaniem siły cięż-

kości powodowało, że ciecz spływała dość grubą warstwą. Skutkiem tego w miarę destylacji ciecz zmieniała swój skład na powierzchni, podczas gdy wewnątrz spływającej warstwy pozostawało bez zmiany. Powodowało to, że frakcje destylatu z górnej części kondensatora były bardziej bogate w składniki lotniejsze niż frakcje z części dolnej. Uzyskiwane więc frakcje posiadały skład niejednorodny. Chcąc w tych warunkach wydzielić czystą frakcję trzeba było destylację wielokrotnie powtórzyć. W przeciwieństwie do tego przy rektyfikacji część destylatu zawraca do kotła destylacyjnego, miesza się z całą masą cieczy i ulega powtórnemu wyparowaniu. To powtórne wyparowanie i płukanie par sprzyja lepszemu rozdzielaniu składników mieszaniny.

Drugi czynnik utrudniający rozdzielanie pewnych mieszanin przy pomocy destylacji molekularnej jest związany z naturą samej destylacji, a nie z wadami aparatury. Przy zwykłej destylacji stężenie substancji w destylacie jest proporcjonalne do ciśnienia cząstkowego par w kotle destylacyjnym; przy destylacji molekularnej jest w przybliżeniu proporcjonalne do ciśnienia cząstkowego dzielonego przez pierwiastek kwadratowy z ciężaru molowego substancji. Ta własność destylacji molekularnej uniemożliwia rozdzielanie przy pomocy jednej destylacji tych substancji, które posiadają zbliżone wartości stosunku

$$\frac{P}{\sqrt{M}}$$

Celem usunięcia wspomnianych trudności próbowano na drodze cieczy po powierzchni wyparki ustawiać przeszkody, które powodowały mieszanie się spływającej cieczy i odnawianie powierzchni parowania.⁴⁷⁾ Przeszkody te jednak zwiększały ilość zderzeń między molekułami i zmniejszały wydajność kolumny.

Aby otrzymać frakcje bardziej jednolite zastosowano długie kolumny i frakcje odbierano z poszczególnych części kondensatora (rys. 2), dla zwiększenia sprawności aparatu kondensator chłodzono wodą^{4,8)}. Kolumna ta jednak nie dała oczekiwanych rezultatów. Frakcje nie były czyste, a wydajność kolumny niska. Bardziej korzystnym okazało się prowadzenie destylacji w kilku krótkich kolejno ustawionych kolumnach i zbieranie frakcji oddzielnie z każdej kolumny.^{4,9)} Aparatura ta dawała czystsze frakcje i większą wydajność destylatu.

W innym patencie celem zwiększenia powierzchni parowania i lepszego frakcjonowania zastosowano półki w kształcie talerzy tak, że uchodzące pary musiały przechodzić przez warstwę spływającej cieczy^{4,10}. Brak jednak bliższych danych co do sprawności kolumny tego typu.

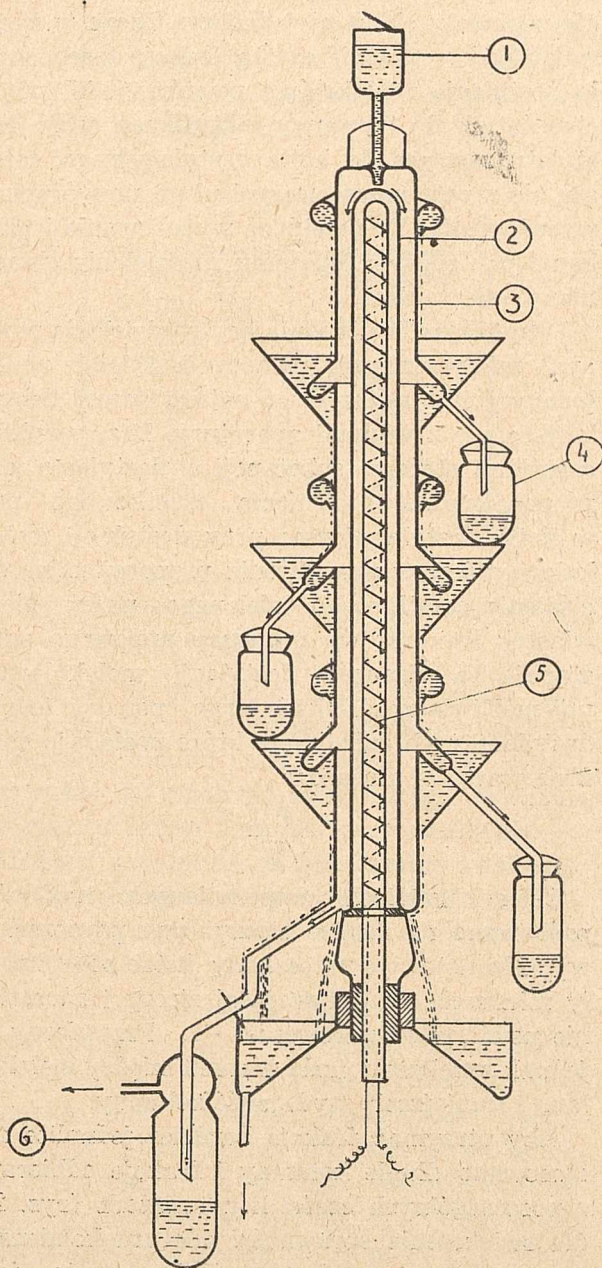
stylacji spływała po powierzchni wyparki jedynie pod wpływem siły ciężkości skutkiem czego warstwa cieczy była stosunkowo gruba, co powodowało wyżej wspomniane zakłócenia w destylacji. Jednomolekularnej warstwy, która do destylacji molekularnej jest najodpowiedniejsza, nie można było oczywiście w ten sposób otrzymać.

Właściwe rozwiązanie tego zagadnienia dało dopiero zastosowanie siły odśrodkowej do doprowadzenia cieczy. W pierwszych aparatach tego typu ciecz doprowadzano na wirującą tarczę, z której wyrzucana była pod działaniem siły odśrodkowej na powierzchnię wyparki, gdzie osiadała w postaci cienkiej prawie molekularnej warstwy^{4,11,12}.

Inne rozwiązanie polegało na doprowadzeniu cieczy do środkowej części wirującej tarczy perforowanej; przez otworki ciecz przeciskała się na drugą stronę tarczy stanowiącej powierzchnię wyparki i rozplýwała się po niej w postaci cienkiej warstwy. Umieszczona w odległości 14 mm druga wirująca tarcza równoległa do pierwszej służyła jako kondensator. Destylat usuwany był z kondensatora przy pomocy skrobacza.^{4,13}

Najnowsza kolumna molekularna typu wirówkowego zbudowana jest w postaci odwróconego stożka ściętego o średnicy górnej 155 cm i dolnej 110 cm (rys. 3). Aparat składa się z dwóch zasadniczych części: z rotora o powierzchni 5 m² ogrzewanego elektrycznie, obracającego się z szybkością 400 obr/min. i służącego jako wyparka, oraz z nieruchomego kondensatora wielocłonowego zawieszonego nieruchomo w środku rotora. Ciecz doprowadzana jest na dno rotora, skąd pod działaniem siły odśrodkowej podnosi się w górę po jego powierzchni i spływa do rynienki. Z rynienki ciecz pozostała po destylacji odprowadzana jest przy pomocy pompy przy czym przechodząc przez wymiennik ciepły ogrzewa ciecz zasilającą. Grubość warstwy cieczy na powierzchni rotora wynosi około 0,05 mm. Kondensator składa się z szeregu półek zamocowanych w płaszczyźnie pionowej na dwóch pierścieniach (rys. 4) i nachylonych celem lepszego chwytania molekuł w kierunku obrotu rotora.

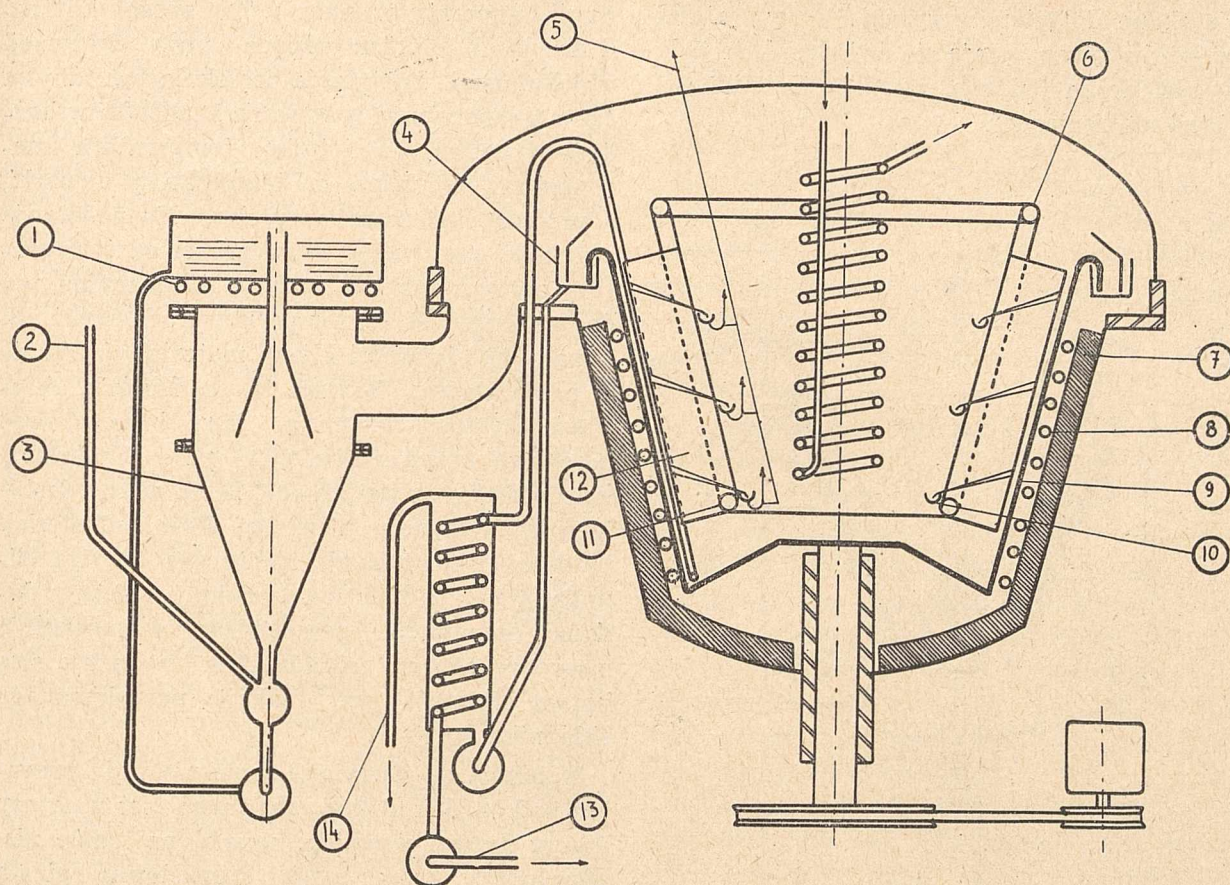
Każda z półek zaopatrzona jest w trzy rynienki zbiorcze odprowadzające trzy różne frakcje. Półki są „chłodzone” ciepłą a nawet wrzącą wodą. Molekuły składników, które w warunkach temperatury kondensatora są



Rys. 2

1 — ciecz destylowana; 2 — wyparka; 3 — kondensator; 4 — odbieralnik dla destylatu 5 — grzejnik elektryczny 6 — odbieralnik pozostałości po destylacji.

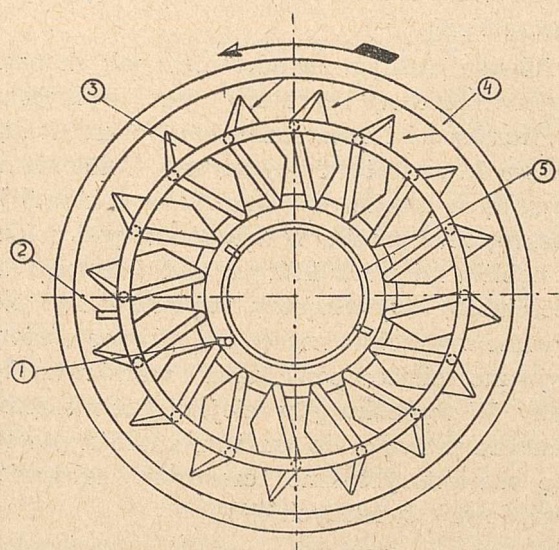
Ilość patentów wymienionych typów kolumn jest duża, wszystkie one jednak i to zarówno kolumny na skalę laboratoryjną jak i techniczną, miały wspólną wadę: ciecz poddawana de-



Rys. 3

1 — grzejnik elektryczny 2 — przewód do pompy 3 — pompa kondensacyjna 4 — rynnienka zbiorcza pozostałości do destylacji; 5 — odprowadzenie frakcji; 6 — odpływ wody chłodzącej; 7 — izolacja cieplna; 8 — grzejnik elektryczny; 9 — rotor-wyparka; 10 — rynnienka zbiorcza frakcji; 11 — doprowadzenie wody chłodzącej; 12 — półka kondensatora; 13 — pompa zasilająca; 14 — odprowadzenie pozostałości po destylacji.

lotne, kondensują się na wewnętrznej wężownicy chłodzonej zimną wodą.

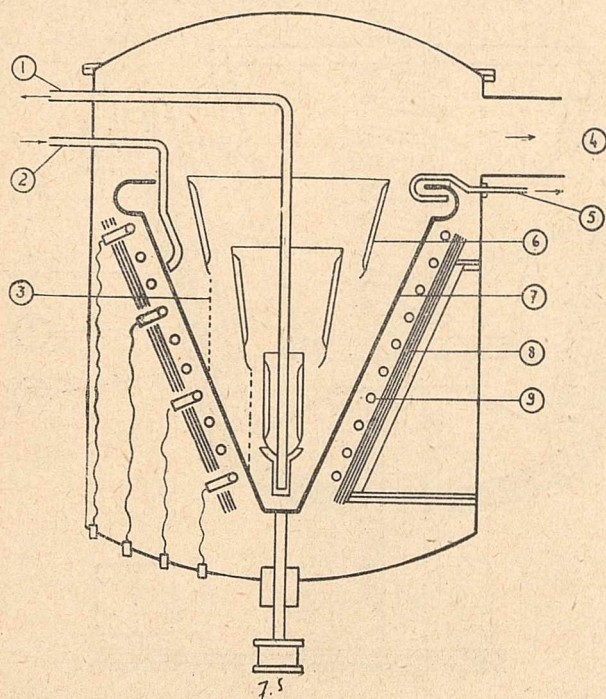


Rys. 4

1 — doprowadzenie wody chłodzącej; 2 — odprowadzenie wody chłodzącej; 3 — półka kondensatora; 4 — rotor-wyparka; 5 — chłodnica.

Dla aparatu tego opracowano szereg wariacji prowadzenia destylacji umożliwiających lepsze frakcjonowanie składników cieczy. Aparatura pozwala przerabiać do 1000 kg surowej cieczy na godzinę. Inny aparat tego typu umożliwia kilkakrotnie destylację podczas jednorazowego przejścia cieczy przez kolumnę¹⁴ (rys. 5). Ciecz doprowadzana jest tu nie na dno rotora lecz na górną część jego powierzchni, skąd wędruje w górę rynnienki zbiorczej. Destylat kondensuje na powierzchni kondensatora górnego, spływa z niego na powierzchnię wyparki poniżej doprowadzenia cieczy, wędruje w górę i znów destyluje zbierając się na kondensatorze środkowym. Proces ten powtarza się jeszcze raz, przy czym destylat odbierany z kondensatora dolnego jest najczystsza lekka frakcja jaką aparat może dawać. Destylat ostateczny zostaje odprowadzony przy pomocy pompy do zewnętrznego zbiornika. Pozostałości po destylacji wszystkich frakcji odpływają do wspólnej rynnienki zbiorczej.

Uzyskane dotychczas wyniki z aparatami typu wirówkowego zdają się świadczyć, że tędy prowadzi droga dalszego rozwoju techniki destylacji molekularnej.



Rys. 5

1 — odprowadzenie destylatu; 2 — doprowadzenie cieczy destylowanej; 3 — destylat pierwszy; 4 — przewód pompy dyfuzyjnej; 5 — odprowadzenie pozostałości po destylacji; 6 — kondensator; 7 — rotor wyparki; 8 — hamulec; 9 — grzejnik elektryczny.

Destylacji molekularnej możemy poddawać nie tylko ciecze, lecz i ciała półstałe oraz stałe w postaci proszków. Dla ciał tych opracowano aparaty specjalnej konstrukcji, w których wyparkę i kondensator stanowią równoległe umieszczone taśmy bez końca, biegnące w tym samym kierunku.^{4,15,16)}

Ciała stałe i półstałe mogą być również destylowane w zwykłej aparaturze, jeżeli zmieszamy je z nieczynnymi cieczami jak np. z olejem lnianym, z pewnymi frakcjami olejów mineralnych, z glicerydem kwasu kapronowego, estrami kwasu ftalowego itp., które dają się w prosty sposób oddzielić od właściwego destylatu.

Czasem zdarza się, że destylat kondensuje w postaci półstałej masy niespływającej z kondensatora. W tym wypadku kondensator zmywamy cieczami rozpuszczającymi destylat, które łatwo dają się oddzielić³²⁾.

Podczas destylacji pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym orientujemy się o jakości i czystości produktu na podstawie obser-

wacji temperatury wrzenia. Ten sposób kontroli destylacji zupełnie odpada przy destylacji molekularnej. Destylacja molekularna odbywa się w temperaturze parowania i zachodzi w każdym wypadku, jeżeli tylko temperatura kondensatora jest niższa od temperatury wyparki, a próżnia dostatecznie wysoka. Na podstawie szybkości parowania w zależności od temperatury opracowano tzw. krzywe eliminacyjne, podające zależność od temperatury szybkości eliminacji tj. szybkości z jaką materiał zjawia się w odbieralniku. Krzywe te umożliwiają określenie czystości destylatu, jego lotności oraz przebiegu krzywej ciśnienia par. Destylację kontrolujemy w ten sposób, że do cieczy destylowanej dodajemy niewielką ilość substancji barwnej, posiadającej identyczną krzywą eliminacji co składnik wyodrębniony z cieczy; dodana substancja przechodząc równocześnie z wyodrębnionym składnikiem wskazuje swą barwą obecność we frakcji poszukiwanego składnika^{4,5,17-20)}.

Kolumna do destylacji molekularnej pracując pod bardzo niskim ciśnieniem jest z natury rzeczy bardzo wrażliwa nawet na małe nieszczelności, które mogą spowodować stratę próżni i zakłócić przebieg destylacji. Szybkość z jaką powietrze przenika do aparatury pod próżnią zależy z jednej strony od porowatości materiału konstrukcji, z drugiej zaś strony od szczelności połączeń. Aparat musi być wykonany z metali walcowanych lub kutych na gorąco, połączenia stałe muszą być spawane, zaś połączenia ruchome zaopatrzone w odpowiednie uszczelnienia^{4,21)}.

Równie ważnym zagadnieniem jak skonstruowanie szczelnej aparatury jest wykrywanie nieszczelności i oznaczanie ilości przedostającego się do aparatury powietrza. Ustalenie nieszczelnych miejsc w aparaturze szklanej jest sprawą dość prostą. W aparaturze pod próżnią, w pobliżu miejsc w których podejrzewamy nieszczelność, wywołujemy wyładowania elektryczne o wysokim napięciu, a równocześnie podejrzanym miejscom powlekamy warstewką benzyny. W wypadku gdy miejsce jest nieszczelne benzyna przenika do wnętrza aparatu powodując charakterystyczne czerwone zabarwienie wyładowań świetlnych.^{4,22)}

Znacznie trudniej ustalić nieszczelność w aparaturze metalowej. Metoda polegająca na obserwacji zmian ciśnienia w opróżnionej aparaturze jest uciążliwa i daje niepewne wyniki.

Lepsze wyniki daje metoda polegająca na opróżnianiu aparatury i spryskiwaniu podejrzanych miejsc acetonem, eterem lub innymi lotnymi rozpuszczalnikami. Rozpuszczalnik przedostając się do aparatury wywołuje wyraźne zmiany ciśnienia²³⁾. Wszystkie te metody były jednak uciążliwe i nie zawsze dawały pewne wyniki.

Zagadnienie badania nieszczelności zostało pomyślnie rozwiązane w ostatnich latach wojny w związku z budową dwu zakładów do otrzymywania U^{235} wymagających aparatur o wysokiej próżni i po prostu fantastycznej szczelności. Przeprowadzone próby wykazały, że najdogodniejszym aparatem do wykrywania i mierzenia nieszczelności jest spektrometr mas.²³⁾ Badaną aparaturę opróżniamy do 10^{-5} mm Hg, przy czym do przewodu pompy opróżniającej załączamy spektrometr. Spektrometr jest tak urządzony, że do jego kolimatora mogą się dostać tylko jony helu. Jeżeli teraz okolicę nieszczelnego miejsca otoczmy atmosferą helu, atomy helu przedostaną się przez nieszczelność do badanej aparatury, skąd przejdą do spektrometru, który wykaże ich obecność. Mierzenie całkowitej ilości gazu przedostającego się przez wszystkie nieszczelności odbywa się w ten sposób, że opróżnioną aparaturę umieszczamy pod kloszem i porównujemy przy pomocy spektrometru ilości helu przedostające się do aparatury przez nieszczelności do ilości helu przedostającego się przez nieszczelność skalibrowaną (np. włoskowata rurka o b. małej średnicy).

5. Aparatura pomocnicza

Aparatura do odgazowania. Ciecze przed wprowadzeniem do kolumny muszą być poddane odgazowaniu celem usunięcia z nich rozpuszczonych gazów. Pozostawienie rozpuszczonych w cieczy gazów może spowodować w aparaturze duży wzrost ciśnienia oraz zahamowanie destylacji, względnie zanieczyszczenie destylatu pieniącą się cieczą destylacyjną.

W urządzeniach pracujących metodą ciągłą odgazowanie odbywa się w ten sposób, że ciecz przepuszczamy przez szereg małych kolumn o coraz to wyższej temperaturze i niższym ciśnieniu.⁴⁾ W tych warunkach rozpuszczone w cieczy gazy oraz ewentualne bardzo lotne składniki wydzielają się powoli, nie powodując większego pienienia się cieczy; do kolumny molekularnej dochodzi ciecz już pozbawiona

całkowicie rozpuszczonych w niej gazów. Do usuwania gazów i par używamy osobnych pomp, aby nie obciążać pomp pracujących przy kolumnie destylacyjnej.

Przy odgazowaniu związków podatnych na działanie tlenu jak np. olejów roślinnych, wydzielający się tlen może spowodować utlenienie tych związków. Aby zapobiec temu przed odgazowaniem wysycamy ciecz wodorem, względnie przepuszczamy przez ciecz destylowaną gazy jak N_2 , CO_2 lub łatwo lotne związki jak eter, aceton itp.⁴⁾.

System pomp. Aparatura dająca dostatecznie wysoką próżnię do przeprowadzenia destylacji molekularnej składa się z trzech części: a) pomp wstępnych, b) pomp wysokopróżniowych, oraz c) kondensatorów i skrubów.

Jako pompy wstępne stosujemy inżektory parowe oraz pompy wirowe. Pompy te mają za zadanie szybkie usuwanie wprowadzanych do aparatury gazów podczas zasilania kolumny, oraz trudno kondensujących par wydzielających się podczas destylacji.

Ciśnienie wstępne jakie te pompy dają wynosi około 0,5 mm Hg. Jako pompy wysokopróżniowe stosujemy pompy dyfuzyjne i to zarówno do małych kolumn laboratoryjnych jak i do dużych aparatur na skalę techniczną.^{4, 21, 24)} Zarówno do wirowych pomp wstępnych jak i do pomp wysokopróżniowych używa się nie rtęci lecz specjalnych olejów o niskiej prężności par. Są to rafinowane oleje węglowodorowe i roślinne, związki chlorowcowe oraz estry wyższych alkoholów^{25, 26)}. Prężności par tych olejów są mniejsze niż 10^{-4} mm Hg, podczas gdy prężność par rtęci wynosi 10^{-3} mm Hg. Są one przy tym ekonomiczne w użyciu ze względu na ich trwałość w obecności pary wodnej oraz niską cenę. Ostatnio zastosowano oleje silikonowe, których użycie okazało się korzystnym ze względu na odporność tych związków na działanie powietrza i wyższych temperatur.

Dużą trudność w olejowych pompach wirowych stanowi para wodna pochodząca z ciał destylowanych, w których znajduje się zwykle w niewielkich ilościach. Para ta kondensując się tworzy z olejem pompy emulsję, z której wodę możemy usunąć tylko przez ogrzanie. Z tego powodu w małych aparaturach musimy co pewien czas olej zmieniać, w dużych zaś aparaturach olej odciągany jest automatycznie z pomp wstępnych, odwadniany i z powrotem

doprowadzany tak, że para wodna nie powoduje żadnych zakłóceń w pracy kolumny.

Próżniometry. Bardzo wysoka próżnia z jaką mamy do czynienia wymaga stosowania do pomiaru ciśnień specjalnych przyrządów. Obecnie stosowane próżniometry polegają albo na bezpośrednim wykorzystaniu energii kinetycznej molekuł gazu, albo na wykorzystaniu tych własności fizycznych gazów, które zależą od ciśnienia jak: przewodnictwo cieplne i jonizacja gazów.^{4, 25, 27)}

Próżniometr Mc. Leoda należący do pierwszego typu aparatów nie nadaje się do destylacji molekularnej, gdyż nie mierzy ciśnienia cząstkowego par molekuł organicznych, a tylko ciśnienie gazów.

Dobrym aparatem jest próżniometr Knudsen pozwalający mierzyć ciśnienia do 10^{-6} mm Hg, jest on jednak zbyt czuły i może być stosowany jedynie w wypadku, gdy nam zależy na bardzo dokładnym pomiarze.

Do drugiego typu aparatów należy próżniometr Piraniego stosowany do zwykłych pomiarów i kontroli pracy aparatury. Działanie aparatu polega na mierzeniu promieniowania cieplnego gazów otaczających rozżarzone druciki; natężenie tego promieniowania jest proporcjonalne do ciśnienia gazu. Instrument jest prosty w użyciu, jednak przy częstym użyciu dokładność jego szybko spada. Na żarzonych się drucikach rozkładają się pary substancji organicznych, pozostawiając cienką powłokę węgla, która zakłóca normalne funkcjonowanie aparatu.

Do najnowszych próżniometrów należy tzw. alfatron. Próżniometr ten oparty jest na jonizacji gazów pod działaniem cząstek α wysyłanych przez ciała radioaktywne. Przy użyciu tego aparatu odpadają wszelkie kłopoty związane z wpływem temperatur oraz par organicznych.

4. Zastosowanie

Z teoretycznego punktu widzenia wydaje się, że destylacji molekularnej możemy poddawać bez ryzyka rozkładu te wszystkie substancje, dla których praca potrzebna do rozerwania najslabszego wiązania w molekule, jest większa od pracy potrzebnej do pokonania międzycząsteczkowego przyciągania.³⁾ Praktycznie jednak rzecz biorąc, możliwość stosowania destylacji molekularnej ogranicza lotność zwią-

ków destylowanych. Ponieważ lotność związków opada wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego, przeto granicę możliwości destylacji możemy określić wielkością tego ciężaru cząsteczkowego. Dla węglowodorów parafinowych granica ta leży przy ciężarze cząsteczkowym 1100—1200; dla innych typów związków granica ta leży niżej.²⁸⁾

Pomijając więc związki, które określamy jako wielkocząsteczkowe, destylacji molekularnej możemy poddawać większość pozostałych związków organicznych z zastrzeżeniem jednak, że w warunkach destylacji nie ulegają one rozkładowi; gazy powstające podczas rozkładu związków uniemożliwiają prowadzenie destylacji ze względu na spadek próżni.

W obecnej fazie destylacja molekularna znalazła trojaki rodzaj zastosowania: a) do rozdzielania mieszanin, b) do analizy związków organicznych, c) do prowadzenia pewnych reakcji. Największe zastosowanie destylacja molekularna znalazła do oddzielania witamin oraz steryn z tłuszczów i olejów roślinnych. Naturalne tłuszcze i oleje składają się głównie z glicerydów z niewielkimi ilościami substancji towarzyszących jak witamin, steryn i in., które są lotniejsze niż glicerydy. Destylacja molekularna oddziela te substancje pozostawiając bezbarwne i bezwonne glicerydy. W ten sposób nie jesteśmy zmuszeni zmydlać całej masy oleju, aby uzyskać niewielkie ilości substancji towarzyszących.

Tłuszcze przed destylacją poddaje się tylko wstępnemu oczyszczaniu przez działanie niewielkimi ilościami ługu. Tłuszcze rafinowane destylować się nie dają ze względu na silne pienienie.

Rezultatem zastosowania destylacji molekularnej do tranu było usunięcie zapachu oraz oddzielenie witaminy A w naturalnej niezmydlonej postaci o stężeniu do 500.000 jednostek w gramie. Te koncentraty estrów po zmydleniu i przedestylowaniu, pozwoliły na otrzymanie alkoholu witaminy A o stężeniu powyżej 3000000 jednostek w gramie.¹⁷⁾ Oleje roślinne przed destylacją poddajemy działaniu niewielkich ilości alkali, usuwamy tworzące się mydło, i dopiero tak oczyszczony olej destylujemy. Przed użyciem alkali oleje można poddać działaniu kwasów. Destylację prowadzimy pod ciśnieniem 10^{-4} — 10^{-3} mm Hg zbierając frakcje przechodzące w granicach 200° — 220° oraz 240°—260°.

Destylacja oleju sojowego daje frakcje o następującym składzie (tab. 3) ³⁾.

Tab. 3.

temp.	wydajność w %	skład frakcji
do 215°	2	steryng
220°	5	lecytyna
232°	20	} glicerydy
240°	70	

Poza rafinacją tłuszczów i olejów destylacja molekularna znalazła zastosowanie do otrzymywania z ropy specjalnych gatunków smarów, do oczyszczania wosków naturalnych, półproduktów przemysłu barwników, estrów polipeptydów, pokostów, oddzielania hormonów itp.

Dwie możliwości przed destylacją molekularną leżą w dziedzinie analizy organicznej. Przez zastosowanie destylacji lub sublimacji molekularnej możemy rozdzielać w sposób szybki i bez strat materiałowych takie mieszaniny z których rozdzielenie na innej drodze wymaga dużo czasu i wielkich strat materiałowych ²⁹⁾. Zastosowanie krzywych eliminacyjnych pozwala wykrywać w mieszaninach obecność nowych nieznanych związków i określać w przybliżeniu ich własności fizyczne ^{5,18)}. Przykładem jest tu wykrycie witaminy A₂ w oleju rybnym oraz rozdzielenie na składniki mieszaniny znanej pod nazwą naturalnej witaminy D ^{19,30,31)}.

Należy wreszcie wspomnieć o zastosowaniu destylacji molekularnej do prowadzenia pewnych reakcji odwracalnych. W reakcjach odwracalnych, w których tworzą się równocześnie produkty lotne i nielotne, możemy przebieg całkowicie przesunąć w jedną stronę przez natychmiastowe oddestylowanie produktu lotnego. Użycie kolumny molekularnej umożliwia zastosowanie tej metody do reakcji, w których prężność par produktów lotnych wynosi zaledwie 10⁻⁵ mm Hg. W ten sposób Carothers przeprowadził prawie z teoretyczną wydajnością szereg takich reakcji jak: kondensację bezwodnika kwasu sebacynowego, estryfikację kwasów typu HOOC(CH₂)_x COOH z glikolami typu HO(CH₂)_y OH i.i.

Podane przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości stosowania destylacji molekularnej. Należy przypuszczać, że w miarę udoskonalania aparatury i otrzymywania próżni coraz bar-

ziej bliskich próżni absolutnej zakres możliwości stosowania destylacji obejmie wiele nowych działów chemii i przyniesie wiele ciekawych odkryć.

Summary

A short account of properties and development of molecular distillation is given. The modern centrifugal molecular stills are described.

Literatura

- 1) K. Jellinek. Lehrbuch d. phys. Chem. I. 230, (128)
- 2) S. Dushman Ind. Eng. Chem. 40, 778 (1948)
- 3) K. Jellinek. Lehrbuch d. phys. Chem. II. (1928)
- 4) Neuere Methoden d. präp. org. Chem. Verlag Chemie Berlin 513, (1943)
- 5) K. C. D. Hickman Ind. Eng. Chem. 29, 968 (1937)
- 6) Chem. Zentr. II 3457 (1933) K. C. D. Hickman A. P. 1925559 (1930)
- 7) Chem. Zentr. I. 211 (1938) Imp. Chem. Soc. Ltd. F. P. 825773 (1937)
- 8) D. Waterman i V. Vlodrop. A. P. 2129596 (1934)
- 9) Chem. Zentr. I. 21 (1938) Eastman - Kodak Co F. P. 817036 (1937)
- 10) Chem. Zentr. II, 1096 (1938) Eastman-Kodak Co Co. Brt. P. 477995 (1936)
- 11) Chem. Zentr. II, 2460 (1948); Kodak Ltd. Brt. P. 482 882 (1936)
- 12) Chem. Zentr. II, 2460 (1948); Eastman-Kodak Co. Brt. P. 4826883 (1936)
- 13) Chem. Zentr. II, 687 (1939); Kodak Ltd. Brt. P. 500195 (1937)
- 14) K. C. D. Hickman Ind. Eng. Chem. 39, 686 (1947)
- 15) Chem. Zentr. II, 2046 (1938); Eastman-Kodak Co. F. P. 825978 (1937)
- 16) Chem. Zentr. I, 4695 (1938); K. C. D. Hickman A. P. 2150684 (1936)
- 17) D. H. Killefer Ind. Eng. Chem. 29, 966 (1937)
- 18) N. D. Embree. Ing. Eng. Chem. 29, 975 (1937)
- 19) K. C. D. Hickman Ind. Eng. Chem. 29, 1107 (1937)
- 20) J. Baxter E. Gray, A. Fischer. Ind. Eng. Chem. 29, 1112 (1937)
- 21) A. C. Weingastner. Ind. Eng. Chem. 40, 780 (1948)
- 22) W. P. Dryer. Chem. Eng. 54, No 11, 127 (1947)
- 23) R. B. Jaerls Ind. Eng. Chem. 40, 791 (1948)
- 24) C. E. Normand. Ind. Eng. Chem. 40, 783 (1948)
- 25) R. S. Morse. Ind. Eng. Chem. 39, 1064 (1947)
- 26) K. C. D. Hickman J. Phys. Chem. 39, 627 (1930)
- 27) G. L. Mellen. Ind. Eng. Chem. 40, 787 (1948)
- 28) W. H. Carothers; J. W. Hill J. Am. Chem. Soc. 54, 1557 (1932)
- 29) S. Moderski i S. Strain. Ind. Eng. Chem. 40, 848 (1948)
- 30) K. C. K. Hickman i E. L. Gray. Ind. Eng. Chem. 30, 796 (1938)
- 31) Chem. Zentr. I. 4695 (1939); J. A. Luvern, T. H. Mead R. A. Morton Biochemical J. 33, 338 (1939)
- 32) Chem. Zentr. I, 211 (1938). Eastman Kodak Co F. P. 817036 (1936).

Z E Ś W I A T A

Witamina B₁₂

Od roku 1948 zagadnienie czynnika przeciw anemii złośliwej, w skrócie A. P. A. (anti-pernicious anaemia factor), nazwanego witaminą B₁₂, ze stadium badań klinicznych i biologicznych weszło w stadium badań chemicznych. Powodem tego stało się zasygnalizowanie równocześnie przez trzy grupy badaczy, otrzymania tego związku w postaci krystalicznej, co umożliwiało dalsze badania nad ustaleniem jego struktury. Dalej prace potoczyły się bardzo szybko i jakkolwiek budowa witaminy B₁₂ nie jest jeszcze całkowicie ustalona, to należy przypuścić, że w ciągu najbliższych miesięcy będzie faktem dokonany przez jedną z trzech grup badaczy, zajmujących się tym zagadnieniem. Jest rzeczą charakterystyczną, że to niezwykle trudne zagadnienie podjęły nie pracownicy wyższych uczelni, a laboratoria fabryczne, jest to jednak o tyle zrozumiałe, że wyodrębnienie substancji czynnej z wątroby, czy kultur mikroorganizmów, wymagające przeróbki ogromnej ilości surowca, było znacznie ułatwione przy współudziale urządzeń fabrycznych. Najciekawszym faktem było stwierdzenie obecności kobaltu w cząsteczce witaminy B₁₂, jak również i to, że wbrew pierwotnym przypuszczeniom czynnik ten nie jest zbudowany z amino-kwasów.

Metodyka wyodrębniania, a zwłaszcza oczyszczania związku czynnego, stosowana przez poszczególne pracownie jest różna, lecz zdaje się nie ulegać wątpliwości, że czynnik, wyodrębniony niezależnie przez trzy grupy badaczy jest tym samym związkiem chemicznym. Najdalej posunięte są prace badaczy amerykańskich, dlatego też podam głównie przebieg ich badań.

Wykryto, że witamina B₁₂ jest koordynacyjnym kompleksem kobaltu, zawierającym również azot i fosfor. Zawartość kobaltu w krystalicznej witaminie wynosi 4,5%, co odpowiada minimalnemu ciężarowi cząsteczkowemu 1300. Ebullioskopowe oznaczenia ciężaru cząsteczkowego w roztworze metanolu dały wartość 1490 ± 150 , wskazującą, że cząsteczka zawiera tylko jeden atom Co. Z wyników analizy

elementarnej ustalono następujący, przybliżony skład:

$C_{61-64}H_{86-92}N_{14}O_{13}PCo$ przy czym wzory

$C_{62}H_{86-90}$

$N_{14}O_{13}PCo$ i $C_{63}H_{88-92}N_{14}O_{13}PCo$ zgadzają się w zupełności z danymi analitycznymi. Witamina B₁₂ jest optycznie czynna. Intensywnie czerwone zabarwienie jej roztworów wodnych bardzo utrudnia obserwację, lecz pracując z rozcieńczonymi roztworami w czerwonej części widma można oznaczyć skręcalność właściwą, która wynosi $[\alpha]_{6563}^{23} = 59 \pm 9^\circ$. W wyniku potencjometrycznego miareczkowania w roztworze lodowatego kwasu octowego stwierdzono, że witamina B₁₂ jest wielowartościową zasadą. Grupy zasadowe są bardzo słabe i nie można ich wykryć, miareczkując w środowisku wodnym.

Widmo absorpcyjne witaminy B₁₂ w roztworach wodnych wykazuje charakterystyczne maxima przy 2780 Å, 3610 Å, i 5500 Å, nie ulegające większym zmianom wraz ze zmianą pH, natomiast widmo kwasu pteroilglutaminowego jest bardzo wyraźnie zależne od pH. Porównanie widm obu związków nie wskazuje na obecność w witaminie B₁₂ budowy, zbliżonej do układu pterynowego.

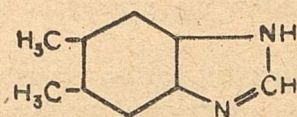
Po ustaleniu danych fizycznych i przybliżonego wzoru sumarycznego zasadniczym zagadnieniem stało się zbadanie, do jakiego typu budowy można zaliczyć witaminę B₁₂. Zanim otrzymano ją w postaci krystalicznej, badania wskazywały na obecność aminokwasów w hydrolizatach koncentratów czynnika przeciw anemii złośliwej, tak, że w pewnym okresie (lata 1939 — 1945) uwzględniano czynność preparatów w zależności od zawartości polipeptydów. Badanie czynności klinicznej kwasu pteroilglutaminowego w leczeniu chorych na anemię złośliwą podważyło również pogląd na podobieństwo budowy witaminy B₁₂ i pteryn. Nasunęło się więc przypuszczenie, że czynność witaminy B₁₂ w regeneracji krwi może być związana z budową zbliżoną do kwasów nukleinowych lub porfiryny.

Mniej czyste preparaty witaminy B₁₂ wykazywały, co prawda, po hydrolizie kwasem nieznaczną zawartość aminokwasów w wyniku

badań przy pomocy rozdzielczej analizy chromatograficznej, lub prób mikrobiologicznych. Petrow i inni donoszą o obecności tylko jednego, nieokreślonego związku, dającego czerwone zabarwienie z ninhydriną, natomiast badacze amerykańscy nie wykryli w hydrolizacie witaminy B₁₂ ani aminokwasów, ani żadnego związku, dającego reakcję z ninhydriną. Nic więc dziwnego, że próby otrzymania połączenia koordynacyjnego kobaltu z hydrolizatami białkowymi doprowadziły wprawdzie do otrzymania czerwonego barwnika, lecz pozbawionego właściwości czynnika przeciw anemii złośliwej.

W celu stwierdzenia, czy witamina B₁₂ nie zawiera pięcioczłonowego pierścienia azotowego przeprowadzono stapianie z ługiem. Otrzymany w wyniku tej reakcji destylat wykazywał czerwone zabarwienie z odczynnikiem Erlicha i dawał osad z wodnym roztworem HgCl₂ — typowe reakcje dla pierścieni pyrolowych, lub pewnych innych pięcioczłonowych, zawierających azot.

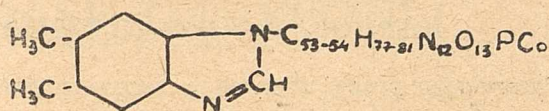
Ostatnio donoszą o wyodrębnieniu z produktów degradacji witaminy B₁₂ pod wpływem działania kwasu 5,6-dwumetylo-benzoimidazolu (wzór I.). Budowę tego związku ustalono w wy-



Wzór I.

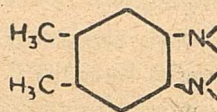
niku szeregu prób analitycznych, następnie w celu całkowitej identyfikacji przeprowadzono syntezę 5,6-dwumetylo-benzoimidazolu w wyniku kondensacji 4,5-dwuamino — 1,2-dwumetylobenzenu z kwasem mrówkowym. Zarówno związek syntetyczny, jak i naturalny wykazują tę samą temperaturę topnienia, nie ulegającą depresji w mieszaninie, to samo widmo absorpcyjne oraz dają szereg identycznych pochodnych.

Prawdopodobny wzór witaminy B₁₂, zaproponowany ostatnio przez badaczy amerykańskich, w założeniu, że dwumetylobenzoimidazol jest grupą końcową, połączoną z resztą cząsteczki poprzez azot, podany jest poniżej (wzór II):



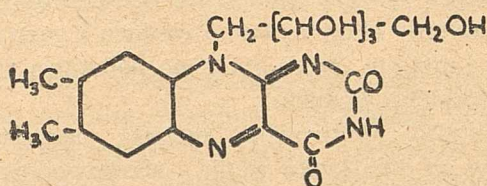
Wzór II.

Należy zwrócić uwagę, że rodnik ugrupowania 4,5-dwumetylo- 1,2-dwuaminobenzenu (wzór III), tworzący w witaminie B₁₂ pierścień



Wzór III.

benzoimidazolowy występuje również w riboflawinie (witamina B₂), w której wbudowany jest w układ aloksazynowy (wzór IV).



Wzór IV.

Jednakże w identycznych warunkach degradacji riboflawina nie daje 5,6-dwumetylobenzoimidazolu.

Zwrócono uwagę na możliwość występowania zarówno w wątrobie, jak i w kulturach *Streptomyces griseus* kilku barwników o działaniu witaminy B₁₂. Badania późniejsze donoszą o rozdzieleniu metodą chromatograficzną, wyodrębnionych barwników kobaltowych. Otrzymano dwie frakcje, różniące się widmem absorpcyjnym, jedną, identyczną z opisaną witaminą B₁₂, drugą — dla której proponują symbol B₁₂b — różną, lecz również biologicznie czynną. Trudno dziś określić, czy mamy tu do czynienia z produktem jakiejś przemiany właściwego czynnika, czy też bliższe badania doprowadzą do wyodrębnienia kilku witamin grupy B₁₂.

I. Ch.

Literatura

- J. Am. Chem. Soc. **71**, 1854, 1514, 2951 (1949).
Smith, Parker, Biochem. J. **43** Proc. VIII (1948).
Nature **161**, 638 (1948), 162, 144 (1948).

Korzystajcie z bogactw radzieckiej literatury technicznej

Instytuty naukowo-badawcze w Związku Radzieckim

Omawiając prace, włożone w zorganizowanie przemysłu chemicznego, nie można pominąć twórczych wysiłków Państwowego Instytutu Przemysłu Azotowego.

W Rosji przedrewolucyjnej przemysł azotowy nie istniał. Pierwsza fabryka kwasu azotowego została zbudowana w czasie wojny (1914—1918) w Zagłębiu Donieckim.

Historia przemysłu azotowego jest zarazem odbiciem działalności Instytutu, który musiał nie tylko opracować technologiczne procesy związane bezpośrednio z produkcją i szkolić kadry specjalistów, ale również musiał rozszerzyć asortyment surowców.

Jedną z większych prac było uzyskanie z niskowartościowych paliw wodoru — głównego składnika syntezy amoniaku. Opracowano również metody otrzymywania wodoru z gazu ziemnego i metanu, które stały się podstawą fabryk do produkcji wodoru.

Ponadto opracowano metody oczyszczania gazów od dwutlenku węgla i siarkowodoru.

Z ciekawszych prac nad dalszą zamianą amoniaku w kwas azotowy i jego sole wymienimy otrzymywanie saletry amonowej pod normalnym ciśnieniem. Ulepszeniem tego procesu, wprowadzonego do wszystkich fabryk, był nowy sposób suszenia tej saletry. Wielkie znaczenie gospodarcze miały też prace dotyczące oszczędnej gospodarki kolorowymi metalami, używanymi przy produkcji kwasu azotowego. Nie bez znaczenia były również prace nad zautomatyzowaniem kontroli fabryki. Wprowadzono szereg oryginalnych i pomysłowych aparatów kontrolujących, które pozwoliły na regulację procesów technologicznych.

W czasie wojny Instytut wytyczał swoje wysiłki w kierunku potrzeb frontowych i pogłębiał intensywność produkcji pozostałych na terenach Związku Radzieckiego fabryk, by wyrównać niedobory, wynikłe przez zagrabienie i okupowanie wielu obiektów przez Niemcy.

W okresie powojennym zostały opracowane i ulepszone metody dla dźwigających się z gruzów fabryk, a Instytut postawił sobie za cel dalsze ulepszenia fabrykacji, opracowanie nowych metod i schematów technologicznych, by szybko rozpocząć budowę nowych wytwórni.

Nie mniejsze zasługi na polu uprzemysłowienia kraju położył *Instytut Barwników i Półproduktów Organicznych im. Woroszyłowa*.

Chemia barwników w Rosji carskiej przedstawiała się następująco: istniały filie niemieckich firm, które produkowały barwniki z półproduktów, sprowadzanych z zagranicy. Wyrabiały one najprostsze barwniki siarkowe i posiadały skromne urządzenia. Od początku pierwszej wojny światowej fabryki te, wobec braku surowców, przestały istnieć i przemysł tekstylny został bez barwników.

W roku 1915 powstała spółka akcyjna „Rusko - Kraska“, która uruchomiła pierwsze barwnikarskie laboratorium przemysłowe, spadkobiercą którego jest Instytut.

W roku 1918 laboratorium to zostało wcielone do doświadczalnej fabryki „Aniltrest“ i nazwane „Naukowo Doświadczalne Laboratorium Centralne“, a w roku 1931 zostało przemianowane na Instytut Barwników im. Woroszyłowa.

Staraniem tego Instytutu został zorganizowany przemysł barwników, który całkowicie uniezależnił kraj od importu. Prócz barwników Instytut musiał opracować metody otrzymywania przyspieszaczy dla przemysłu gumowego, chemikalii dla mas plastycznych oraz całego szeregu półproduktów dla przemysłu farmaceutycznego.

Prace te Instytut bardzo często przeprowadzał wspólnie z wyższymi uczelniami i może się poszczycić współpracą z takimi uczonymi jak prof. Woróżcow, prof. Izmailski, prof. Szarwin i inni.

Z większych prac pierwszych lat działalności Instytutu można wymienić opracowanie metod produkcji benzydyny, sacharyny, kwasu salicylowego oraz szeregu preparatów farmaceutycznych (salwarsan, mezotan i inne). Ponadto opracowany został szereg procesów kontaktowych i ciągłych, jak produkcja fenolu, chlorobenzolu, aniliny. W czasie wojny pracownicy Instytutu opracowywali zagadnienia związane z obroną kraju, a na Wschodzie powstała filia dla prac o charakterze specjalnym. Okres powojenny postawił zagadnienia powrotu do przemysłu pokojowego i zapełnienia luk spowodowanych wojną.

Obecnie Instytut rozpoczął prace nad syntezą związków dla filmu kolorowego i fotografii.

Na tych czterech omawianych Instytutach nie kończy się ilość instytucji Związku Radzieckiego, w których pełni zapału chemicy radzieccy tworzą podwaliny dobrobytu swego kraju.

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

ZSRR

Powierzchniowe pełzanie atomów przy przygotowywaniu
i przy pracy katalizatorów metalicznych

Westnik AK. N. Z.S.R.R., 4, 85 (1949).

Praca na ten temat była przeprowadzona w Oddziale katalizy i topochemii Instytutu Chemii Fizycznej AK. N. w Z. S. R. R.

Liczne własności ciał stałych zależą od subtelnych szczegółów struktury, trudno dostępnych dla badania eksperymentalnego. Do liczby tych strukturalnych własności należy i katalityczna aktywność ciała stałego.

Różne próbki jednego i tego samego ciała stałego mogą posiadać bardzo różne własności katalityczne w zależności od metody przygotowania i kolejnej obróbki.

Metody, stosowane w technice dla otrzymania dobrych katalizatorów, są w znacznej mierze nastawione na otrzymywanie optymalnych pod tym względem struktur.

Do ostatnich czasów przy teoretycznej analizie procesów przygotowania i pracy katalizatorów przyjmowano jako oczywistą niezmienną strukturę ciał stałych pod warunkiem, że brak jest zwykłego chemicznego oddziaływania lub silnego ogrzewania.

Dzięki zastosowaniu metodyki elektronowo-mikroskopowej (przy powiększeniu do 100.000 razy) A. B. Szechter, A. J. Eczeistowa i I. I. Tretiakow w Oddziale katalizy i topochemii wykryli daleko idące zmiany struktury katalizatorów, zachodzące drogą powierzchniowego pełzania.

Stwierdzono, że zjawiska te, nie uwzględniane przed tym przez teorię przygotowania, odgrywają istotną rolę w procesach przygotowania katalizatorów metalicznych, naniesionych na nośnik (jak np. srebro, złoto, platyna i pallad, naniesione na azbescie i na tlenku cynku).

Przy nanoszeniu metali na podłoże drogą pyrolizy soli, jakimi je wysycano lub metody napylenia przy użyciu wiązki cząsteczkowej, powierzchniowe pełzanie atomów metalu już w momencie przygotowywania prowadzi do powstania przestrzennie rozdzielonych początkowych centrów agregacji o wymiarach liniowych 100—200 Å.

Przy ogrzewaniu występują przy tym samym mechanizmie dalsze zmiany, prowadzące do stopniowego *zwiększania* się kryształów drogą „wchłaniania“ małych kryształków przez duże, czemu towarzyszy zmiana ich liczby i zwiększenie odległości między nimi. Odległości te dochodzą do kilku setek średnic atomowych.

Tym objaśnia się „dyskretne“ rozmieszczenie materiału katalizatora na nośnikach, opisanie wcześniej w pracy A. B. Szechtera, Z. S. Rogińskiego i B. M. Isaewa (Izw. A. N. Z.S.R.R. 4, 1945).

Końcowe rozmieszczenie materiału aktywnego na nośniku, wymiary i odległości, oddzielające poszczególne kryształy, określane są intensywnością pełzania powierzchniowego. Ostatnia właściwość zależy od natury nośnika i metalu i rośnie z podwyższeniem temperatury.

Stwierdzono, że temperatura początku wyraźnego zwiększania się kryształów jest tym wyższa, im wyższa jest temperatura topnienia metalu.

Druga grupa nowych zjawisk, związanych z pełzaniem, wykryta została przy badaniu elektronowo-mikroskopowym struktury powierzchni pracujących, masywnych katalizatorów metalicznych.

Ponieważ masywnych płytek (ziaren) nie można umieszczać bezpośrednio w mikroskopie elektronowym, przeto przygotowuje się z nich nadzwyczaj cienkie warstewki (ze specjalnej masy plastycznej) odcisków powierzchni, tzw. replik, przydatne do badań w mikroskopie elektronowym.

Stosując metodę „replik“, udało się wykazać, że *pod wpływem katalizowanej reakcji atomy powierzchni kontaktów metalicznych* (srebra, palladu, platyny) nabywają dużej *lateralnej ruchliwości przy temperaturach, wykluczających rekrytalizację termiczną i pełzanie, wywoływane przez ogrzewanie.*

Na skutek tych procesów powierzchnia katalizatora ulega przy pracy szeregowi kolej-

nych charakterystycznych zmian, które prowadzą w końcu do powstania struktur, przypominających powierzchnie trawione.

Wykryta w ten sposób zwiększona ruchli-

wość powierzchniowych atomów w momencie reakcji przedstawia w nowym świetle mechanizm procesu katalicznego.

E. T.

W. BRYTANIA

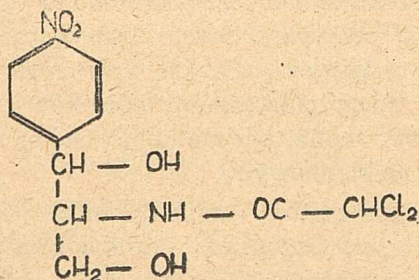
Chloromycetyna, jej budowa i synteza

Prof. H. Raistrick „Nature“ (63, 1049, 553-4)

W jednym z numerów Przemysłu Chemicznego (Nr. 3, 1948, 188) referowano wyniki badań nad wyodrębnieniem tego antybiotyku z hodowli pleśni, *Streptomyces venezuelae* sp. wyizolowanej z gleby w pobliżu Caracas, Wenezuela.

Po szeregu badań na zwierzętach zastosowano ją u ludzi w przypadkach tyfusu plamistego, przenieszonego przez wszy. Wykazano, że ten antybiotyk nadaje się wybitnie do leczenia chorób pochodzenia wirusowego. Efekt stosowania chloromycetyny jest szybki, w przypadkach tyfusu gorączka spada, a pacjent po trzech dniach powraca do zdrowia.

Już pierwsze badania składu ilościowego chloromycetyny wykazały obecność w jej budowie chloru związanego niejonowo. Dalsze prace chemików, prowadzone pod kierownictwem dr Leona A. Sweet nad budową chloromycetyny przyniosły daleko większą sensację. Opublikowano wzór sumaryczny chloromycetyny: $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2$ oraz podano jej budowę:



Chloromycetyna = chloramfenicol.

(Forma (1) — τ —

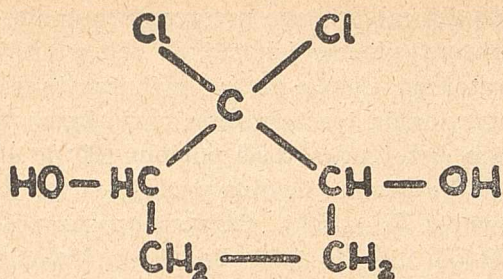
Jest to więc (1)- τ -1-paranitrofenyl-2-dwu-chloroacetamido propan-1,3-diol.

W czasie prac analitycznych nad budową chloromycetyny stwierdzono, że po jej hydrolizie za pomocą kwasów lub zasad tworzą się dwa związki: wolna od chloru zasada i kwas zawierający oba chłory w swej budowie; jak się następnie okazało był to kwas dwuchlorooctowy. Część zasadowa zawierała w swoim składzie oba azoty, jeden z nich w formie pierwszorzędowej grupy aminowej, drugi zaś był pod postacią grupy nitrowej aromatycznej.

Drogą syntezy otrzymano cztery możliwe izomerony (dwa asymetryczne atomy węgla), z których jeden ((1)- τ -), okazał się identyczny z chloromycetyną pod względem własności fizycznych i chemicznych.

Trzy pozostałe izomerony są nieaktywne biologicznie, jak to zostało wykazane w próbach przeprowadzonych na zwierzętach. Smadel i współpracownicy wykazali, że syntetyczna chloromycetyna zdaje się mieć te same własności rickettsia i wiruso - statyczne w infekcjach doświadczalnych i tę samą przydatność w leczeniu tyfusu u ludzi, co chloromycetyna otrzymana drogą fermentacji.

Sensacyjność budowy chloromycetyny polega na obecności w niej grupy nitrowej, stwierdzenie tego faktu powstawania w metabolizmie pleśni *S. venezuelae* sp. jest przeciwieństwem do dotychczasowych założeń biochemii, uważano bowiem, że związki nitrowe są toksyczne dla organizmów żywych i nie mogą powstawać jako produkty metabolizmu. Odnośnie stwierdzenia obecności kwasu dwuchlorooctowego w budowie cząsteczki chloromycetyny, prof. H. Raistrick zwraca uwagę na fakt, że już poprzednio wykryto produkty metabolizmu grzybów, zawierające chlor niejonowy. Związkiem tym jest caldariomycyna: $C_5H_8O_2Cl_2$, 2,2-dwu-chlor-cyklopentan-1,3-diol:



USA

Tlen w produkcji wodoru i gazu do syntezy

Industrial and Engineering Chemistry, 40, (1948), 559—582.

Procesy produkcji na dużą skalę wodoru i gazu do syntezy są w zasadzie identyczne. Koszt wodoru przy otrzymywaniu paliwa płynnego przez uwodornienie węgla stanowi od $\frac{1}{3}$ do $\frac{1}{2}$, zaś koszt gazu do syntezy — większą część kosztów produktu, otrzymanego w syntezie metodą Fischer — Tropscha.

W o d ó r. Z szeregu możliwych metod otrzymywania wodoru, opłacalne i stosowane na dużą skalę są trzy: 1) frakcjonowanie skroplonych gazów zawierających wodór (gaz koksowniczy), 2) przeróbka gazowych węglowodorów (np. gaz ziemny), 3) konwersja CO z gazu wodnego, za pomocą pary wodnej na katalizatorze. Metoda (2) jest interesująca ze względu na tworzenie się dużej ilości lekkich węglowodorów przy uwodornianiu węgla. Metoda (3) jest stosowana na wielką skalę dla produkcji wodoru do syntezy paliw płynnych. Ogólnie biorąc, każdy sposób, dający tani gaz wodny, pozwoli otrzymać przez konwersję, tani wodór do hydrogenacji węgla i tani gaz do syntezy Fischer — Tropscha.

Gaz do syntezy powinien posiadać skład dostosowany do katalizatora, warunków reakcji i żadanego produktu. Zazwyczaj skład gazu jest ($1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$) dla katalizatorów kobaltowego i niklowego oraz ($1 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$) dla katalizatora żelazowego. Powiększenie stosunku $\text{CO} : \text{H}_2$ daje więcej olefin, duży nadmiar wodoru — węglowodory nasycone. Zawartość olefin maleje przy zmianie katalizatorów w kolejności: Fe, Co, Ni. Zapotrzebowanie gazu do syntezy: teoretyczna wydajność surowego ciekłego produktu jest około 268 l/1000 m^3 gazowej mieszanki ($1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$).

Jak widać w budowie tego związku znajduje się układ $-\text{CCl}_2-\text{CH}-\text{OH}$ (analogia do kw. dwuchlorooctowego, wchodzącego w budowę chloromycetyny). Godnym podkreślenia jest fakt, że syntetyczna chloromycetyna jest znacznie tańszym produktem od otrzymywanej drogą fermentacji (w przeciwieństwie do penicyliny, której synteza nie opłaca się ze względu na małą wydajność).

Z. Eck.

Praktycznie, wydajność węglowodorów, nie licząc metanu, etanu i etylenu wynosi 188 do 200 l/1000 m^3 gazu. Dla częściowego choćby pokrycia zapotrzebowania na paliwo motorowe, przy dzisiejszym rozwoju techniki, konieczna jest olbrzymia ilość gazu, np. dla produkcji 30000 hl. surowego oleju należy zużyć około 20 000 000 m^3 gazu. Dla otrzymania takich ilości muszą być stosowane metody o wielkiej wydajności. Użycie nowoczesnych gazogeneratorów periodycznych byłoby możliwe, lecz wymagają one koksu dobrej jakości. Podaż takiego koksu jest ograniczona przez duże zapotrzebowanie jego ze strony istniejących przemysłów: chemicznego, metalurgicznego i in., a koszt stosunkowo wysoki. Paliwa niskiej jakości nie wytrzymują dużych szybkości podmuchu, koniecznego dla uzyskania dostatecznej ilości ciepła w złożu w generatorach periodycznych. Dla całkowitego zgazowania takich paliw dopływ ciepła do złoża powinien być ciągły, albo przez ogrzewanie zewnętrzne (jak w piecach koksowniczych), albo przez zastosowanie obiegu gazów (przenoszących ciepło z regeneratorów), albo przez częściowe spalanie paliwa tlenem. Metody całkowitej gazyfikacji, opartej na ogrzewaniu zewnętrznym lub obiegu gazowym, są użyteczne tylko dla paliw o dostatecznej zdolności reagowania (węgiel brunatny), podczas gdy metody tlenowe mogą być stosowane do każdego paliwa.

Metody zgazowania przy zastosowaniu tlenu można podzielić jak następuje:

A. Zgazowanie rozdrobnionego paliwa w złożu fluidalnym.

B. Zgazowanie pyłowego paliwa w zawiesinie. 1. gazyfikacja jednostopniowa, 2. zastosowanie obiegu gazowego.

C. Zgazowanie rozdrobnionego paliwa w złożu nieruchomym: 1. pod ciśnieniem normalnym, 2. pod ciśnieniem zwiększonym.

D. Zgazowanie paliwa bryłowego w złożu nieruchomym: 1. normalna metoda rusztowa, 2. metoda płynnego żużla.

Do grupy A należy generator Winklera. Jest to metoda zgazowania paliwa w stanie fluidalnym, stosowana na wielką skalę. Początek jej sięga r. 1921, pierwszy generator fabryczny uruchomiono w 1926 r., zaś w 1933 r. jedna z wielkich jednostek tego typu dostarczała do 70 000 m³/godz. gazu do produkcji benzyny syntetycznej. Zasada działania polega na przepuszczaniu mieszaniny pary wodnej z tlenem przez złożo rozdrobnionego paliwa. Warunki przepływu gazów są tak dobrane, że cząsteczki stałego paliwa znajdują się w stanie fluidalnym, zachowując się bardzo podobnie do wrzącej cieczy. Mieszanie złoża przez gazy powoduje prawie jednakowy rozkład temperatur w całej strefie zgazowania. Największy generator w Leunie miał 5,5 m $\varnothing$, oraz około 13 m wysokości. Jako paliwo stosowano węgiel brunatny o ziarnie od 2,0 do 5,6 mm; 55% węgla dostarczonego do generatora zostaje zgazowane, 40% opuszcza aparat jako pył, zaś 5% przechodzi do popiołu. W złożu utrzymuje się temperaturę około 500° F poniżej punktu mięknięcia popiołu. Tlen do podmuchu 98%-owy otrzymywano z instalacji Linde — Frankla. Generator Winklera odznacza się jedną z najwyższych intensywności zgazowania na jednostkę powierzchni przekroju poprzecznego. Jest to wynikiem doboru paliwa oraz ścisłego kontaktu złoża z gazami (drobne ziarno i burzliwy ruch złoża). Stosunek H₂ : CO waha się od 0,91 do 1,65, przy zawartości metanu 0,7 do 1,5%. Obsługa jednego generatora składa się z 4 osób.

B. Zgazowanie paliwa w zawieszinie. Metoda jednostopniowa. Generator pyłowy Koppersa. Pierwszą instalację doświadczalną zbudowano w 1938 r. w Schwarzhede. Metoda polega na spalaniu pyłu węglowego przy niedoborze tlenu, oraz na dodaniu przegrzanej pary do mieszaniny gorących gazów. Pył węglowy porwany strumieniem tlenu, zasilą dysze umieszczone na skrajach cylindrycznego, poziomego generatora. Przegrzana para wdmuchiwana jest w płonącą mieszaninę paliwa z tlenem, przez pierścieniowe otwory na obwodzie dysz. Produkty gazowe przechodzą na-

stępnie dla całkowitego przereagowania do cylindrycznej, pionowej komory nad właściwym generatorem. Ciepło gazów wykorzystane jest dla otrzymania i przegrzania pary. Zgazowanie węgla o dużej zawartości popiołu (25 do 40%) daje dobre wyniki. Ogólna wydajność zgazowania wynosi 75 — 80%. Otrzymany gaz posiada H₂:CO od 1,28 do 1,43 dla węgla brunatnego i 0,63 do 1,0 dla węgla kamiennego, nie zawiera przy tym nawet śladów węglowodorów. Wydajność generatora wynosi 21 500 m³/godz. gazu do syntezy. Zużycie paliwa 100 ton pyłu węglowego dziennie.

Zastosowanie tlenu i obiegu gazowego: generator Schmalfeldta. Przeznaczony dla zgazowania surowego, grubego węgla brunatnego. Do podgrzewania gazów obiegowych, dostarczających ciepło dla reakcji endotermicznych, używano regeneratorów, opalanych gazem z oddzielnych generatorów pomocniczych. Podsuszony węgiel brunatny zgazowuje się w strumieniu gorących gazów cyrkulacyjnych i pary, przepływających przez dwa główne, szeregowo ustawione generatory. Nad drugim z nich znajduje się suszarnia, zasilana surowym, grubym węglem brunatnym. Nagie ogrzanie surowego węgla za pomocą gorących gazów, powoduje jego wyprażenie z eksplozywną gwałtownością. Gazy, wilgoć i wysuszony węgiel przechodzą przez separator, z którego część węgla idzie do pierwszego generatora głównego do zgazowania, pozostałość zaś do pomocniczych generatorów grzejących. W praktyce zespół nie pracował tak, jak zaprojektowano. Wydajność praktyczna wynosiła maks. 16 100 m³/godz., przy zaprojektowanej 21 500 m³/godz. Jest to jedyna metoda przerabiająca w skali fabrycznej surowy węgiel brunatny.

C. Zgazowanie rozdrobnionego paliwa w złożu nieruchomym. 1) Przy ciśnieniu normalnym. Jest to ogólnie znana i oddawna praktykowana metoda z zastosowaniem podmuchu powietrznego. 2) Zgazowanie pod ciśnieniem zwiększonym: generator Lurgi. Mimo, iż ogólne zasady metody znane były od kilku lat, dokładne dane opublikowano w 1945 r. Pierwsze generatory na dużą skalę uruchomiono w 1936 r., zaś w 1942 r. jeden z zakładów tego typu dostarczał 248 000 m³/dzień gazu. Paliwo zgazowuje się w złożu nieruchomym, spoczywającym, podobnie jak w niektórych zwykłych generatorach, na ruszcie obrotowym.

Generator jest zaopatrzony w pancerz ciśnieniowy i urządzenie dla ładowania węgla i odprowadzania popiołu pod ciśnieniem. W normalnym generatorze zgazowanie bardzo rozdrobnionego paliwa napotyka na trudności ze względu na opory złoża przy przepływie gazów. Tworzą się zazwyczaj kanały, trudne do zlikwidowania. Ponieważ szybkość gazu przy wysokich ciśnieniach spada proporcjonalnie do wzrostu ciśnienia, przeto opory przepływu przez złożę maleją i kanały nie powstają. Wzrost ciśnienia zwiększa też szybkość zgazowania, oraz ułatwia oddzielenie smoły i oleju, ochłodzenie gazu i usunięcie dwutlenku węgla i siarki. Paliwo jest osuszane w gardzieli generatora przez gazy odlotowe. Suchy węgiel (niekoksujący) wędruje w dół generatora, przechodząc kolejno przez strefę zgazowania i spalania. Temperaturę w strefie spalania utrzymuje się poniżej punktu topnienia popiołu przez odpowiednie dozowanie tlenu i pary wodnej. Skład gazu zależy od temperatury i ciśnienia. Zawartość metanu wzrasta z ciśnieniem, natomiast maleje w wyższych temperaturach. Zgazowanie węgla o zawartości do 30% popiołu daje dobre wyniki. Temperatura przegrzania pary — 480°. Generator otulony jest podwójnym płaszczem — zewnętrzny pracuje jako ciśnieniowy, wewnętrzny obejmuje właściwy generator. Przestrzeń między płaszczami wypełnia woda, przy czym ciśnienie pary jest równe ciśnieniu wewnątrz komory generatora, tj. ok. 20 atm. Surowy gaz wymywa się wodą pod ciśnieniem, a następnie oczyszcza na masie Lux. Otrzymany gaz posiada dużą wartość opałową, zaś stosunek $H_2:CO$ jest 2,66 do 3,12. Ciśnieniowa metoda zgazowania posiada duże zalety dla produkcji gazu miejskiego, szczególnie w rejonach, gdzie dostępny jest tanię paliwo.

D. Zgazowanie paliwa bryłowego w złożu nieruchomym. 1) Normalna metoda rusztowa ma zastosowanie do gazyfikacji koksu i węgla mieszaniną powietrza i pary wodnej. Zamiast powietrza można z pewnymi zastrzeżeniami używać tlenu. 2) Metoda płynnego żużła: paliwo, zawierające popiół o niskiej temperaturze topnienia jest trudne do przeróbki. W tym celu stosuje się generatory z odprowadzaniem żużła w stanie płynnym. Generator *Thyssen - Galocsy* jest stosunkowo najlepiej opisany w literaturze, chociaż brakuje szczegółów jego pracy. Małe generatory tego typu czynne były przed wojną; w r. 1943 i 1944

uruchomiono większe jednostki przerabiające 40 ton/dzień paliwa dla syntezy Fischer—Tropscha. Zasadniczo aparat ten przeznaczony jest do paliwa bryłowego w złożu nieruchomym. Produkty spalania gazu za pomocą mieszanki pary z tlenem skierowane są na złożę; uzyskana temperatura jest odpowiednia dla reakcji i stopienia popiołu. Na wyższym poziomie doprowadza się wtórny tlen. Stosowane są topniki utrzymujące w stanie stopionym żużel, który jest odprowadzany u podstawy aparatu. Z najniższej warstwy żużla odprowadza się stopione żelazo, tworzące się w niewielkiej ilości w procesach redukcyjnych. Generator typu *Leuna* różni się nieco od poprzedniego, a mianowicie: a) nie doprowadza się palnego gazu do mieszanki tlenowo - parowej, oraz b) nie doprowadza się wtórnego tlenu. Uzyskuje się do 1700°. Można stosować różnorodne paliwo; zazwyczaj stosowano wypalki zawierające około 50% C. Wydajność generatora do 16 000 m³ przy zasilaniu koksem metalurgicznym oraz 8 900 m³ przy paliwie odpadkowym. Stosunek $H_2:CO$ jest 0,5 dla koksu i 0,35 dla wypalków. Generator nadaje się dla paliwa gorszego, odpadkowego.

Z przeglądu metod zgazowania wynika, że jeżeli ma być produkowany gaz dla przeróbki na paliwo motorowe, należy tak prowadzić proces, aby wyzyskać smołę i oleje węglowe. Można to osiągnąć bądź przez zastosowanie metody dającej gaz i produkty uboczne w jednym procesie (np. przy użyciu generatora ciśnieniowego), albo za pomocą metody dwustopniowej. Jeżeli natomiast ma być produkowany gaz do syntezy paliwa jednocześnie z gazem miejskim, w oparciu o bazy antracytu, to stosować należy metody jednostopniowego zgazowania. Jeżeli dostępny jest tani pył węglowy, dobre wyniki daje sposób zawieszinowy, pozwalający na większe szybkości spalania, niż metody o stałym złożu. Dla węgla koksujących lepiej nadają się generatory ze złożem fluidalnym, niż z nieruchomym. Przy wyborze między metodą fluidyzacyjną, a zawieszinową należy brać pod uwagę żadaną jakość gazu, zużycie tlenu, paliwa i pary itp. Węgla o dużej zawartości łatwotopliwego popiołu zgazowują się dobrze w generatorach z odprowadzaniem płynnego żużła. Metody zgazowania w zawieszinie są mniej skomplikowane od fluidyzacyjnych z ich wielostopniowymi cyklonami dla oddzielania i zawracania rozpylonego paliwa.

L. L.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

A. G. GAYDON: „Spectroscopy and Combustion Theory“ Chapman and Hall Ltd., London 1948, str. 242, II wydanie.

Zagadnienie zastosowania spektroskopii do badania mechanizmu procesów zachodzących podczas palenia, interesujące jest zarówno dla chemika jak i dla fizyka. Chemik oczekuje od tej metody uzupełnienia wyników, osiągniętych na drodze czysto chemicznych badań, przed fizykiem zajmującym się spektroskopią otwiera się obszerne, wdzięczne pole do pracy.

Książka dr A. G. Gaydona jest monografią poświęconą temu zagadnieniu. Autor porusza w swojej monografii parę grup zagadnień. W pierwszym rozdziale Gaydon podaje, z myślą o nieobeznanym z podstawami spektroskopii czytelniku, ustęp dotyczący budowy i interpretacji widm cząsteczkowych; w drugim jest mowa o sposobach wytwarzania widm emisyjnych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na pobudzenie w płomieniu. Rozdziały III—IV poświęcone są opisowi wyników badań spektralnych różnego rodzaju płomieni: wodowego, węglowodorowego, tlenku węgla i innych związków nieorganicznych. W rozdziałach tych zwrócono specjalną uwagę na płomienie o niskiej temperaturze i płomienie, które pojawiają się podczas wybuchów zachodzących w motorach spalinowych. W rozdziałach od IX do XV znajdujemy głębsze omówienie poszczególnych procesów odgrywających rolę w mechanizmie palenia: widma ciągłe, absorpcyjne, widma w obszarze podczerwonym, czas życia cząstek pobudzonych, energia dysocjacji, temperatura płomienia. W rozdziale XVI i ostatnim autor podaje swoje własne myśli dotyczące dróg, jakimi powinna pójść spektroskopia współczesna w badaniach płomieni.

Autor tu mocno podkreśla konieczność przesunięcia punktu ciężkości z badań o charakterze jakościowym na badania ilościowe, które mogą się przyczynić w sposób decydujący do opracowania pełniejszego i pewniejszego obrazu mechanizmu procesów zachodzących w płomieniu. W dodatkach znajdujemy bliższe dane, dotyczące emisji cząsteczek, lub grup atomowych występujących w płomieniu. Są to: długości fal prążków, ich natężenia, podporządkowania poziomom energetycznym, wartości

energii dysocjacji i momenty bezwładności.

Szczegółowo opracowana bibliografia zawiera 301 pozycji, w tym oryginalnych prac autora 16.

W tekście znajdujemy 13 rysunków, 7 tablic i 4 plansze z reprodukcjami widm różnych płomieni.

Całość napisana jest językiem jasnym i w sposób interesujący.

T. S.

Inż. dr RUDOLF BARTA: **Keramika** Oddíl II — **Zarovzdorne zbozi**, cast 1. (Ceramika, dz. II Materiały ogniotrwałe, cz. I), Praha 1948, str. 701, rys. 405.

Z każdym rokiem wzrasta znaczenie materiałów ogniotrwałych dla przemysłu hutniczego i chemicznego. Jednocześnie wzrastają wymagania, które tym materiałom stawiamy, a w związku z tym dążenie do produkcji coraz to nowych typów materiałów przystosowanych do różnych celów. Przemysł materiałów ogniotrwałych nie zadawała się dziś już jak dawniej jedynie nagromadzonymi empirycznymi obserwacjami, lecz opiera się na mocnych podstawach naukowych.

W języku polskim nie mamy żadnej poważniejszej monografii poświęconej materiałom ogniotrwałym, wobec czego ukazanie się książki napisanej przez wybitnego specjalistę czeskiego, z którym od ćwierć wieku utrzymujemy bliskie stosunki koleżeńskie, witamy z radością, oczekując na obiecany drugi tom.

Pomyślana bardzo szeroko książka prof. Barty o materiałach ogniotrwałych stanowi drugą część jego wielkiego, nieukończonego jeszcze dzieła p.t. **K e r a m i k a** (Ceramika); część pierwsza wydana przed kilku laty poświęcona jest ceglarstwu (Cihlarske zbozi).

Pierwszy tom książki o materiałach ogniotrwałych zaczyna się od ciekawego zarysu historycznego, następnie autor podaje normy materiałów ogniotrwałych i przechodzi w rozdziale III do szczegółowego omówienia surowców czechosłowackich, uwzględniając zresztą również ważniejsze surowce zagraniczne.

W rozdziale IV autor bardzo obszernie omawia przygotowanie surowców i aparaty stosowane w tym celu, podając wiele bardzo dobrych rysunków oraz szereg tablic, charaktery-

zujących stosowane aparaty, ich wymiary, ciężar itp.

Dalsze rozdziały: V, VI i VII poświęcone są formowaniu wyrobów przeznaczonych do wypalania, suszenia i wypalaniu.

Na wstępie do omawiania procesów cieplnych podano zestawienie metod pomiarów temperatury, ciągu i ilości przepływających gazów, w rozdziale poświęconym suszeniu autor obok zestawienia porównawczego różnych typów suszarni, podaje również krótką teorię suszenia.

W rozdziale poświęconym wypalaniu prof. Barta omawia zastosowanie paliwa stałego, ciekłego i gazowego, paleniska używane do spalania różnych typów paliwa, w szczególności różne od najstarszych do najnowszych typy generatorów do otrzymywania gazów palnych, wreszcie piece stosowane w ceramice. Autor nie ogranicza się do spisu aparatów, lecz wiele uwagi poświęca bilansom generatorów i pieców oraz czynnościom przy prowadzeniu aparatów i kontroli ruchu.

Rozdział VIII — ostatni — poświęcony jest omówieniu zmian zachodzących przy wypalaniu materiałów ogniotrwałych; nawiązuje on do odpowiednich rozdziałów w części I dzieła prof. Barty, poświęconego ceglarstwu. Podobnie, jak w całej książce, stanowiącej wszak dopiero część pierwszą dzieła o materiałach ogniotrwałych, autor zajmuje się głównie materiałami szamotowymi i krzemionkowymi. Należy sądzić, że inne typy materiałów oraz

procesy przy ich przygotowaniu omówione będą w zapowieranym tomie II. Rozdział o zmianach przy wypalaniu podaje poglądy na budowę krzemianów i podstawy fizykochemiczne procesów, przebiegających przy wypalaniu mas ceramicznych; liczne wykresy układów dwu- i trójskładnikowych oraz jeden wykres układu czteroskładnikowego, stanowią doskonałą ilustrację tekstu.

Cechą charakterystyczną książki jest połączenie wiadomości o procesach prowadzących od surowca do gotowego wyrobu z praktycznymi wskazówkami dotyczącymi postępowania przy przygotowaniu surowców, formowaniu kształtek i przy prowadzeniu generatorów pieców, kontroli ruchu itp. Bardzo liczne tablice, wykresy, rysunki schematyczne, a szczególnie fotografie aparatów i ich części stanowią cenną pomoc dla studiującego. Obfity materiał informacyjny, zestawiony w książce, pozwoli korzystać z niej nie tylko, jako z podręcznika mającego na celu zapoznanie z technologią materiałów ogniotrwałych, lecz również jako źródła szczegółowych informacji o wszystkich sprawach objętych treścią wydanego tomu. To czego jeszcze dla pełnego obrazu brakuje, np. w dziedzinie pewnych zagadnień teoretycznych, opisu metod badania materiałów itp., znajdzie się zapewne w II obiecanym tomie oraz, być może, w dalszych częściach wielkiego dzieła o ceramice, które będzie niewątpliwie chlubą nauki i techniki ceramicznej bratniego narodu czechosłowackiego.

J. Zawadzki

K O N K U R S

na najlepszy opis metod pracy przodownika, racjonalizatora lub przodującej brygady w przemyśle, budownictwie, rolnictwie, komunikacji i innych dziedzinach życia gospodarczego, powodujących wzrost wydajności, poprawę jakości lub obniżenie kosztów produkcji.

W celu:

- rozpowszechnienia metod pracy przodowników i racjonalizatorów,
- wymiany doświadczeń pomiędzy przodownikami i racjonalizatorami w poszczególnych gałęziach przemysłu i w gospodarce narodowej,
- jak najszerzego propagowania ruchu współzawodnictwa pracy, przodownictwa i nowatorstwa,

- zebrania materiałów dla naukowych uogólnień.

Przegląd związkowy organ CRZZ oraz „Przegląd Organizacji” organ GIP i TNOiK ogłaszają

K O N K U R S

na najlepszy opis metod pracy przodownika, racjonalizatora lub przodującej brygady.

W opracowaniu konkursowym podać należy:

- okoliczności, które skłoniły przodownika lub przodującą brygadę do szukania lep-

szych metod pracy niż stosowane dotychczas,

2. opis wysiłków i starań celem wprowadzenia nowej metody w życie (próby, napotymane trudności techniczne i organizacyjne, stosunek współtowarzyszy pracy itp.),
3. opis istotnych zmian dokonanych w metodzie pracy (jej cel i środki techniczne użyte dla wprowadzenia metody w życie),
4. szczegółowy opis różnicy między dawnym i nowym sposobem (jaka jest kolejność nowych czynności, czas ich trwania i którą czynność należy uważać za decydującą o wynikach nowej metody),
5. uzyskane wyniki mierzone wzrostem wydajności pracy na godzinę lub dniówkę albo podwyższeniem jakości produkcji lub obniżeniem kosztów w porównaniu z wynikami metod stosowanych dotychczas,
6. wpływ nowej metody na wzrost zarobków,
7. zastosowanie i rozpowszechnienie nowej metody pracy w danym zakładzie, w gałęzi przemysłu i w innych zakładach,
8. jakie przedsięwziąć środki dla rozpowszechniania ulepszonej metody pracy.

Opis powinien być zwięzły i w miarę możliwości sporządzony na maszynie.

Opis może być uzupełniony rysunkami, jeżeli są one potrzebne dla lepszego przedstawienia istoty zmian w metodzie pracy.

Wyróżnione prace będą opublikowane w „Przeglądzie Związkowym“, „Przeglądzie Organizacji“ i w innych czasopismach, lub wydane w formie broszur. Autorzy opublikowanych prac otrzymają honorarium autorskie.

Sąd Konkursowy przyzna nagrody za najlepsze spośród prac wyróżnionych.

trzy	po 100.000 zł
dwie	„ 50.000 „
pięć	„ 30.000 „
osiem	„ 25.000 „
dziesięć	„ 10.000 „

Przodownicy pracy, racjonalizatorzy lub przodujące zespoły, napotykając na trudności przy opracowaniu opisu metody pracy winni się zwrócić do organizatorów konkursu. Organizatorzy konkursu udzielą im wszelkiej pomocy potrzebnej do opracowania opisu metody ich pracy.

Udział w nagrodach przysługuje przodownikowi, racjonalizatorowi lub przodującej brygadzie jak i autorowi jeżeli przodownik sam nie jest autorem.

W Sądzie konkursowym wezmą udział przedstawiciele związków zawodowych, zrzeszeń technicznych i stowarzyszeń naukowych.

Prace nadsyłać należy w kopertach adresowanych: Redakcja Przeglądu Związkowego, CRZZ, Warszawa, Kopernika 36 lub Redakcja „Przeglądu Organizacji“ — Warszawa, Niemcewicza 9 m. 14 — „Konkurs na opis metody pracy“.

Wyróżnione opisy będą przedmiotem naukowych opracowań.

Przodownicy, inżynierowie, technicy i majstrowie popularyzujcie konkurs, rozpowszechniajcie przodujące metody pracy i wzbogacajcie naukę doświadczeniem i osiągnięciami czołowych ludzi pracy!

WYTYCZNE

dla autorów opisów oraz uczestników konkursu na najlepszy opis metod pracy przodownika, racjonalizatora lub przodującej brygady.

A. CEL KONKURSU

We wszystkich gałęziach przemysłu i gospodarki narodowej obserwujemy od dłuższego czasu rozwój ruchu współzawodnictwa pracy powodujący wysuwanie się na czoło klasy robotniczej, przodowników pracy oraz przodujących brygad. W ramach ruchu współzawodnictwa socjalistycznego począł rozwijać się ruch racjonalizatorski, nowatorski i wynalazczości robotniczej, będący wyrazem nowego stosunku klasy robotniczej do pracy w warunkach ustroju ludowego.

Ulepszone metody pracy w ramach tego ruchu i uzyskane doświadczenia powinny być gromadzone i opracowywane celem szerokiego ich rozpowszechniania. Osiągnięcia tego masowego ruchu przyczynią się do zwiększenia wydajności pracy, wykonywania i przekraczania planów i zacierania różnic między pracą umysłową i fizyczną a tym samym przyspieszą nasz marsz ku socjalizmowi. Doceniając powyższe „Przegląd Związkowy“ (dawniej Robotniczy Przegląd Gospodarczy), organ Centralnej Rady Związków Zawodowych, oraz „Przegląd Organizacyjny“, organ Głównego Instytutu Pracy, ogłosiły konkurs na najlepszy opis metod pracy przodownika, racjonalizatora lub przodującej brygady w przemyśle, budownictwie, rolnictwie, komunikacji i innych dziedzinach życia gospodarczego. Konkurs powinien przyczynić się do zmobilizowania przodujących robotników, majstrów i pracowników technicznych do walki o postęp techniczny.

B. UCZESTNICTWO W KONKURSIE.

Uczestnikiem konkursu może być sam twórca nowej metody pracy, lub brygada stosująca nową metodę. Opis może być również sporządzony przez osobę trzecią w porozumieniu z twórcą nowej metody lub brygady stosującej ją. W konkursie mogą brać udział pracownicy wszystkich dziedzin życia gospodarki narodowej.

C. WSKAZÓWKI OGÓLNE

1) W nadesłanym opisie należy podać nazwisko, imię i dokładny adres uczestnika konkursu. W przypadku gdy opis nadesłany jest przez brygadę lub sporządzony przy współudziale osoby trzeciej, należy podać również nazwiska i adresy wszystkich współuczestników.

2) Pisać należy tylko na jednej stronie arkusza, numerując bieżąco poszczególne strony.

3) Pożądane jest nadsyłanie opisu przepisanego na maszynie. W razie posługiwania się pismem ręcznym należy pisać czysto i wyraźnie.

4) Pisać należy zwięźle w sposób jasny i zrozumiały, zwracając przy tym uwagę na dokładne opisanie istotnych szczegółów.

5) W miarę możliwości pożądane jest załączenie do opisów odpowiednich rysunków, wykresów i fotografii.

D. SPOSÓB SPORZĄDZANIA OPISU

1. Okoliczności powstania nowej metody pracy. W opisie należy podać: 1) okoliczności, które skłoniły racjonalizatora - nowatora lub brygadę do poszukiwania i zastosowania nowej metody (np. chęć do zwiększenia wydajności pracy, zmniejszenie wysiłku, zwiększenie zarobku itd.).

2. Trudności i przeszkody na które napotykało wprowadzanie nowych metod pracy oraz sposób, w jaki zostały one przezwyciężone.

3. W opisie należy podać stosunek współtowarzyszy pracy i kierownictwa do nowej metody pracy i jej inicjatora oraz zaznaczyć czy ewentualna początkowa niechęć została przełamana.

II. CHARAKTERYSTYKA NOWEJ METODY PRACY

We wstępie należy określić rodzaj i charakter pracy uczestnika konkursu.

W opisie nowej metody należy uwzględnić następujące charakterystyczne jej cechy:

1. Skrócenie czasu pracy,
2. zniesienie lub skrócenie zbędnych przerw,
3. zmiana ruchów lub kolejności ruchów w cyklu pracy,
4. racjonalniejszy podział pracy,
5. zmiana ustawienia maszyn i narzędzi, ułatwiająca pracę,

6. zmiana w dostawie lub ułożeniu materiałów,
7. praca wielowarsztatowa,
8. łączne wykonanie kilku czynności, wchodzących w zakres kilku specjalności,
9. ulepszenie narzędzi,
10. ulepszenie konstrukcji maszyn,
11. pełniejsze wykorzystanie techniki (mechanizacja i automatyzacja),
12. zwiększenie wydajności maszyn,
13. ulepszenie i zmechanizowanie transportu,
14. intensyfikacja procesów produkcyjnych,
15. zastosowanie ulepszonych lub tańszych materiałów, surowców,
16. oszczędność surowców, maszyn, narzędzi, energii itp.

III. RÓŻNICE MIĘDZY NOWĄ A STARĄ METODAMI PRACY

W opisie należy porównać wyniki nowej metody z wynikami starej. Należy rozłożyć cykl pracy na poszczególne operacje i określić, jeżeli to jest możliwe, czas ich trwania PRZED i po zastosowaniu nowej metody. W przypadku opisu nowej metody pracy wykonywanej zespołowo przez brygady, wskazane jest podanie czasu pracy każdego członka zespołu. Należy opisać wzajemną zależność czynności wykonywanych przez poszczególnych członków zespołu.

IV. WYNIKI NOWEJ METODY

W opisie należy podać korzyści wynikające z zastosowanej metody pracy wyrażone przez:

- a) wzrost wydajności pracy (na godzinę lub dniówkę),
- b) podwyższenie jakości produkcji,
- c) obniżenie kosztów produkcji,
- d) ułatwienie pracy,
- e) zwiększenie bezpieczeństwa pracy,
- f) wzrost zarobków.

Pożądane jest dla porównania wyników określenie powyższych elementów przed i po zmianie metody w liczbach bezwzględnych lub procentach.

V. ROZPOWSZECZENIE NOWEJ METODY

Pożądane jest podanie:

1. czy nowa metoda pracy przyjęła się w danym zakładzie, co w tym kierunku uczyniono, oraz co jeszcze uczynić należy.
2. Czy nowa metoda została przeniesiona do innych zakładów pracy (danej gałęzi przemysłu lub innej).
3. Jakie nowe formy rozpowszechnienia przodujących metod pracy autor proponuje.

E. UWAGI KOŃCOWE

Cel konkursu zostanie osiągnięty, jeśli wyniki konkursu przyczynią się wydatnie do realizacji planu sześćdziesięcioletniego. Dlatego też niezbędnym jest masowy udział w nim przodowników, racjonalizatorów, nowatorów i wynalazców. Właściwe sporządzenie opisów nowych metod pracy ułatwi ocenę nadesłanych prac i zapewni autorom możliwości uzyskania nagród oraz pełne wykorzystanie dokonanych usprawnień. Z tego też wzglę-

du powinny zawierać wyłącznie fakty realne zgodne z rzeczywistością.

W razie napotykania trudności technicznych lub innych w sporządzaniu opisu, należy zwracać się do organizatorów konkursu, którzy dołożą starań, aby te trudności usunąć i zapewnić każdemu przodownikowi, racjonalizatorowi i nowatorowi możliwość wzięcia udziału w konkursie.

KOMITET ORGANIZACYJNY KONKURSU

Wydrukowano nakładem C.Z.P. Chem. następujące tomy zbiorowego wydawnictwa pt.:

„CHEMIA i TECHNIKA“

TOM I

Atom i cząsteczka.

C z ę ś ć I

Elektronowa teoria budowy związków chemicznych.

1. Prof. T. Miłobędzki. Układ periodyczny pierwiastków w świetle nauki o elektronach.
2. Prof. W. Tomassi. Elektronowa teoria wiązań.
3. Sp. Doc. Z. Macierewicz. Zdolność do reakcji związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań.

C z ę ś ć II

Przemiany jądra atomowego.

1. Prof. A. Dorabialska. Jądro atomowe.
2. Prof. A. Dorabialska. Promieniotwórczość naturalna.
3. Prof. A. Dorabialska. Promieniotwórczość sztuczna.
4. Prof. A. Dorabialska. Bomba atomowa.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — złotych 200 —

Stron 168.

TOM II

Chemia syntetycznych środków lekarskich.

1. Prof. T. Urbański. Historia chemoterapii.
2. Sp. Doc. Z. Macierewicz. Sulfanilamidy.
3. Prof. B. Supniewski. Nowe środki nasenne, odurzające i znieczulające.
4. Prof. W. Mozołowski. Mechanizm chemicznych detoksykacji ustroju.
5. Inż. A. Piotrowski. Rozwój światowego przemysłu farmaceutycznego w latach ostatnich.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — złotych 220. —

Stron 133.

TOM III

Chemia enzymów i procesów fermentacyjnych.

1. Prof. E. Sym. Obecne poglądy na budowę enzymów.
2. Prof. E. Sym. Procesy oksydoredukcyjne w biologii.
3. Doc. I. Chmielewska. Chemia antybiotyków.

4. Doc. I. Chmielewska. Charakterystyka i typy procesów enzymatycznych.
5. Doc. W. Kuryłowicz. Sposoby produkcji antybiotyków.
6. Prof. K. Bassalik. Istota fermentacji tlenowych.
7. Prof. K. Bassalik. Fermentacje tlenowe wywołane przez pleśnie.
8. Prof. K. Bassalik. Bakteryjne fermentacje beztlenowe.
9. Prof. E. Pijanowski. Fermentacja mlekowa i jej zastosowanie w przemyśle owocowo-warzywnym i mleczarskim.
10. Prof. W. Sławiński. Fermentacja etanolowa, jej znaczenie i zastosowanie w przemyśle.
11. Inż. Z. Eckstein. Produkcja drożdży i biologiczna synteza białka.

Stron 368.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — złotych 450. —

TOM IV

Nowoczesne metody badań fizyko-chemicznych.

1. Dr J. Ciborowski. Metody matematyczne w inżynierii chemicznej.
2. Mgr Z. Gajewski. Pomiary temperatur.
3. Mgr W. Pietraszewicz. Pomiary ciśnień i natężenia przepływów.
4. Prof. W. Świętosławski. Metodyka pomiarów porównawczych fizyko-chemicznych.
5. Prof. W. Trzebiatowski. Mikroskopia i rentgenografia.
6. Prof. W. Kemula. Konduktometria potencjometria i polarografia.
7. Prof. E. Józefowicz. Kinetyka zjawisk chemicznych.
8. Dr S. Hempel. Zjawiska adsorpcji.
9. Inż. J. Hurwic. Momenty dipolowe.
10. Dr J. Ścisłowska. Podstawy spektrochemii stosowanej.
11. Prof. W. Tomassi. Aktywność w termodynamice chemicznej cz. I i II.

Stron 438.

Cena dla uczącej się młodzieży i członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników — złotych 450. —

Prenumerata roczna 2000. — zł., 1/2 roczna 1000

Cena numeru 200. — zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian, Prof. Leśniński Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamoyski Tadeusz,
Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 58.02. Konto w P. K. O. Nr I-4680. Redaktor inż. F. Wajngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 50.000 zł., 1/2 strony 30.000 zł., 1/4 strony 20.000 zł., 1/8 strony 10.000 zł.

Składano i drukowano w druk. RSW „Prasa“ Al. Jerozolimskie 85. Nr. zam. 2262 14.X — 1600 egz. B - 93579

