

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	367	Mededelingen van verschillende aard.	384
Prof. Dr. D. W. van Krevelen, Problemen bij het ont- Mededelingen van het Secretariaat. — Secties.		Wij ontvingen.	385
Boekbesprekingen.	380	Vraag en Aanbod.	386
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	382	Aangeboden betrekkingen.	386
Personalía.	383	Gevraagde betrekkingen.	386
Verenigingsnieuws.	383	Agenda van vergaderingen.	386
Mededelingen van het Secretariaat. — Secties.			
Mededelingen van verwante verenigingen.	384		

Verhandelingen, Overzichten, VerslagenProblemen bij het ontwerpen van reactoren
in de chemische techniek*)

door D. W. van Krevelen

66.021.9

Staatsmijnen in Limburg — Centraal Laboratorium · Geleen

Following an outlined systematics of the performance of technical processes, four points are discussed in more detail.

1. the problematics of mixing and transport with regard to the course of the reaction;
2. the consequences of simultaneous mass transfer and chemical reaction in reactors with gas-liquid systems;
3. the influence of the structural composition of catalysts on the results of catalytic reactions;
4. the design of autothermal reactors and a consideration on their stability.

Each of these subjects is elucidated by examples from practice.

Inleiding.

Het ontwerpen van reactoren vormt een gebied der „Chemical Engineering”, dat in de laatste jaren een steeds toenemende belangstelling geniet. Dit is uiteraard begrijpelijk. Het gaat in de chemische techniek uiteindelijk om de chemische omzetting; alle andere enkelvoudige bewerkingen dienen slechts als voorbereiding of als afsluiting van de chemische omzetting; men kan dus met recht het ontwerpen van reactoren als de kern van de Chemical Engineering beschouwen.

Het gebied is dermate groot, dat ik mij noodzakelijkerwijs zal moeten beperken. Uiteraard zal ik mij daardoor vooral richten tot die problemen, die gedurende de laatste jaren in mijn eigen laboratorium het voorwerp van min of meer uitvoerig wetenschappelijk onderzoek zijn geweest.

Teneinde deze problemen in het verband van het geheel te kunnen bezien, wil ik beginnen met een korte systematiek, om daarna een viertal speciale onderwerpen te belichten, die ik terloops met praktijkervaringen wil confronteren.

I..Systematiek der technische reactiesystemen.

Een algemene systematiek op dit gebied is nauwelijks te geven, vanwege het zeer grote aantal variabelen dat hier een rol speelt. Ik wil daarom trachten een indeling naar *verschillende* gezichtspunten te ontwikkelen.

A.Classificatie naar kinetische reactietypen.

De chemische omzetting is een stoffelijke verandering, waarin een of meer reactanten (R) en een of meer reactieproducten (P) optreden. Deze reactie kan snel of langzaam zijn (hetgeen in hoofdzaak wordt bepaald door de *reactiesnelheidscoëfficiënt*),

*) Voordracht, gehouden voor de Jaarvergadering van de Afdeling voor Chemische Techniek van het K.I.v.I. en de Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie van de K.N.C.V., te Amsterdam op 23 December 1954.

Als voordracht, getiteld „Probleme der technischen Reaktionsführung” eerder gehouden voor het Jahrestreffen 1954 der Verfahrensingenieure V.D.I. te Aken op 5 October 1954 en gepubliceerd in „Chemie-Ingenieur-Technik”. De publicatie in het Chemisch Weekblad geschiedt met goedkeuring van de Redactie van Chemie-Ingenieur-Technik.

kan warmte-ontwikkeld (*exotherm*) of -absorberend (*endotherm*), kan *enkelvoudig* of *samen-gesteld* zijn, etc. Van de fasen die bij de reactie betrokken zijn zien we hier even af.

Een overzicht van dit gezichtspunt uit geeft fig. 1, waarin overigens alleen de belangrijkste gevallen zijn vermeld.

Voorbeelden van *enkelvoudige* irreversibele reacties zijn bijv. neutralisaties, die alle berusten op binding van een proton door een protonenacceptor (veelal een hydroxylion). *Reversibel* zijn vele katalytische reacties, zoals de ammoniaksynthese en de oxydatie van zwaveldioxyde.

Een *consecutieve* reactie is bijv. de oxydatie van koolwaterstoffen tot zuren of zuuranhydriden, welke gevolgd kan worden door volledige verbranding tot koolzuur en water.

a) $R_1 + R_2 \rightarrow P$ enkelvoudig irreversibel	b) $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$ reversibel
c) $R_1 + R_2 \rightarrow P \xrightarrow{R_2} Q$ consecutief	d) $R_1 + \left. \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \rightarrow P \\ \rightarrow Q \end{matrix}$ simultaan
e) $\left. \begin{matrix} I_1 + R_1 \rightarrow P + I_2 \\ I_2 + R_2 \rightarrow P + I_1 \end{matrix} \right\} \text{enz.}$ kettingreactie	

Fig. 1. Systematiek der technische reacties.
A. Naar reactietypen.

Een voorbeeld van een *simultane reactie* is de gelijktijdige, maar liefst selectief uitgevoerde, absorptie van koolzuur en zwavelwaterstof in alkalische vloeistoffen.

Van de *kettingreacties* zijn de verbrandingsreacties in de *gasfase* wel de bekendste.

Elk reactietype heeft zijn eigen problemen. Zo vormt een typisch probleem bij de reversibele reactie het vinden van het juiste compromis tussen de reactiesnelheid (die bij stijgende temperatuur hoger wordt) en bereikbare conversie (die lager wordt). Bij consecutieve reacties is er steeds het probleem om het primaire reactieproduct in goede opbrengst te verkrijgen en de (meestal schadelijke) volgreactie zo veel mogelijk te beperken. Bij deze indeling naar kinetische reactietypen moeten wij ook het begrip *reactieorde* nog even memoreren.

De *kinetische orde* van een reactie wordt bepaald door de exponent van de reactant-concentraties in de reactiesnelheidsvergelijking. Is de snelheid bijv. recht evenredig met de concentratie van A, dan is de reactie t.o.v. reactant A van de eerste orde. Voor enkelvoudige reacties is de orde vrijwel altijd een geheel getal; kettingreacties hebben haast altijd een „gebroken orde”.

B. Classificatie naar deelnemende fasen.

Er is voorts de indeling naar de aan de omzetting deelnemende fasen. Dit kunnen zijn: de gasfase, een of meer vloeistoffasen en een of meer vaste fasen.

Een schematische samenvatting van de belangrijkste combinaties is gegeven in fig. 2. Hierin stellen F_1 en

F_2 fluïde fasen voor, waarvan er een de gasfase kan zijn en S de vaste fase. R_1 en R_2 zijn de reactanten, P het (of de) reactieproduct(en) en K de eventuele katalysator.

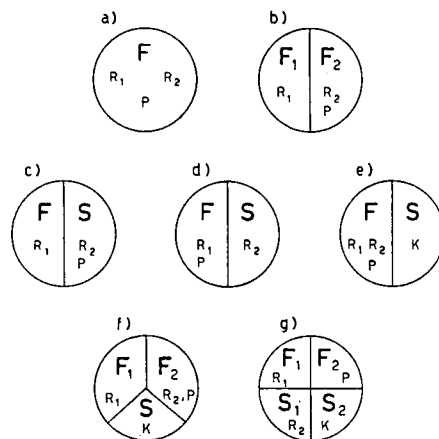


Fig. 2. Systematiek der technische reacties.
B. Classificatie naar deelnemende fasen.

Er is allereerst de mogelijkheid (a) dat de reactie zich afspeelt in slechts een enkele fase; men spreekt dan van *homogene* reactie. Technisch komt de groep der eenphasige reacties betrekkelijk weinig voor, al behoren zeer belangrijke processen, als de verbranding van gasen, er toe.

Van veel groter belang voor de chemische industrie is geval (b), de omzetting tussen twee reactanten welke elk in een afzonderlijke fluïde fase voorkomen; hiertoe behoren alle chemische gasabsorpties, voorts reacties tussen twee onmengbare vloeistoffen, zoals verzepingen en nitreringen.

Groep (c), waarin de vaste stof zelf reactant is, treft men bijv. aan bij de droge zuivering van gasen. Het reactieproduct blijft hier in de vaste fase.

Het omgekeerde geval (d) is weer van groot technisch belang; hiertoe behoort de totale vergassing van vaste brandstoffen, de ontsluiting van ertsen etc.

Ook geval (e) is van eminent technisch belang; het omvat vrijwel alle gevallen van heterogene katalyse.

Meer ingewikkeld zijn de gevallen (f) en (g) waartoe resp. de vethydrogenering en de steenkoolhydrering behoren.

Het spreekt vanzelf dat elk type uit deze systematiek zijn bijzondere problemen met zich brengt. Bij alle heterogene reacties zijn dit vraagstukken van gelijktijdige stof- en warmte-uitwisseling en chemische omzetting. Bij de één-fasige reacties liggen de problemen heel anders; men denke slechts aan de vele nog onbegrepen aspecten van gasvlammen met hun karakteristieke stabiliteitsvoorwaarden.

C. Classificatie naar de verdelingstoestanden der fasen.

Verwant met de vorige indeling is die naar de verdelingstoestanden. Ik wil hier aansluiten bij een indeling van *Wicke* en *Brötz*^{1) 4)} die in tabel I is weergegeven. De indeling valt uiteen in drie hoofdgroepen: de min of meer aaneengesloten lagen, de dichte suspensie en de ijle suspensie. De problemen die hierbij rijzen zijn enerzijds die van de wetmatigheden der stof- en warmteuitwisselingsprocessen bij deze vormen van fasenverdeling, anderzijds die van menging en transport.

Tabel I.
Verdelingstoestanden van heterogene reactiemassa's
(naar E. Wicke⁴).

Phasen	Zware phase in aaneengesloten laag	Zware phase in dichte suspensie	Zware phase in ijle suspensie
G-S F ₁ -S	Vast bed („Fixed Bed“)	Gefluïdiseerde lagen („Fluid Beds“)	Gedispergeerde suspensies („Entrainment“)
G-F ₁ F ₁ -F ₁	Phasencontact in torens en vulmassa's (kolommen met geperforeerde bodem, vullichamen of roerwerk). Lamellenverdeling in filmkolommen	Opstijgende gasbellen („Bubble contactors“)	Verdeling door versproeien („Spray contactors“)
G-F ₁ -S	Processen, waarbij door een vast bed vloeistof en gas geleid worden („Trickle“ werkwijze)	„Sumpfase“- of „Slurry“-proces	Fijne verdeling van vaste deeltjes in schuimlamellen (flotatie)

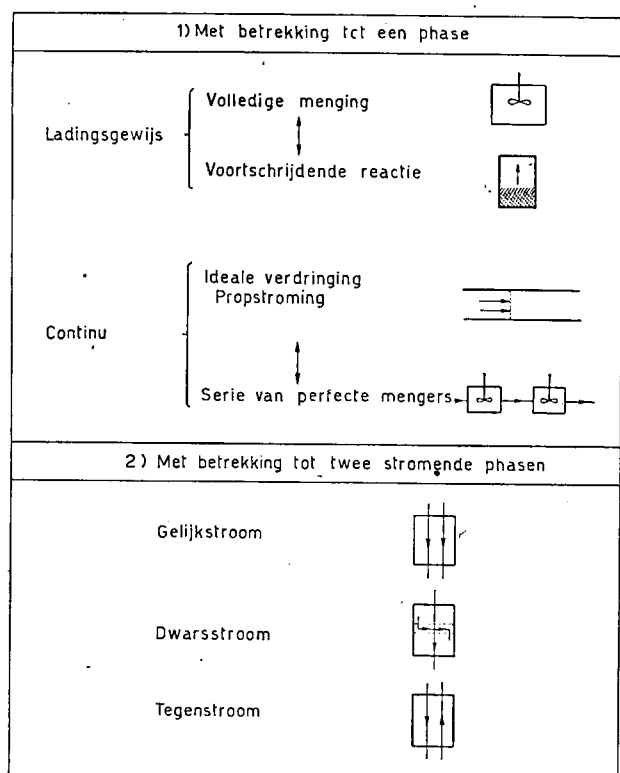
D. Classificatie naar de uitvoeringsvormen.

Een volgende wijze van classificatie is die naar de *uitvoeringsvormen*. Hiervoor geeft fig. 3 een poging.

Men onderscheidt *ladingsgewijze* reactieprocessen naast *continue*. Bij de eerste speelt het gehele reactieproces zich af als functie van de tijd in een ter plaatse blijvende reactiemassa, bij de laatste is er een ononderbroken toe- en afvoer. Vaak is de reactie ladingsgewijs t.o.v. een der fasen of reactanten en continu t.o.v. de andere. Een voorbeeld hiervan is de (ammoniak)saturator. Overigens zijn er zowel voor

FIG. 3 Systematiek der technische reacties

D Classificatie naar de uitvoeringsvorm



het ladingsgewijze als voor het continue proces weer zeer verschillende uitvoeringsvormen.

De twee uitersten voor het continue proces zijn *ideale verdringing*, de zg. *prop-stroming*, enerzijds, en de *serie perfecte mixers* anderzijds. Vrijwel ideale

prop-stroming wordt bereikt in de buisreactor, vrijwel perfecte menging in de roerketel. Tussen deze twee zijn allerlei overgangsvormen denkbaar.

Iets dergelijks geldt voor het ladingsgewijze proces; hier kan de reactie ofwel bij *volledige menging* plaats hebben of *voortschrijden*. Het eerste gebeurt in een roerketel en in een fluïd bed (althans voor wat de vaste phase betreft), het tweede bijv. in een kolom met zuiveringsmassa en in een cokesoven.

Wanneer twee fasen *beide* continu stromen kan men onderscheiden in *gelijkstroom*, *dwaarsstroom* en *tegenstroom*. Deze uitdrukkingen zijn voldoende algemeen bekend en behoeven geen nadere toelichting.

E. Classificatie naar reactortypen.

Tenslotte is er de classificatie naar *reactortypen*. Deze is in sterke mate verweven met de vorige indelingen (A-D). Pogingen om hierin systematiek te brengen zijn o.a. gedaan door *Keppeler*²) en door *Wicke* en medewerkers³). Naar hun verhandelingen zou ik hier willen verwijzen.

Keuze van de te behandelen vraagstukken.

De gegeven poging tot systematiek moge hebben aangetoond hoe gecompliceerd de behandeling van het reactorontwerp is, daar vrijwel alle permutaties en combinaties van de gegeven classificatiewijzen onderling mogelijk zijn.

Het zijn voor alles de begrenzings bij de reactiesystemen waarvan men zich rekenschap dient te geven en de verreikende invloed van deze begrenzings: begrenzing in de ruimte; begrenzing in tijd; begrenzing door het feit, dat de phase, waarin de reactie zich afspeelt, zijn grenzen heeft; begrenzing in de toevoersnelheid der reagerende stoffen; begrenzing in de stabiliteit van de productiegang.

Ik wil mij daarom bepalen tot een viertal problemen van betrekkelijk algemene aard, welke over deze begrenzings handelen, nl.:

1. de problematiek van menging en transport en de invloed ervan op het reactieverloop;
2. het ontwerpen van gas-vloeistofreactoren;
3. de invloed van de „architectuur“ van de katalysator op de resultaten van samengestelde katalytische reacties;

4. de stabiliteitsbeschouwing en ontwerp van z.g. autotherme reactoren.

Het eerste onderwerp brengt ons tot de beschouwing van de invloed van de spreiding in de verblijftijd op het resultaat van continue bewerkingen.

Het tweede en derde onderwerp brengen ons midden in de problematiek van de combinaties van gelijktijdig stoftransport (door convectie en diffusie) en chemische reactie.

Het laatste onderwerp tenslotte biedt ons de gelegenheid de wisselwerking van warmtetransport en chemische reactie te beschouwen.

II. Invloed van menging en transport op het reactieverloop.

Wanneer een continue volumestroom Φ_v stroomt door een reactorvat met volume V , dan kan men de gemiddelde verblijftijd ($\bar{\tau}$) steeds als volgt definiëren:

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\Phi_v}$$

Het is echter allerminst zo, dat nu ook alle volume-elementen van de stroom eveneens deze verblijftijd hebben. Integendeel, er bestaat een grotere of kleinere spreiding in de verblijftijd. *Bodenstein* ⁵⁾ heeft reeds in de aanvangsjaren van de ontwikkeling der reactiekinetiek hierop gewezen.

De twee uiterste gevallen noemt men de ideale verdringing of propstrooming en de perfecte menging. Bij de eerste beweegt zich de stromende phase a.h.w. als een prop voort, met een uniforme snelheids- en concentratieverdeling. Dit geval wordt benaderd bij turbulente stroming door buizen en bij stroming van een fluïde phase door een vast bed van kleine deeltjes. De perfecte menging wordt benaderd door een roerpot, waarin de mengtijd veel kleiner is dan de gemiddelde verblijftijd.

Zoals van zelf spreekt verkeert in de perfecte menger het gehele reactiemengsel in dezelfde condities als de aftap, hetgeen uiteraard de omzettingssnelheid benadeelt, vergeleken met de omzettingssnelheid in een ladingsgewijze reactor of een buisreactor met dezelfde verblijftijd. Dit geldt in sterker mate naarmate de kinetische orde van de reactie hoger is. Plaatst men echter enige mengers in serie, dan wordt de spreiding in verblijftijd kleiner, naarmate de serie groter is. Dit is ook begrijpelijk: de kans is klein dat een volume-element in alle mengers veel te kort of veel te lang verblijft. De omzetting benadert dan weer die van de ladingsgewijze reactor.

Eén enkele perfecte menger

Cascade van perfecte mengers

Ideale verdringing (Propstrooming)

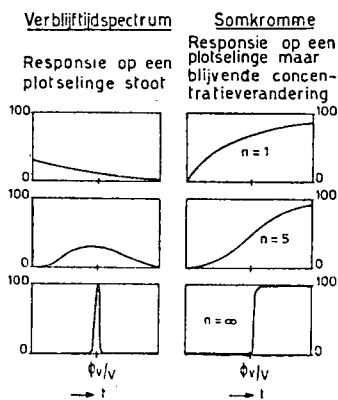


Fig. 4. Verblijftijdscharacteristieken voor de voornaamste typen reactorruimten bij continu uitgevoerde reacties (volgens Schoenemann).

Karakteristieke diagrammen van de prop- en mengstrooming ziet men in fig. 4, ontleend aan *Schoenemann* ⁶⁾. In deze figuur zijn voor het geval van de perfecte menger, voor de ideale propstrooming en voor een overgangsgeval (hier een cascade van 5 mengers) een tweetal responsiekrommen grafisch weergegeven. Rechts ziet men de responsie op een plotseling optredende permanente concentratieverhoging, links die op een zeer korte stoot. Overgangskrommen tussen de twee uitersten moet men ook verwachten bij optreden van propstrooming met enige longitudinale diffusie en bij kortsluitingen (met daarnaast „dode ruimte”).

Een belangrijk probleem dat met de verdeling der verblijftijden direct samenhangt, is het ontwerp van continue reactoren op grond van discontinu uitgevoerde proefnemingen. Ik sluit hier aan op een voordracht van Prof. *Kramers* ⁹⁾.

Is de continue reactor een buisreactor met turbulente stroming (propstrooming) dan is de zaak eenvoudig: bij dezelfde verblijftijd verkrijgt men hetzelfde resultaat als in het ladingsgewijze proces. Vaak, o.a. bij langzame reacties in de vloeistofphase, kan men

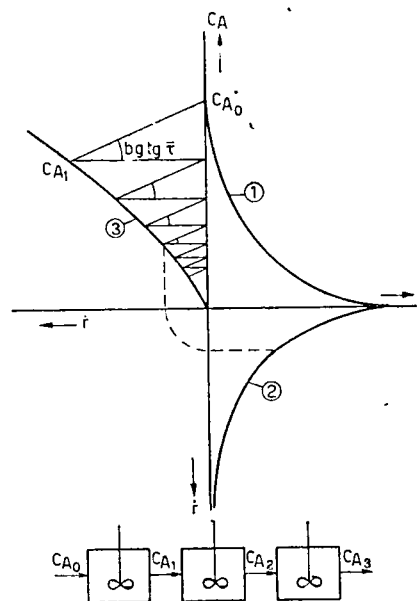


Fig. 5. Grafische bepaling (volgens Jones en Weber) van het aantal perfecte mengtrappen bij continue uitvoering van een reactie.

echter geen buisreactor toepassen en is men gedwongen zijn toevlucht te nemen tot een serie reactievaten met roerwerken ter bevordering van warmteafvoer, innige dispersie etc. *Jones* ⁷⁾ en *Weber* ⁸⁾ hebben een elegante grafische methode ontwikkeld om in zo'n geval het aantal reactoren te berekenen (zie ook ⁹⁾). De beginsamenstelling van het reagerende mengsel wordt als gegeven verondersteld evenals het resultaat van een discontinue proef op laboratoriumschaal. Wij beschouwen een der reactanten, die wij in dit geval A noemen (beginconcentratie C_{A0}). Het resultaat van de laboratoriumproef wordt in een diagram (fig. 5) weergegeven (concentratie van reactant A als functie van de tijd, kromme (1)). Hieruit kan men tevens zeer gemakkelijk de omzettingssnelheid als functie van de reactietijd afleiden ($-dC_A/dt = r$ als functie van t , kromme (2)) en eveneens als functie van de

Beschouwen wij nu wat er gebeurt in de eerste

concentratie ($-dC_A/dt = r$ als functie van C_A , continue reactor onder het aannemen van perfecte menging. De stofbalans is:

$$\Phi_v(C_{A_0} - C_{A_1}) = \dot{r}_1 V \text{ of } \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{\tau_1} = \bar{r}$$

Deze betrekking leent zich voor grafische calculatie. Trekt men nl. van C_{A_0} uit op de verticale as een lijn onder een hoek $\text{bg tg } \bar{r}$ met de horizontaal, dan snijdt deze de kromme $C_A = f(\bar{r})$ bij $C_A = C_{A_1}$. Zo doorgaande kan men gemakkelijk bepalen hoeveel reactoren met volume V men nodig heeft om een gewenst eindresultaat te bereiken. Uiteraard behoeft V_1 niet gelijk aan V_2, V_3 etc. te zijn en kan men τ_1, τ_2 , etc. naar willekeur kiezen. Hierin schuilt tevens het grote belang van deze analyse: men kan bijv. nagaan hoe men een ongewenst concentratietraject kan overslaan. Dit is een bekende technische kunstgreep; het gebeurt vaak dat in een bepaald concentratietraject of een bepaald pH-traject een abnormaal hoge viscositeit optreedt (bijv. structuurviscositeit), hetgeen uitermate hinderlijk is voor de regelmatige bedrijfsgang; door in een serie roervaten te werken kan men zo'n traject vermijden.

De beperking van de methode is, dat men steeds werkt met de concentratie van de sleutelcomponent A. Het spreekt vanzelf dat complicaties optreden wanneer volg- of nevenreacties verlopen. Hierdoor kan de methode zelfs waardeloos worden.

Op één karakteristiek aspect, dat juist op consecutieve reacties betrekking heeft, wil ik hier nog in-

gaan, en wel op de selectiviteit in het reactieverloop. Stel dat een stof R zich volgens een reactie van de eerste orde omzet in een stof P, die zelf weer ontleedt in een stof Q; wanneer dan de verhouding der reactiesnelheidsconstanten k_1 en k_2 is gegeven, kan men exact berekenen wat er gebeurt in een buisreactor en in een perfecte menger. Het resultaat van de berekening is in fig. 6 weergegeven. Definieert men de selectiviteit (σ) als

$$\sigma = \frac{\% \text{-age R omgezet in P}}{\% \text{-age R totaal omgezet}}$$

dan blijkt duidelijk dat de perfecte menger verlies aan selectiviteit betekent t.o.v. de buisreactor. In een geval als dit heeft uiteraard een constructiemethode als die van Jones en Weber geen waarde.

Belangrijk werk op het hier besproken gebied is in de laatste jaren geleverd door Schoenemann⁶⁾; deze heeft een grafische methode ontwikkeld om de opbrengst van een continue reactie te bepalen met behulp van het discontinu bepaalde reactieverloop voor een willekeurige empirisch vastgestelde verdelingskromme van de verblijftijden. Voorts door Danckwerts¹⁰⁾ die een methode uitwerkte om distributiefuncties voor de verblijftijd te berekenen, te meten en op grond hiervan rendementen van reactoren te voorspellen.

Ons eigen werk op dit gebied was in hoofdzaak gericht op de studie van het fluïd-bed¹¹⁾. Zoals bekend is dit wat de vaste fase betreft nagenoeg een perfecte menger. Wat de gasfase betreft vonden wij echter, in overeenstemming met Danckwerts¹²⁾, dat de stroming hiervan veel dichter bij prop-stroming ligt dan bij complete menging. Hierop is terug te voeren dat de omzetting in de gasfase grotendeels het normale concentratieverloop vertoont, eigen aan de propstrooming; de vrijwel volledige menging van de vaste fase is oorzaak van de prachtige constantheid van de temperatuur. Het mechanisme van de warmte-overdracht is hier heel anders dan in een vast bed; de vaste deeltjes gedragen zich als warmte-accumulators die zich opladen en daarna hun warmte naar de wand transporteren¹³⁾.

Het hier besproken vraagstuk van de verdeling der verblijftijden is van bijzonder groot technisch belang. Zo is bijv. uit proeven gebleken, dat de neerstromende vloeistof in een „Rieselkolonne” een spectrum van verblijftijden kan hebben, dat soms meer op volledige menging lijkt dan op propstrooming. Blijkbaar treedt in zo'n „Rieselkolonne” veel dode ruimte op naast een aantal kortsluitingen (o.a. stroming langs de wanden).

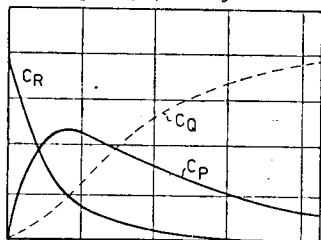
III. Het ontwerpen van gas-vloeistof-reactoren.

Dit onderwerp brengt ons op het interessante gebied van de combinatie van stoftransport en reactiesnelheid. Gas-vloeistof-reacties worden meestal uitgevoerd in kolommen met vullichamen, daarnaast in sproeitoren, gasbelwassers en platenkolonnen. Wij zullen ons hier in hoofdzaak beperken tot de kolommen met vullichamen.

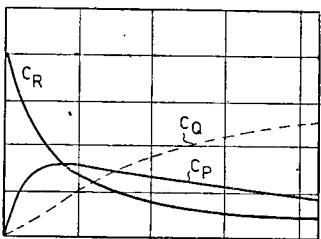
Bij reacties tussen gassen en vloeistoffen ontmoet men het verschijnsel van de stofuitwisseling tussen twee fasen, een verschijnsel dat geheel analoog is aan de warmte-uitwisseling.

Om de zaak duidelijk te maken zien wij eerst af van chemische reactie. Bij een dergelijk fysisch oplossen van een gasvormige component in een verse vloeistof kan men zich het concentratieprofiel voorstellen als in

a) Concentratieverloop bij discontinue uitvoering van een reactie, resp. bij uitvoering met propstrooming



b) Concentratieverloop bij continue uitvoering in één perfecte menger



c) Selectiviteit in de gevallen a en b

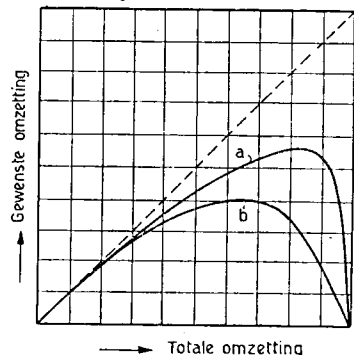


Fig. 6. Concentratieverloop en selectiviteit bij een consecutieve reactie $R \rightarrow P \rightarrow Q$.

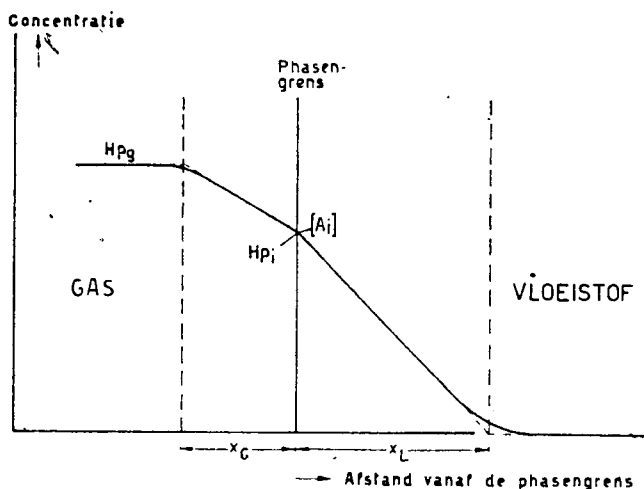


Fig. 7a. Concentratieprofiel voor fysieke absorptie.
($\dot{n} = k_g(p - p_i) = k_L(A_i)$).

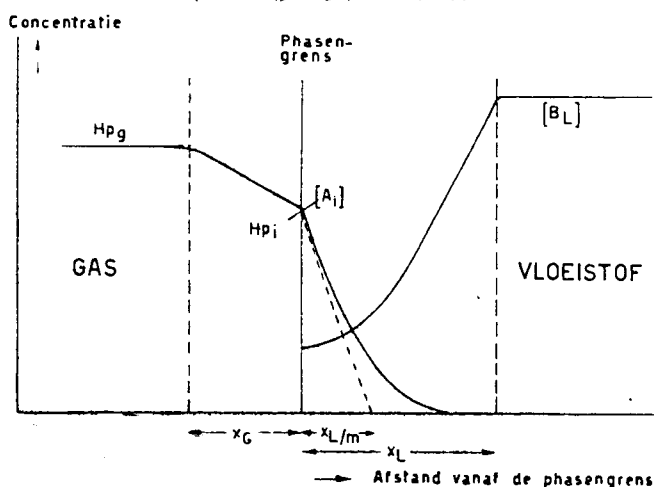


Fig. 7b. Concentratieprofiel voor chemische absorptie.
($\dot{n} = k_g(p - p_i) = m k_L(A_i)$).

fig. 7a weergegeven. Voor de snelheid van een dergelijke stofuitwisseling geldt, weer volledig analoog aan de warmte-uitwisseling:

$$\dot{n} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{H_{kL}}} (p_g - p_{ev})$$

Voor de betekenis der symbolen zij verwezen naar de nomenclatuur aan het eind van dit artikel.

Dit is de differentiaalvergelijking die het aantal grammoleculen weergeeft dat per eenheid van tijd en per eenheid van oppervlak kan worden getransporteerd van gas naar vloeistof. Wat gebeurt er nu bij chemische reactie? Het antwoord hierop wordt weer duidelijk uit het veranderde concentratieprofiel (fig. 7b). De tweede reactant (B) diffundeert nl. nu uit de vloeistof naar de phasengrens, al reagerend. En de snelheid waarmee de gasvormige reactant (A) door de vloeistof wordt opgenomen, wordt nu $m \times$ zo groot. Het is alsof door de chemische reactie de diffusiediepte wordt verkleind, samengedrukt tot een

$\frac{1}{m} \times$ zo dikke laag. De theorie¹⁴⁾ toont aan, dat de versnellingsfactor m een functie is van twee dimensieloze grootheden: de verhouding der maximale concentraties van de beide fysisch opgeloste reactanten (Y) en de grootheid X, welke als volgt is gedefinieerd.

$$X = \frac{\sqrt{kD} [B_L]}{k_L}$$

Aangezien men in deze uitdrukking k_L kan vervangen door $\frac{D}{x_L}$ (x_L = gemiddelde penetratiediepte): wordt

$$X = \frac{\sqrt{kD} [B_L]}{k_L} = X_L \sqrt{\frac{k[B_L]}{D}}$$

Deze zelfde kengrootheden zullen wij ook bij de reacties tussen gassen en poreuze vaste stoffen ontmoeten.

Dit theoretische verband is weergegeven in fig. 8. De conclusies van deze grafiek zijn interessant (zie ook¹⁵⁾). De karakteristieke gevallen die kunnen worden onderscheiden zijn in tabel II samengezet, waarin is aangegeven welke gedaante de algemene vergelijking van chemische absorptie:

$$\dot{n} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{mH_{kL}}} (p_g - p_{ev})$$

Noteert U het enorme verschil in de gedaante van de snelheidsvergelijking in de gevallen (a) — (f)!. In

Tabel II.

Invloed van de waarde van m op de gedaante van de snelheidsvergelijking.

Voorwaarde	Nevenvoorwaarde	Waarde van m	Snelheidsvergelijking van \dot{n}	Orde t.o.v.		Invloed van vloeistofsnelheid
				A	B	
$X < 1$	$k_g \gg H_{kL}$	≈ 1	(a) $\dot{n} = H_{kL} (p_g - p_{ev})$	1	0	sterk
	$k_g \approx H_{kL}$	≈ 1	(b) $\dot{n} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{H_{kL}}} (p_g - p_{ev})$	1	0	sterk tot zwak
$Y \approx X > 1$	$k_g \approx H_{kL}$	X	(c) $\dot{n} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{H\sqrt{kDB_L}}} (p_g - p_{ev})$	1	0.1/2	geen
	$k_g \gg H_{kL}$	X	(d) $\dot{n} = H\sqrt{kD[B_L]} (p_g - p_{ev})$	1	1/2	geen
$Y \ll X > 1$	$k_g \approx H_{kL}$	$\approx \frac{[B_L]}{[A_i]}$	(e) $\dot{n} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{H_{kL}}} (p_g + \frac{[B_L]}{H})$	1-0	0-1	zwak tot sterk
	$k_g \gg H_{kL}$	$\approx \frac{[B_L]}{[A_i]}$	(f) $\dot{n} \approx k_L[B_L]$	0	1	sterk

de gevallen (c) en (d) komt k_L in het geheel niet meer in de vergelijking voor. De snelheid van stofopneming door de vloeistof is in deze gevallen onafhankelijk van de bewegingstoestand van de vloeistof, mits slechts voldoende reactant B aanwezig is. Hieraan nu is een merkwaardige consequentie voor kolommen met vullichamen verbonden. Het oppervlak van deze vullichamen is onder praktijkomstandigheden wel is waar vrijwel geheel bevochtigd, maar deze bevochtiging is *allerminst homogeen*: de vloeistof loopt grotendeels in vrij dunne stroompjes over het oppervlak. In deze kanaaltjes is k_L groot, op de rest van het oppervlak niet. Dit is nu van groot belang bij de uitvoering van simultane reacties, zoals wij uit laboratoriumproeven

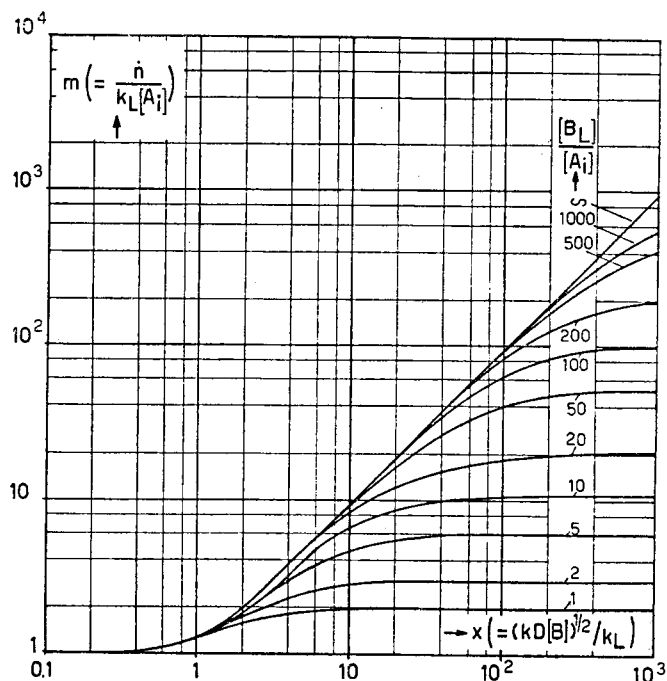


Fig. 8. Versnellingsfactor tengevolge van chemische reactie bij absorptie van gassen in vloeistoffen.

en uit metingen aan technische installaties hebben geconstateerd¹⁶). Stel, dat men koolzuur en zwavelwaterstof selectief moet absorberen in een alkalische vloeistof. In dit geval is de reactie van zwavelwaterstof onmeetbaar snel en dus is $X \gg Y$: voor de H_2S -absorptie geldt geval (f). De reactie van koolzuur daarentegen is matig snel; hier geldt $X \approx Y$: de snelheidsvergelijking voldoet in den regel aan geval (d). Aangezien de H_2S -absorptie (f) sterk wordt beïnvloed door de vloeistofsnelheid, is voor H_2S -absorptie maar een kleine fractie van het bevochtigde oppervlak actief; voor de CO_2 -absorptie, die onafhankelijk is van k_L , is het gehele bevochtigde oppervlak actief. Hoewel H_2S dus veel sneller reageert dan CO_2 , wordt de selectiviteit door de absorbeur ten dele te niet gedaan. Sproeitoren zijn in dit opzicht veel beter dan kolommen met vullichamen. Ook bij consecutieve reacties is de selectiviteit van kolommen met vullichamen slecht, zoals wij tot onze schade in de praktijk hebben ondervonden¹⁷).

Op ons laboratorium zijn door mij en mijn medewerkers, van wie ik hier in het bijzonder de heer *Hoftyzer* noem, een groot aantal reacties onderzocht: de absorptie van CO_2 ¹⁸), H_2S ¹⁹), HCN ²⁰) en SO_2 ²¹) in ammoniakale en alkalische vloeistoffen en ammoniak¹⁹); aethyleen in zwavelzuur²²), CO in ammoniakale

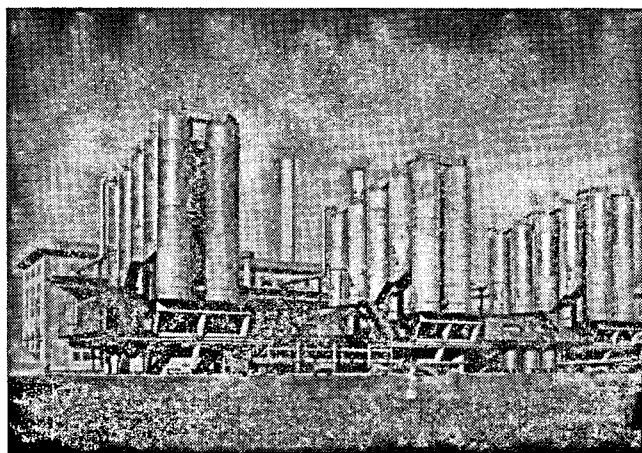


Fig. 9. Absorptie-installatie van een moderne salpeterzuurfabriek.

cuprozoutoplossingen²³), nitreuze gassen in alkalische en zure vloeistoffen²⁴), zuurstof in suspensies van Berlijns wit²⁵), SO_3 in geconcentreerd salpeterzuur²⁶) etc. Deze kennis heeft ons er toe in staat gesteld grote absorptie-installaties te berekenen, waarvan fig. 9 er een toont, die door de Staatsmijnen in eigen beheer is ontworpen en gebouwd.

Over het ontwerp van deze gas-vloeistof-reactoren nog een enkel woord (zie voor details²⁷)).

Voor elk speciaal geval kan men de beginvoorwaarden en de vereiste eindvoorwaarden formuleren. Op grond hiervan en van de evenwichtsgegevens kan men in een p,c-diagram een bedrijfslijn (en eventueel een evenwichtslijn tekenen (zie fig. 10)).

De procedure is nu als volgt: bij een bepaalde waarde van p_g kan men een waarde van p_i (partiële druk aan de fasengrens, zie fig. 7b) schatten. Aangezien $[A_i] = H p_i$, kan men uit de gegeven waarden van $[B_L]$, k_L , k en D de waarde van m berekenen met behulp van fig. 8. Uit m volgt weer $\dot{n} (= m k_L [A_i])$.

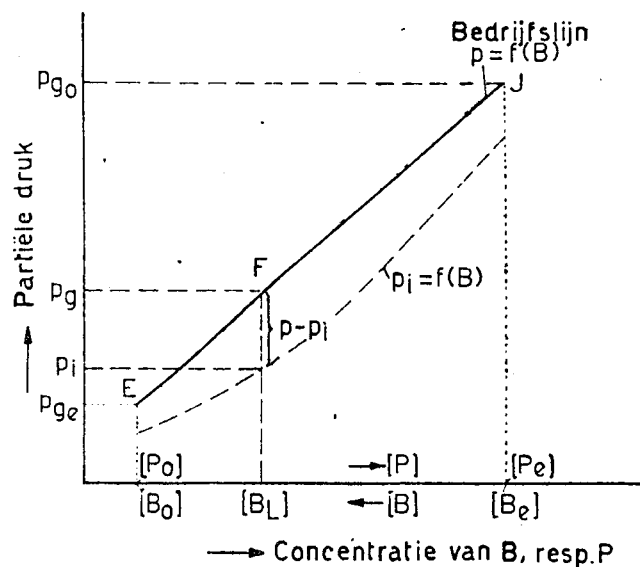


Fig. 10. Grafische methode van ontwerp van een reactor voor gas-vloeistof-reacties ($A + B \rightarrow P$).

Deze berekende waarde moet gelijk zijn aan

$$\dot{n} = k_g (p_g - p_i).$$

Kloppen de twee \dot{n} -waarden, dan was de schatting goed; anders moet ze worden herhaald. Heeft men

op deze wijze alle waarden van $p_i = f(B_L)$ afgeleid, dan wordt het totale benodigde absorptie-oppervlak uit de volgende formule berekend:

$$O_{pp} = a_p V = \frac{G}{k_g RT} \int_{p_o}^{p_e} \frac{dp}{p_g - p_i}$$

Hierin is: a_p = bevochtigd oppervlak der vullichamen in m^2/m^3
 V = totaal volume der vullichamen
 G = gasdoorvoer in m^3 per tijdseenheid.

Teneinde de bovengeschetste moeilijkheden van bevoelde vullichamen (t.a.v. fysisch- en chemisch-actief oppervlak) te vermijden wordt de grootheid X gemodificeerd tot:

$$X' = \frac{\sqrt{kD [B_i]} : a_p}{k_L a}$$

Hierin kan het product $k_L a$ direct met metingen van fysische absorptie worden bepaald; a_p is het totale bevochtigde (en tevens chemisch actieve) oppervlak der vullichamen per volume-eenheid; dit is bij willekeurig gestorte Raschigringen ca. 50 % van het droge oppervlak (alleen het uitwendig oppervlak bevochtigd) en bij houten horren en gestapelde ringen vrijwel gelijk aan het droge oppervlak.

IV. De invloed van de katalysatorarchitectuur op de resultaten van het reactieverloop.

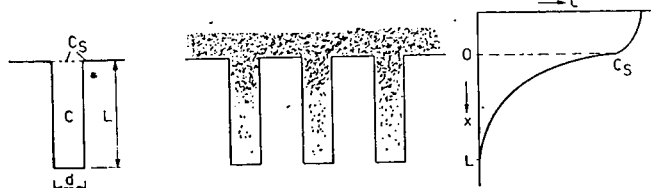
De invloed van de poriënstructuur bij de reactie tussen gassen en vaste stoffen is een onderwerp, dat pas betrekkelijk laat de aandacht van de physico-chemici heeft gekregen en dat eigenlijk pas door de Chemical Engineers is geëntameerd. Het is een onderwerp dat in de laatste vijftien jaar vrij intensief is bewerkt en ik wil hier de namen noemen van de onderzoekers die op dit gebied pionierswerk hebben verricht: *Thiele*²⁸, *Zeldowitsch*²⁹, *Wicke*³⁰, *Wagner*³¹ en *Wheeler*³².

Bij heterogene reacties tussen fluida en vaste stoffen treffen wij een analoog probleem aan als bij de gas-vloeistof-reacties, nl. het gecombineerde effect van chemische reactie en diffusie door een oppervlaktelaag.

Terwijl echter bij de gas-vloeistof-reacties de diffusie laag in zekere zin slechts een gedachtenbeeld is, is zij bij poreuze vaste stoffen een realiteit.

Voor de theoretische aanpak willen wij de poriënstructuur zeer sterk schematiseren en de poriën zien als cilindrische kanaaltjes. Wij krijgen het in fig. 11 geschetste beeld. Tijdens het diffunderen reageren de moleculen aan het oppervlak van de poriën. Dit schema leent zich voor exacte mathematische behandeling.

Het resultaat van de berekening voor een reactie



Doorsnede-oppervlak der poriën = $\frac{\pi}{4} d^2 s$
 Omtrek der poriën = $\pi d = a$
 Oppervlak der poriën = $\pi d L = Q L = F$

Fig. 11. Schematisch poriënmodel en concentratieprofiel.

van de eerste orde is een uitdrukking van de reactiesnelheid per porie, d.w.z. het aantal grammoleculen dat per tijdseenheid door de porie-mond gaande, omgezet wordt (zie bijv. ³¹):

$$\dot{n}_p = \frac{D}{L} S \varphi \text{ th } \varphi C_{SO} = k \frac{\text{th } \varphi}{\varphi} F C_{SO}$$

waarin $\varphi = \sqrt{\frac{kF}{D_s L}}$

$$= \sqrt{\frac{\text{reactievermogen van poriënoppervlak}}{\text{diffusievermogen over de hele poriënlengte}}}$$

De factor $\text{th } \varphi / \varphi$ is de *benuttingsgraad* (η) van het inwendig oppervlak en is tevens een maat voor de *penetratiediepte* (Fig. 12).

U zult wel willen aannemen, dat men de gevonden uitdrukking, die voor één porie geldt, kan sommeren over alle poriën per korrel en vervolgens over alle deeltjes per volume-eenheid van de reactiemassa.

Houden wij tenslotte nog rekening met de mogelijke diffusieweerstand in de gasfilm aan het uitwendig oppervlak, en met de eventuele reversibiliteit van de reactie, dan resulteert tenslotte als differentiaalvergelijking die de omzettingssnelheid per tijdseenheid en per eenheid van uitwendig oppervlak beschrijft:

$$\dot{n} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{\chi k}} (p_g - p_{ev})$$

een uitdrukking dus, die in vorm analoog is aan die van de gas-vloeistofreacties. De betekenis van de factor χ is:

$$\chi = \left[(1 - \alpha) + \left(\frac{a_i}{a_a} \frac{\text{th } \varphi}{\varphi} \right) \right]$$

Hierin is α de z.g. oppervlakteporositeit welke vrijwel gelijk is aan de volumeporositeit, a_i het inwendig en a_a het uitwendig oppervlak van de vaste stof (per volume-eenheid).

χ is dus een parameter die de beïnvloeding van de poreuze structuur op de potentiële reactiviteit weer geeft.

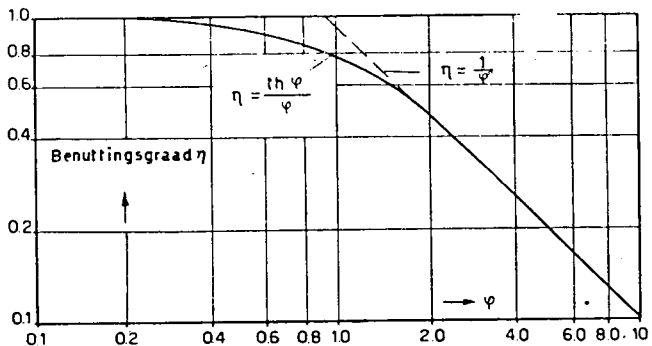


Fig. 12. $\eta = \frac{\text{th } \varphi}{\varphi}$ als functie van φ .

Alvorens conclusies te trekken uit bovengenoemde formule, wil ik nog even stilstaan bij de belangrijke factor φ . Deze factor φ is experimenteel toegankelijk. Gemakkelijk is nl. af te leiden:

$$\varphi \approx \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}} \cdot \sqrt{\frac{(\text{inwendig oppervlak}) (\text{volume})}{(\text{uitwendig oppervlak})^2}}$$

De grootheden achter het tweede wortelteken

hebben betrekking op de middelwaarde per korrel der vaste stof; het inwendige oppervlak is door adsorptiemetingen te bepalen. De reactie-snelheidsconstante volgt uit kinetisch onderzoek aan korrels met zeer wijde poriën.

Voor de bepaling van de effectieve diffusiecoëfficiënt is door een van mijn vroegere medewerkers, Dr. J. Hoogschagen³³⁾, een elegante methode ontwikkeld.

Zijn apparaat is in fig. 13 afgebeeld. Het bestaat uit een vierkante circulatiebuis met een verwijding in een der zijden, waarin zich metallisch koper bevindt, dat op hoge temperatuur wordt gebracht. Onder in het circulatiekanaal bevindt zich een tubulure, waaraan met behulp van een gummislangetje een tablet van de te onderzoeken vaste stof kan worden bevestigd; onder de tablet is een zuurstofatmosfeer, en dit gas gaat dus door de tablet diffunderen. In de circulatiebuis bevindt zich stikstof, die door de tablet naar buiten diffundeert. De binnenkomende zuurstof wordt aan koper gebonden, de wegdiffunderende stikstof wordt met een zodanige snelheid uit een buret gesuppleerd, dat de druk in de circulatiebuis steeds

vallen te beschouwen. In tabel III zijn deze samengebracht.

Geval *a* doet zich alleen voor bij extreem snelle reacties; de snelheid wordt dan uitsluitend bepaald door de transportsnelheid naar het uitwendige oppervlak; hier worden bij katalytische reacties bij voorkeur geen poreuze katalysatoren gebruikt, maar band-, draad- of net-katalysatoren.

Geval *b* is karakteristiek voor langzame reacties. Het gehele inwendige oppervlak wordt nu benut, de reactie is sterk afhankelijk van de temperatuur. Dit is het typische geval, waarbij in de katalyse poreuze katalysatoren met groot inwendig oppervlak tot hun recht komen.

Geval *c* (matig-snelle reacties) tenslotte is het meest markant; de reactie is temperatuur-afhankelijk, doch men meet slechts de halve activeringsenergie (vanwege het wortelteken waaronder *k* staat); de reactie is verder afhankelijk van de absolute druk omdat de diffusiecoëfficiënt in de vergelijking voorkomt.

Soms vindt men een geleidelijke overgang van geval *b* naar *c* en wel bij geleidelijke temperatuurverhoging. De activeringsenergie neemt dan in de proevenserie af tot de helft van de oorspronkelijke waarde. Is de reactie niet van de eerste, maar bijv. van de tweede orde, dan komt *k* steeds in combinatie voor met de gemiddelde concentratie van de tweede reactant. Bij de overgang van geval *b* naar *c* verandert dan zelfs de orde van de reactie.

Samenvattend kan men dus zeggen, dat de theorie ons leert waarom de „architectuur” van de vaste stof grote invloed heeft op de activiteit, de temperatuur-afhankelijkheid en de kinetische orde van een reactie.

Wij hebben in ons laboratorium (zowel op laboratorium- als op technische schaal) een groot aantal reacties onderzocht. Hieruit bleek bijv. dat de ammoniakverbranding een typische vertegenwoordiger is van geval *a*: hier wordt de omzettingssnelheid uitsluitend beheerst door stoftransport.

De katalytische SO₂-oxydatie aan vanadiumoxyde-katalysatoren¹¹⁾ vertegenwoordigt geval *c*, waar (in technische reactoren) de halve activeringsenergie wordt gemeten; dit impliceert dat het onjuist is om op grond van de uit laboratoriumproeven afgeleide kinetische vergelijking (die meestal thuishoort onder type *b*) technische reactoren te ontwerpen¹¹⁾. Ook op de watergasconversie met stoom³⁴⁾ heeft het inwendig stoftransport een zeer belangrijke invloed. Maar de ammoniaksynthese³⁴⁾ ³⁵⁾ gedraagt zich als regel als een langzame reactie, thuishorende onder type *b*.

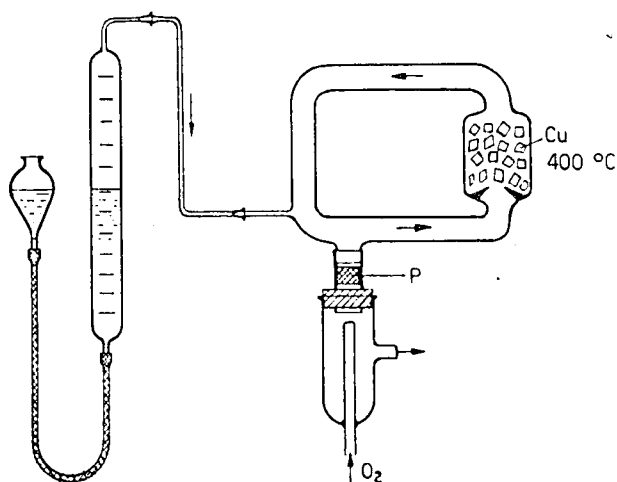


Fig. 13. Apparaat voor de bepaling van de effectieve diffusie-coëfficiënt, ontwikkeld door Hoogschagen.

constant is. Uit de gewichtsvermeerdering van het koper na de proef kan men de diffusiesnelheid van de zuurstof, uit de gesuppleerde stikstof die van de stikstof berekenen. Uit oppervlak en dikte van de tablet volgt dan de effectieve diffusiecoëfficiënt.

Na deze korte uitweiding keren wij terug tot de afgeleide differentiaalvergelijking, teneinde de gevolgtrekkingen van de theoretische behandeling te bezien.

Het is dan opnieuw nuttig om enkele extreme ge-

Tabel III.

	Voorwaarde	Vorm van snelheidsvergelijking	Snelheid wordt beheerst door:
a)	$k_g \ll \kappa k$ (zeer snelle reactie)	$\dot{n} = k_g (p_g - p_{ev})$	gassnelheid, vrijwel geen invloed van de temperatuur
b)	$k_g \gg \kappa k$ $\varphi < 1$ (langzame reactie)	$\dot{n} = k \frac{a_i}{a_a} (p_g - p_{ev})$	temperatuur (activeringsenergie) geen invloed van de gassnelheid
c)	$k_g \gg \kappa k$ $\varphi > 2$ (matig snelle reactie)	$\dot{n} = \sqrt{(k D_{eff}) \frac{a_a a_i}{L}}$ waarin: $L \approx \frac{\text{volume}}{\text{uitw. opp.}}$	temperatuur (echter halve activeringsenergie) druk (invloed op D_{eff}) geen invloed van gassnelheid

Ik wil tenslotte nog wijzen op twee zeer belangrijke invloeden van de poriënstructuur op katalytische reacties, nl. op de katalysatorvergiftiging en op de selectiviteit van reacties⁹²).

Eerst dan de vergiftiging. Katalysatorvergiften worden vrijwel altijd zeer snel en zeer krachtig geadsorbeerd. Het meest optredende geval — en hiertoe zullen wij ons beperken — is, dat het vergift eerst aan het uitwendige oppervlak en vervolgens in de poriënhal wordt geadsorbeerd. Men krijgt dan de situatie dat de poriënhal geen rol meer kan spelen in de reactie en dat de diffusie dóór de hals snelheidsbepalend gaat worden. Een eenvoudige berekening toont aan dat een geringe bedekking van het inwendige oppervlak, maar dan *selectief* bij de poriënmond, de activiteit van de katalysator zeer sterk doet dalen.

Belangrijker nog is de invloed van de poriënstructuur op de selectiviteit van katalysatoren. Wij beschouwen hier twee gevallen.

Allereerst de *gelijktijdig*, maar onafhankelijk van elkaar *verlopende reacties*. Wij definiëren hier de selectiviteit (σ) als quotiënt der omzettingssnelheden. Becijfert men dit, dan vindt men:

$$\sigma = \frac{k_1 \text{ th } \varphi_1 / \varphi_1}{k_2 \text{ th } \varphi_2 / \varphi_2} = \frac{k_1 \eta_1}{k_2 \eta_2}$$

Wij herinneren er aan, dat φ groot is als de reactiesnelheidsconstante een hoge waarde heeft (dus ook bij hoge temperatuur), als de effectieve diffusiecoëfficiënt klein is (dus bij hoge druk), als het inwendig oppervlak groot is (dus bij nauwe poriën) en als het uitwendig oppervlak klein is (dus bij grote korrels).

Als nu φ klein is, wordt de uitdrukking voor σ gelijk aan k_1/k_2 , m.a.w. de poriënstructuur heeft bij langzame reacties, bij lage temperaturen, lage drukken etc. geen invloed op de selectiviteit.

Als φ daarentegen groot is wordt $\sigma \propto \sqrt{k_1/k_2}$.

In dit geval is de selectiviteit dus benadeeld. Nauwe poriën zijn hier dus een nadeel, evenals grote katalysatorkorrels.

Het belangrijkste is het effect van de poriënstructuur in het tweede geval dat wij beschouwen: nl. bij *consecutieve reacties*. Hier kan de selectiviteit het

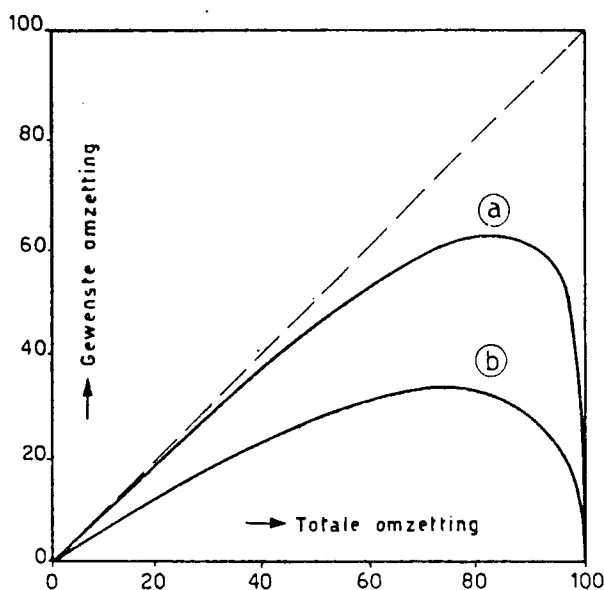


Fig. 14. Selectiviteit bij consecutieve reacties.

a : $\varphi < 0.1$ (zeer wijde poriën)
b : $\varphi > 3$ (nauwe poriën).

best worden gedefinieerd als:

$$\sigma = \frac{\text{gewenste omzetting (R} \rightarrow \text{P)}}{\text{totale omzetting (R} \rightarrow \text{P} + \text{Q)}}$$

De berekening leidt hier tot het in fig. 14 weergegeven resultaat. Hieruit blijkt dus, dat bij grote waarden van φ (kleine poriën, grote korrels, hoge temperaturen) de selectiviteit sterk achteruitgaat.

De consequentie is dus, dat men selectieve reacties niet met fijnporeuze en grofkorrelige katalysatoren moet uitvoeren. Dit is ons dan ook uit verschillende onderzoeken over technisch toegepaste consecutieve reacties gebleken, o.a. bij de oxydatie en de cracking van koolwaterstoffen.

De fijnporeuze structuur van de katalysator blijkt hier dus hetzelfde nadelige effect te hebben op de selectiviteit van reacties als de dooréénmenging, waarvan wij in het voorafgaande reeds spraken (vergelijk fig. 14 met fig. 6).

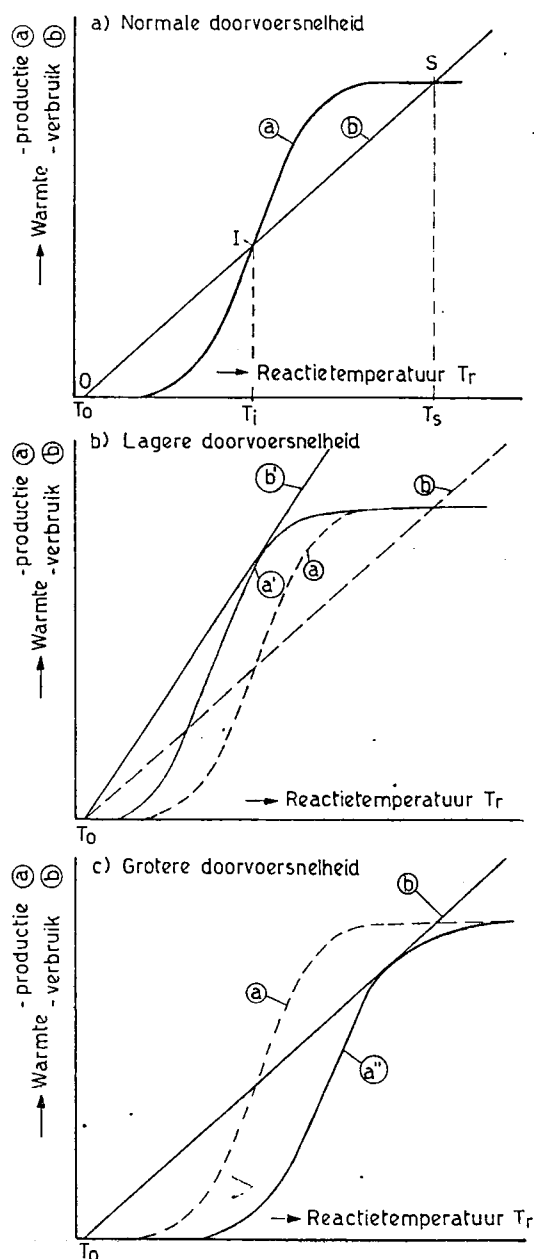


Fig. 15. Schematisch diagram van de warmteproductie en het warmteverbruik als functies van de reactietemperatuur. Invloed van de verandering der toevoersnelheid.

V. Stabiliteitsbeschouwing en ontwerp van autotherme reactoren.

Wij komen tenslotte tot een belangrijk probleem van gecombineerde warmte- en stofuitwisseling en chemische reactiesnelheid: de z.g. autotherme reactor, d.w.z. de reactor die automatisch zijn temperatuurniveau kan handhaven.

Een elegante methode om de problematiek van dit geval met succes aan te vatten is enkele jaren geleden in ons laboratorium ontwikkeld³⁶⁾.

Kortgeleden is ons gebleken dat aan het eind van de oorlog (Jan. '45) C. Wagner een analoge behandeling heeft gegeven³⁹⁾. Door oorlogsomstandigheden heeft deze publicatie buiten Duitsland vrijwel geen bekendheid gekregen.

Om de methode te verduidelijken maken wij eerst gebruik van het eenvoudigste geval: een adiabatische ideale menging met een temperatuur T_r . De reactanten treden binnen bij een temperatuur T_0 ; het reactieproduct verlaat de reactor dus ook bij de temperatuur T_r .

Bij een bepaalde gemiddelde verblijftijd zal de per mol. van een der reactanten geproduceerde warmte afhankelijk zijn van de reactietemperatuur; de reactiesnelheid (en dus de reactiewarmte) zal aanvankelijk vrijwel nul zijn en vrij snel met de temperatuur toenemen; de ontwikkelde warmte wordt dan weer gegeven door kromme a in fig. 15a. De warmteafgifte gebeurt vrijwel geheel via het eindgas; hiervoor geldt:

$$Q_a = C_p(T_r - T_0)v$$

welke vergelijking wordt weergegeven door de rechte lijn b. De snijpunten I en S hebben een bijzondere betekenis; bij deze punten is warmteproductie en warmteafgifte gelijk en de toestand dus stationair. Punt I is echter instabiel; een kleine temperatuurstijging maakt de warmteproductie en dus de temperatuur hoger, een kleine temperatuurdaling „blust de reactie uit”. I is dus het „ontstekingspunt”. Punt S is daarentegen stabiel; dit is dus de temperatuur die zich bij reactie automatisch instelt. Vanwege de karakteristieke S-achtige gedaante is het duidelijk, dat de stationaire toestand dicht in de buurt van het volledige evenwicht zal liggen.

De exotherme reactie wordt onder de omstandigheden van punt S een autotherm proces, dat zich zelf in thermische balans houdt. Het meest bekende voorbeeld hiervan zijn de verbrandingsreacties.

Wij zullen nu nagaan wat de invloed is van de variabelen op het gedrag van deze reactor.

De eerste variabele welke wij beschouwen is de doorvoersnelheid. Wordt deze veranderd, dan verandert de helling van de rechte b en ook de ligging van de kromme a. Wij beschouwen eerst een verlaging van de doorvoersnelheid, dus een stijging van de reactietijd. Kromme a verschuift naar links, naar lagere temperaturen. Rechte b zal een grotere helling krijgen, omdat de warmteverliezen naar de omgeving nu niet meer te verwaarlozen zijn. Er kan dus gemakkelijk een situatie ontstaan als in fig. 15b is geschetst; de hele toestand is labiel geworden: een kleine toeneming in warmteverlies blust de reactie uit. Omgekeerd zal door verhoging van de doorvoersnelheid kromme a naar rechts verschuiven; het is duidelijk dat bij toenemende stijging van de doorvoersnelheid de situatie van fig. 15c kan ontstaan: de reactie „blaast zich zelf uit”.

Het is dus duidelijk dat er een bovenste en een benedenste grens voor de doorvoersnelheid bestaat

om een exotherme reactie autotherm te doen zijn. Het spreekt verder vanzelf dat door toepassing van warmte-recuperatie elk exotherm proces autotherm gemaakt kan worden. Door toepassing van warmteregeneratie verlaagt men nl. de helling van de rechte b.

Een tweede variabele die wij hier nog zullen beschouwen, is de verhouding reactant/inert. Aangezien de warmte-productie wordt berekend per mol. reactant, verandert de ligging van kromme a niet bij verdunning van de reactant met inert gas. De helling van rechte b daarentegen stijgt en de conclusie is dan ook dat boven een bepaalde kritische verdunning de reactie wordt „uitgeblust”. Ook dit is een bekende praktijkervaring, o.a. bij de totale vergassing met zuurstof en stoom.

Bij reverseibele exotherme reacties is de vorm van de warmte-productiekromme geen S-kromme meer, doch heeft de vorm van een klok: bij toenemende temperatuur treedt nl. weer dissociatie in en bij de evenwichtstemperatuur is de omzetting nul (fig. 16).

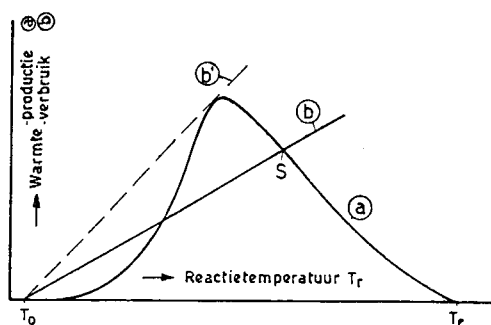


Fig. 16. Schematisch diagram voor een reverseibele reactie.

Voor dit soort reacties is het voordelig dat het stabiele snijpunt van a en b zo dicht mogelijk bij de top ligt (dus zo groot mogelijke helling van b); is men nl. eenmaal rechts van het maximum van de a-kromme, dan verlaagt verdere temperatuurverhoging de omzetting.

Deze eenvoudige voorbeelden tonen aan welke interessante conclusies uit dit simpele Q-T-diagram kunnen worden getrokken.

De hier schematisch geschetste methode heeft betrekking op de eigenschappen van een autotherme reactor als geheel en werd door mijn medewerker Dr. C. van Heerden met succes toegepast op de berekening voor katalytische reactoren, o.a. op ammoniak-synthesekolommen³⁶⁾.

In het geval van snelle exotherme reactie tussen een stromend gas en een vaste stof (bijv. verbranding van kool, oxydatie van ammoniak over een platina-net), waarbij de afvoer van reactiewarmte aanleiding geeft tot een soms zeer groot temperatuursverschil tussen het gas en de vaste stof, treedt aan het grensvlak een geheel analoge situatie op, die door precies dezelfde diagrammen als gegeven in fig. 15 beschreven wordt. De warmte-afvoer (rechte lijn) wordt hier bepaald door de in eerste benadering temperatuur-onafhankelijke warmteoverdrachtscoëfficiënt, terwijl de geproduceerde reactiewarmte (S-kromme) eerst exponentieel met de temperatuur toeneemt en bij hoge temperatuur door de in eerste benadering temperatuur-onafhankelijke gasdiffusie wordt bepaald. Dit geval werd door mijn medewerker Dr. van Loon toegepast op de totale vergassing in een vast bed³⁷⁾.

Op de bovengenoemde berekening van een ammoniak-synthesekolom zou ik nog wat nader willen ingaan.

Als uitgangspunt kiezen wij de meest eenvoudige, ook meest gebruikte synthese kolom, een grote cilindrische autoclaaf met een inwendige pijpenbundel, waartussen de katalysatorkorrels; de pijpen dienen voor warmte-uitwisseling in tegenstroom (fig. 17). De warmte-uitwisseling kan worden vergroot door separate warmtewisselaars buiten de kolom of verkleind door koud-gas-injectie in de top van de kolom.

Wij veronderstellen de kinetica van de reactie als bekend^{38) 35)} en nemen aan, dat het gas de pijpen en de katalysatorkorrels in propstroom doorstroomt,

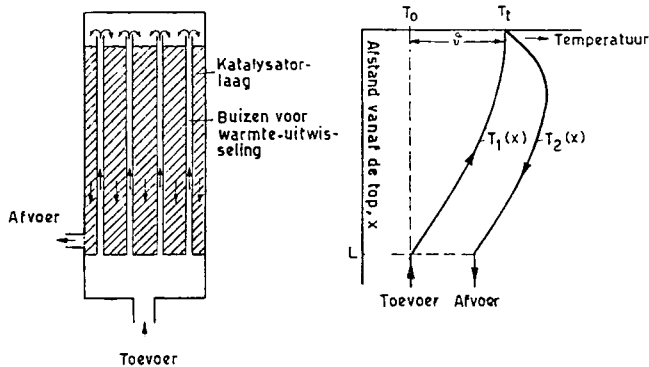


Fig. 17. Converter voor ammoniaksynthese met inwendige warmte-uitwisseling en temperatuurverdeling in deze converter.

voorts dat de warmtecapaciteit van het gas onafhankelijk is van temperatuur en omzetting en dat de temperatuurstijging per % conversie (τ_z) constant is. De vergelijkingen worden dan:

$$-\frac{dT_1}{dx} = \frac{U\pi d}{\phi_m C_p} (T_2 - T_1) = \frac{1}{H_T} (T_2 - T_1)$$

$$\frac{dT_2}{dx} = \tau_z \frac{dz}{dx} - \frac{1}{H_T} (T_2 - T_1)$$

$$\frac{dz}{dx} = f(z, T_2)$$

H_T is de bekende grootheid: *hoogte van de warmte-uitwisselingsseenheid*, (H.T.U.).

$1/H_T$ is dus een maat voor het *warmte-uitwisselend vermogen* van de kolom.

Het zou te ver voeren als ik U de gehele gang van van Heerden's berekening zou schetsen welke werd uitgevoerd door numerieke integratie uitgaande van de condities aan de top van de reactor. Ik volsta daarom met het bespreken van zijn resultaten.

De berekening leidt nl. tot een karakteristiek diagram, waarin als coördinaten worden gebruikt: het verschil tussen de temperatuur bij de inlaat van het gas en in de top van de kolom (ϑ) als ordinaat en de temperatuur van de top van de kolom als abscis. In het diagram worden opgenomen krommen (a), die het resultaat van de berekening weergeven en de rechte (i) $\vartheta = T_t - T_0$ die uiteraard onveranderlijk is. Reëel zijn alleen de snijpunten van a en b, waarvan het meest rechtse de stabiele reactiecondities beschrijft. Variabelen zijn de doorvoersnelheid, de katalysatoractiviteit en het warmte-uitwisselend vermogen.

Figuur 18a toont het resultaat der berekening bij verschillend warmte-uitwisselend vermogen. De fig. 18b en 18c geven verdere details, behorende bij de situatie in de punten S en S' van fig. 18a. Hieruit blijkt dat bij een constante katalysatoractiviteit en een

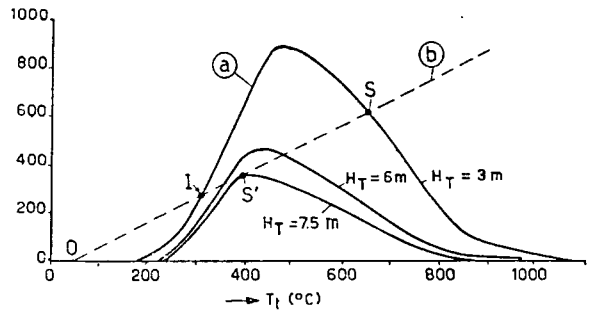


Fig. 18a. Relatie tussen ϑ en T_t bij veranderlijk warmte-uitwisselend vermogen.

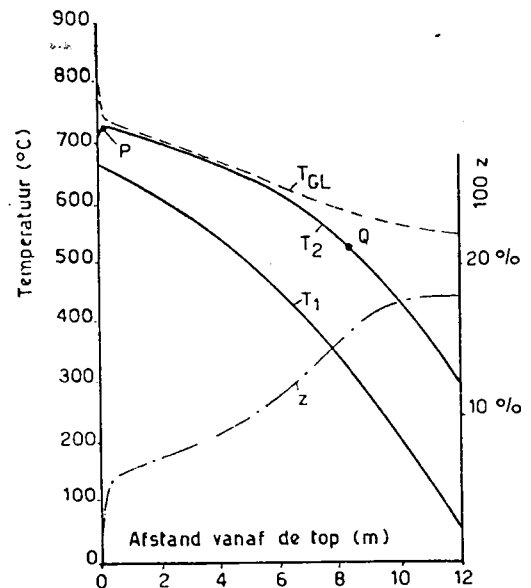


Fig. 18b. Verloop van temperatuur en concentratie, overeenkomstig de stationnaire toestand S in Fig. 18a. De reactiesnelheid heeft een negatieve temperatuurcoëfficiënt tussen P en Q. De evenwichtstemperatuur T_{GL} beantwoordt aan de plaatstelijke ammoniakconcentratie z.

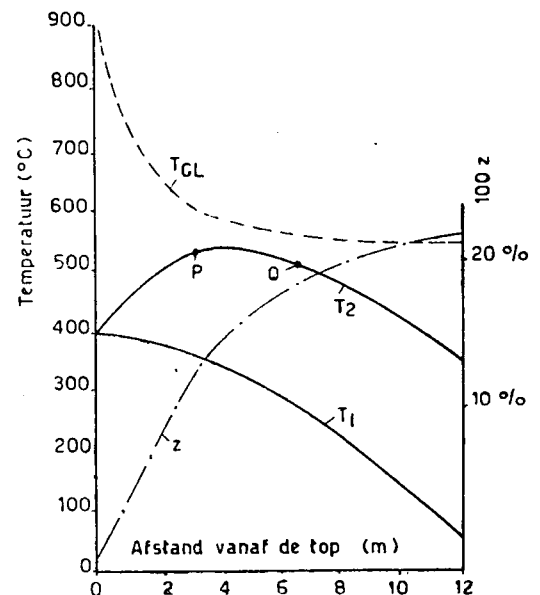


Fig. 18c. Verloop van temperatuur en concentratie, overeenkomstig de stationnaire toestand bij de stabiliteitsgrens S' in Fig. 18a. De reactiesnelheid heeft een negatieve temperatuurcoëfficiënt tussen P en Q. De evenwichtstemperatuur T_{GL} beantwoordt aan de plaatstelijke ammoniakconcentratie z.

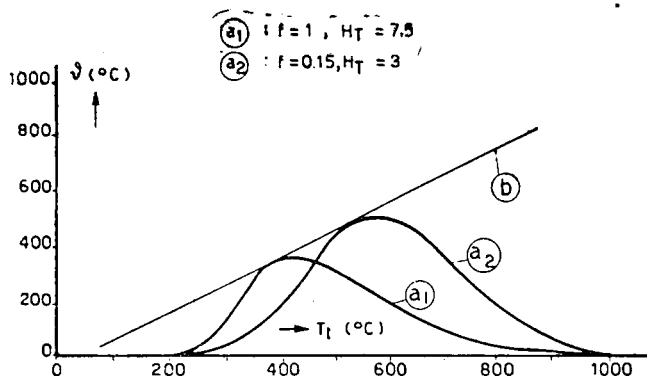


Fig. 19. ϑ - T_t diagram voor variaties in de katalysator-activiteit (stabiliteitsgrens).

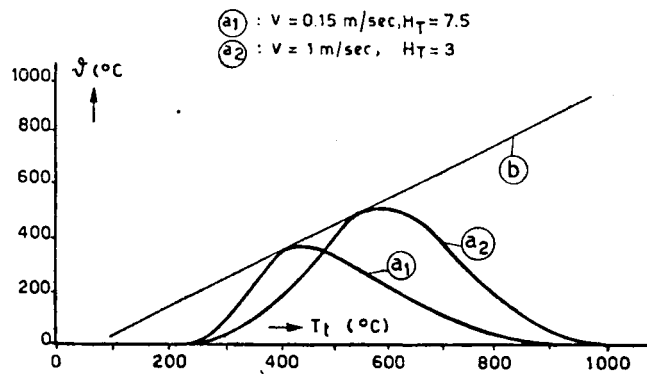


Fig. 20. ϑ - T diagram voor veranderlijke doorvoersnelheid (stabiliteitsgrens).

bepaalde constante doorvoersnelheid de minimale toptemperatuur (S') 400° C bedraagt en dat bij deze temperatuur de conversie het hoogst is. Bij deze optimale conditie is de kolom echter labiel. Bij een hogere temperatuur wint de kolom aan stabiliteit, maar dit gaat ten koste van de conversie.

Figuur 19 toont de resultaten van de berekening voor verschillende katalysatoractiviteiten (f). Het blijkt dat bij dalende katalysatoractiviteit het warmte-uitwisselend vermogen moet worden vergroot en tevens de toptemperatuur moet worden verhoogd. Het resultaat is weer verlaagde conversie.

Tenslotte (fig. 20) blijkt dat ook verhoging van doorvoersnelheid gepaard moet gaan met vergroting van warmte-uitwisselend vermogen en verhoging van de toptemperatuur van de kolom.

Al deze conclusies zijn in volledige overeenstemming met de praktijkervaringen.

Besluit.

Hiermede ben ik dan gekomen aan het slot van mijn voordracht. Zij heeft U, naar ik hoop een indruk kunnen geven van de veelsoortige problemen, die zich bij technische reacties voordoen, problemen welke studie echter heeft geleid tot grote verruiming van het inzicht. Soms zijn de problemen zeer complex, en nog onopgelost, maar groot is in de laatste vijftien jaar reeds de winst geweest, die de fysisch technologische aanpak boekte en in vele gevallen kan thans het gewonnen inzicht richting- en maatgevend zijn bij het eigenlijke reactor-ontwerp.

Lijst van de gebruikte symbolen.

- a = fysisch werkzaam contactoppervlak per volume-eenheid
- a_p = bevochtigd uitwendig oppervlak der vullichamen per volume-eenheid

- a_i = inwendig oppervlak per volume-eenheid
- a_a = uitwendig oppervlak per volume-eenheid
- $[A_i]$ = concentratie van de component A aan de fasengrens
- $[B_L]$ = concentratie van de reactie-component B in de vloeistof
- C = concentratie (algemeen)
- C_p = soortelijke warmte (per mol.)
- d = poriën-diameter
- D = diffusie-coëfficiënt
- D_{eff} = effectieve diffusie-coëfficiënt in poreuze stoffen
- f = katalysatoractiviteit (fractie)
- F = poriën-oppervlak
- G = gasdebiet in m³ per tijdseenheid
- H = Henry-coëfficiënt
- H_T = hoogte van de warmte-uitwisselingseenheid
- k = reactiesnelheidscoëfficiënt
- k_g = stoftransportcoëfficiënt in de gasphase
- k_L = stoftransportcoëfficiënt in de vloeistofphase
- L = poriënlengte
- m = versnellingsfactor van de absorptie ten gevolge van de chemische reactie
- n = omzettingssnelheid per oppervlakte-eenheid
- n_p = omzettingssnelheid per porie
- p = partiële druk
- p_i = partiële druk aan de fasengrens
- p_g = partiële druk in de gasphase
- p_{ev} = partiële druk bij evenwichtstoestand
- Q = poriën-perimeter
- Q_a = warmte-afgifte per mol. reactant
- Q_r = reactie-warmte per mol. reactant
- r = reactiesnelheid van een discontinue reactie
- S = oppervlak van de poriën-doorsnede
- t = tijd
- T = temperatuur
- T_0 = temperatuur bij de plaats van intrede in de reactor
- T_0^e = evenwichtstemperatuur
- T_r = temperatuur van de reactor
- T_t = temperatuur in de top van de kolom
- U = warmte-uitwisselingscoëfficiënt
- v = lineaire snelheid
- V = volume van de reactor
- x = lengteparameter
- x_L = effectieve diffusieweg
- X = dimensieloze grootheid ($= \sqrt{kD[B_L]/k_L}$)
- Y = dimensieloze grootheid ($= [B_L]/[A_i]$)
- z = conversie
- α = (oppervlakte)-porositeit
- ϑ = temperatuurverschil tussen de top en de plaats van intrede van het gas in de kolom
- η = benuttingsgraad van het inwendig oppervlak
- χ = dimensieloze grootheid
- ν = molen reactiegas per mol. sleutelreactant
- σ = selectiviteit
- τ = gemiddelde verblijftijd
- τ_z = stijging van de temperatuur per % conversie
- φ = dimensieloze grootheid ($= \sqrt{kF \frac{D}{L} S}$)
- φ_v = debiet in m³ per tijdseenheid
- φ_m = molair debiet per tijdseenheid

Discussie:

De heer K. Rietema vraagt:

De correlatie met de gemiddelde porie-diameter voor de invloed van de diffusie op de activiteit en selectiviteit van een heterogene poreuze katalysator verwaarloost de invloed van de porie-verdeling in de katalysator, welke porie-verdeling de waarde van bovengenoemde correlatie in extreme gevallen zeer betrekkelijk maakt.

Antwoord:

Bij grote spreiding van de porie-diameters wordt de berekening inderdaad zeer moeilijk, zo niet onmogelijk. In zo'n geval hebben de afgeleide formules slechts kwalitatieve betekenis en geven zij slechts de richting aan waarin zich veranderingen uitwerken.

De heer G. H. Reman vraagt:

Het feit, dat in een fluid bed 60 à 80% van het gas in piston flow het bed passeert betekent nog niet, dat met gasmenging bij reacties geen rekening behoeft te worden gehouden. Het gas in de dichte fase is volledig gemengd en wisselt slecht uit met de bellen (proeven van Danckwerts).

In geval van neven-reacties, die zich in de dichte fase afspelen, kunnen deze verschijnselen zeer belangrijk zijn.

De methode om uit batch-reactor-proeven het gedrag te voorspellen in geval van de continue reactor, is slechts algemeen geldig voor homogene systemen. Voor heterogene systemen dienen andere methodes gebruikt te worden.

Antwoord:

U hebt gelijk dat het gas „in de dichte fase” volledig gemengd is. Dit mengen wordt van nog grotere betekenis wanneer een reactant in grote hoeveelheid aan de vaste fase wordt geadsorbeerd.

Ook met Uw tweede opmerking ben ik het gaarne eens; ik heb mij hier tot het eenvoudigste geval beperkt. Voor heterogene katalytische reacties zou ik bijv. willen verwijzen naar de geciteerde publicatie van Schoenemann.

Prof. Dr. Ir. H. Kramers vraagt:

1. Hoewel men voor de verklaring van de vloeistofweerstand bij gasabsorptie geneigd was de filmtheorie te verwerpen ten gunste van de verversingstheorie (Higbie en Danckwerts) zou ik willen opmerken dat vrij vloeistofoppervlak in het algemeen vrij „conservatief” blijkt te zijn, en dat verversing op weerstanden stuit.

2. In Delft is uit proeven met de frequentie-responsie-techniek gebleken, dat de spreiding in de verblijftijd van een vloeistof, die over vullichamen door een kolom naar beneden loopt vrij klein is, ook als er een tegengestelde gasstroom is. Hoe is dat te rijmen met de bevindingen van de spreker, die juist een grote spreiding vond?

Antwoord:

Betreffende Uw eerste opmerking heb ik geen commentaar.

Uw vraag in Uw tweede opmerking zou ik als volgt willen beantwoorden. Allereerst is er een spreiding in de verblijftijd op elk individueel vullichaam. Door de herhaalde menging bij de overgang van het ene vullichaam op het andere heeft deze spreiding voor de kolom als geheel geen betekenis.

Anders is het met wandeffecten. Elke kolom met vullichamen vertoont het euvel dat de vloeistof er naar streeft zich onregelmatig over de doorsnee te verdelen en „naar de rand” te lopen. Dit veroorzaakt in de kolom als geheel wel degelijk een spreiding in verblijftijd.

- 1) Wicke, E. & Brötz, W., *Chemie-Ing. Tech.* 24, 58 (1952).
- 2) Keppeler, G., *Der Chemie-Ingenieur III*, 2. S. 1-19, Leipzig (1938).
- 3) Wicke, E. & Römer, E., „*Chemischer Apparatebau und Verfahrenstechnik*”, Ullmann's Enzyklopaedie der technischen Chemie, 3. Aufl. Bd. I, S. 743 u. folg., Berlin-München (1951).
- 4) Wicke, E., *Z. Elektrochem.* 57, 460 (1953).
- 5) Bodenstein, M. & Wolgast, Z., *physik. Chem.* 61, 422 (1900). (Zie ook Damköhler, G., *Z. Elektrochem.* 43, 1 (1937)).
- 6) Schoenemann, K., *Dechema Monographieën* 21, 103 (1952).
- 7) Jones, R. W., *Chem. Eng. Progress* 47, 46 (1951).
- 8) Weber, A. P., *Chem. Eng. Progress* 49, 26 (1953).
- 9) Kramers, H., *Chem. Weekblad* 50, 167 (1954).
- 10) Danckwerts, P. V., *Chem. Eng. Sci.* 2, 1 (1953).
- 11) Mars, P. & Krevelen, D. W. van, *Chem. Eng. Sci., Suppl. Ed.* (1954).
- 12) Danckwerts, P. V., Jenkins, J. W. & Place, G., *Chem. Eng. Sci.* 3, 26 (1954).
- 13) Heerden, C. van, Nobel, A. P. P. & Krevelen, D. W. van, *Ind. Eng. Chem.* 45, 1237 (1953).
- 14) Krevelen, D. W. van & Hoftyzer, P. J., *Rec. trav. chim.* 67, 563 (1948).
- 15) Krevelen, D. W. van, *Z. Elektrochem.* 57, 502 (1953).
- 16) Hoftyzer, P. J. & Krevelen, D. W. van, *Symposium on Gas Absorption, Inst. Chem. Eng., special issue* (1954).
- 17) Hoftyzer, P. J. & Krevelen, D. W. van, niet gepubliceerd.
- 18) Krevelen, D. W. van & Hooren, C. J. van, *Rec. trav. chim.* 67, 587 (1948).
- 19) Krevelen, D. W. van, Hoftyzer, P. J. & Hooren, C. J. van, *Rec. trav. chim.* 67, 134 (1948).

- 20) Krevelen, D. W. van & Hoftyzer, P. J., niet gepubliceerd.
- 21) Krevelen, D. W. van & Hoftyzer, P. J., niet gepubliceerd.
- 22) Krevelen, D. W. van & Quanjel, E., niet gepubliceerd.
- 23) Krevelen, D. W. van & Baans, C. M. A., *J. Phys. Chem.* 54, 370 (1950).
- 24) Krevelen, D. W. van, Hoftyzer, P. J. & Krekels, J. T. C., niet gepubliceerd.
- 25) Pieters, H. A. J. & Krevelen, D. W. van, *The Wet Purification of Coal Gas*, Amsterdam (1946), p. 33-39.
- 26) Revallier, L. J., *Dissertatie*, Delft (1952).
- 27) Krevelen, D. W. van & Hoftyzer, P. J., *Chem. Eng. Sci.* 2, 145 (1953).
- 28) Thiele, E. W., *Ind. Eng. Chem.* 31, 916 (1939).
- 29) Zeldowitsch, J. B., *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 10, 583 (1939).
- 30) Wicke, E. & Mitarb., *Kolloid-Z.* 97, 135 (1941); *Chemie Ing. Tech.* 21, 219 (1949); 23, 405 (1951); *Angew. Chem.* B 19, 57, 94 (1947).
- 31) Wagner, C., *Z. physik. Chem. A* 193, 1 (1943).
- 32) Wheeler, A., *Advances in Catalysis III* (1951), p. 249.
- 33) Hoogschagen, J., *J. Chem. Phys.* 21, 209b (1953).
- 34) Bokhoven, C. & Hoogschagen, J., *J. Chem. Phys.* 21, 159 (1953).
- 35) Bokhoven, C. Heerden, C. van, Westrik, R. & Zwietering, P., *Research on Ammonia Synthesis since 1940*. Wordt gepubliceerd in *Catalysis* (Ed. P. H. Emmett).
- 36) Heerden, C. van, *Ind. Eng. Chem.* 45, 1242 (1953).
- 37) Loon, W. van, *Dissertatie*, Delft (1952).
- 38) Temkin, M. & Pyzhev, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 12, 327 (1940).
- 39) Wagner, C., *Die Chemische Technik* 18, 28 (1945).

Boekbesprekingen

668.1:661.185

Savons et Détergents par Jacques Bergeron, Ingénieur chimiste E.P.C.I. Collection Armand Collin, Paris, 1954, 212 pags., 24 fig., 11 × 16 cm, ingen. frs. 250.—

Van dit boekje is het grootste deel aan de zeep gewijd. Zeer uitvoerig wordt ingegaan op de bereiding en eigenschappen: de grondstoffen, de verschillende verzepings-procédés, bespreking van het systeem zeep/water, technologie van de bereiding. Kennelijk is hier iemand aan

het woord die de praktijk van de zeepbereiding in alle onderdelen kent. Een veel kleiner deel is dan aan de detergentia gewijd met de bekende indeling in anionactieve, kationactieve en niet-ionogene stoffen. Dit deeltje brengt niets nieuws en is, zelfs in de beknopte vorm, verre van volledig. Tenslotte volgen nog eigenschappen van de oplossing, zoals oppervlaktenspanning, bevochtigend vermogen enz. De druk is goed, het papier matig, de slappe omslag doet goedkoop aan.

T. W. A. Borgesius,

„Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel. Chemie, Klassifikation, Technologie, Komposition, Anwendung, Untersuchungsmethoden und wirtschaftliche Bedeutung“, von Dr. techn. Dipl. Ing. *Helmut Stüpel*, Chemiker in der Seifenfabrik Hochdorf/Schweiz. Konradin-Verlag Robert Kohlhammer, Stuttgart, 1954, 16 × 24 cm, 568 pp., 225 fig., DM. 68,—.

Van allen, die op het gebied der wasmiddelen werkzaam zijn, mag Dr. Stüpel zonder aarzeling de allervlijtigste genoemd worden. Immers door een verrassend groot aantal publicaties en voordrachten heeft deze Oostenrijkse chemicus de aandacht op zich gevestigd. Nu de Duitse standaardwerken over synthetische wasmiddelen merendeels verouderd zijn, was het voorts zeker een gelukkig idee te trachten om in deze lacune te voorzien.

En laat ons het maar direct zeggen: als overzicht is het voor ons liggende boek zeker bijzonder geslaagd te noemen. Dit moet te meer bewondering wekken, als men weet dat dit werk voornamelijk des nachts geschreven moest worden, terwijl de stand van de literatuur, die overigens op werkelijk schrikwekkende wijze in omvang toeneemt, tot ongeveer midden 1953 bijgehouden werd.

Toch — het kan ook eigenlijk niet anders — is de vakman bij zijn lectuur telkens geneigd vraagtekens te zetten.

Soms is dit wellicht het gevolg van de enorme haast en spanning waaronder geschreven werd.

Zo valt het op, dat onder de „Prüfmethoden“ bij het bepalen van de waskracht steeds van „Deter-Ometer“ en „Terg-Ometer“ sprake is, waar de juiste schrijfwijze resp. „Deter-meter“ en „Terg-O-tometer“ verlangt. Merkwaardig genoeg heeft het „Sachwortverzeichnis“ niet eens plaats voor de „Lauder-Ometer“, die overigens in de tekst wel genoemd wordt. Men kan zich in dit verband echter tevens niet geheel aan de indruk onttrekken, dat de schrijver met opzet ontweken heeft kwesties aan te roeren, waarover de meningen der deskundigen op zijn minst zeer verdeeld moeten heten. In een boek van deze omvang hoort men de meting van het „Schmutztragevermögen“ niet in een regel of drie af te handelen. Des te zonderlinger doet het aan, een overigens zeker nuttig product als natrium-carboxymethylcellulose een dergelijke rij van voortreffelijke eigenschappen toegekend te zien, dat een reclame-folder van welke fabrikant dan ook een en ander nauwelijks zou durven te overtreffen. Een goede gedachte was het tenslotte om de analyses van enkele bekende marktproducten te geven. Ref. vraagt zich alleen af, waarom de schrijver dan zo'n merkwaardige samenstelling juist van een product van „Seifenfabrik Hochdorf“ op nam (moest nemen?). Laat ons besluiten met de wens uit te spreken, dat het de auteur vergund moge zijn een tweede druk, dewelke wij hem van harte toewensen, met de nodige critiek en in alle rust voor te bereiden.

G. Carrière.

* * *

577.15

Keith J. Laidler (Associate Professor of Chemistry, The Catholic University of America, Guest Scientist, The Naval Medical Research Institute), *Introduction to the Chemistry of Enzymes*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1954, 208 blz., 12 fig., 16 × 24 cm, geb. 36 shilling.

Blijkens het voorwoord heeft de schrijver getracht een eenvoudige inleiding tot de chemie der enzymen te schrijven. Voor twee soorten lezers is het boek bedoeld: biologen, die naar een algemene kennis der enzymen streven en iets weten willen over het mechanisme van werking en physico-chemici, die hun techniek op enzym-reacties willen toepassen. Na een algemene inleiding en een bespreking van de kinetica der enzym-reacties behandelt

de schrijver de voornaamste groepen (proteolytische enzymen, hydrolytische enzymen en phosphorylasen, oxydatieve enzymen, katalase en peroxydasen, enzymen betrokken bij overdracht van atoomgroepen etc.). Het boek wordt besloten met besprekingen van de inactivering van enzymen en van het mechanisme van de enzym-reacties.

Het is te voorzien dat menigeen na het lezen van dit werk teleurgesteld zal zijn. Er staat namelijk niet veel meer in dan in een enigszins uitgebreid leerboek over biochemie. Er is uiteraard geen enkel bezwaar tegen het schrijven van een eenvoudig boek, maar de eenvoud moet geen kinderlijkheid worden. Er is bijvoorbeeld geen reden om de structuurformule van glutaminezuur twaalf maal te vermelden. Men kan beter geen verklaring van de pH-kromme van de enzymactiviteit geven dan het verhaal dat wij op blz. 18 tegenkomen. Zo komt men verschillende zaken tegen die beter ongeschreven hadden kunnen blijven.

Het moet mogelijk zijn om een kort overzicht van onze kennis der enzymen te geven, waarin het fascinerende van dit gebied van biochemische wetenschap tot zijn recht komt (wij denken aan het fraaie boek van Baldwin). Jammer genoeg heeft de schrijver ook deze mogelijkheid gemist.

H. L. Booijs.

* * *

541.22

Warren K. Lewis, Arthur H. Radasch en H. Clay Lewis, *Industrial Stoichiometry*, (Chemical calculations of manufacturing process). McGraw-Hill book Company Inc., New York, Toronto, London. 2e druk, 1954, 429 blz., 24 × 16,5 cm, 82 fig., 160 opg., \$ 7,50.

Het aantal boeken over dit onderdeel van de scheikunde is niet talrijk. Desondanks heeft het 27 jaar moeten duren voor van dit werk de 2e druk verschijnt. Het boek richt zich tot twee lezerskringen; tot diegenen die in de praktijk van het bedrijf der chemische industrie, berekeningen hebben uit te voeren uit gegevens van fabrieksproeven en voor het berekenen van nieuwe installaties en nieuwe werkmethodes; als tweede lezerskring zijn de studerende in de chemische techniek bedoeld. Alleen onderwerpen uit de anorganische chemie zijn behandeld, daar deze eenvoudig zijn en er meer gegevens over beschikbaar zijn.

Vergeleken bij de eerste druk (Chem. Weekblad, 1927, blz. 14) is de omvang ruim 2½ maal zo groot geworden, de prijs ruim 4½ maal. De toeneming van de omvang is ten dele een gevolg van uitbreiding van de reeds bestaande hoofdstukken over brandstoffen, zwavelverbindingen, kalk en cement en over metallurgie, voor een ander deel doordat hoofdstukken over stikstofverbindingen, alkaliën en keramische producten zijn opgenomen. Uit didactisch oogpunt bekeken is de opzet uitstekend te noemen. In elk hoofdstuk worden aan de hand van talrijke voorbeelden uitgewerkte berekeningen gegeven, waarbij de moeilijkheden toenemen.

De behandelde problemen lenen zich goed voor bespreking in het 4e leerjaar van de afd. Chem. Techniek aan een M.T.S. Een nadeel is dat de lezer het probleem kant en klaar voor zich krijgt, wat in de praktijk zelden het geval zal zijn. Bijzonder illustratief is de manier waarop bijv. bij de zwavelzuurfabriek het tot stand komen van een „flow-sheet“ met energie- en materiaalbalansen behandeld wordt.

Het is jammer dat de schrijvers zich het oordeel van de ref. van de eerste druk betreffende de gebruikte Engelse eenheden niet ter harte hebben genomen, het werk zou dan ongetwijfeld aan bruikbaarheid hebben gewonnen. Uitvoering en druk zijn uitstekend, zoals we dat van McGraw-Hill gewend zijn.

D. Reiding.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Acetyleen en vinylchloride.

Bij Simpson Coal & Chemical Corp. is een fabriek in voorbereiding voor fabricage van acetyleen uit aardgas (volgens een gewijzigd Sachsse procédé) gecombineerd met ammoniak, vinylchloride, monomeer en polymeer.

Kosten: \$ 20 mill.; geprojecteerde capaciteit: voor acetyleen 30 000 ton/jaar; voor ammoniak 60 000 ton/jaar. Verwacht wordt dat midden 1956 met de productie begonnen kan worden. Petroleum Processing 10, 147 (No. 2, 1955).

Ammoniak.

De geprojecteerde ammoniakfabriek van Northern Chemical Industries is de eerste waar het „Texaco-Hydrocarbon Research” proces toegepast wordt uitsluitend voor bereiding van synthetische ammoniak uit zware stookolie door partiële oxydatie. Petroleum Processing 10, 147 (No. 2, 1955).

Dimethylsulfoxyde.

Dit nieuwe veelbelovende product, geïntroduceerd door Stepan Chemical Co., wordt momenteel nog bereid op semi-technische schaal; er is echter sprake van een toekomstige fabriek van ca. 4500 ton/jaar.

Dimethylsulfoxyde is een hoog kokende (189° C) kleurloze en bijna reukloze vloeistof; mogelijke toepassingen zijn o.a. als antivriesmiddel; voor verfvrijdering; als reactiemedium; selectief oplosmiddel voor petrochemicaliën (winning van C₂H₂ uit gasmengsels); oplosmiddel voor gassen (aethyleenoxyde, SO₂, HCl, NO₂).

De bereiding verloopt als volgt: methanol wordt met H₂O geleid over een katalysator, waarbij dimethylsulfide gevormd wordt. Dit wordt na afscheiding door condensatie en na destillatie, gemengd met lucht en SO₂ omgezet in dimethylsulfoxyde. Petroleum Processing 10, 151 (No. 2, 1955).

Fluid-bed in platenkolom.

Standard Oil Development ontwikkelt momenteel een nieuwe techniek van gasadsorptie nl. in een soort van platenkolom, waarin gefluidiseerd roet als vloeistof fungeert. Mogelijke toepassingen zijn: zuivering van waterstof, concentrering van acetyleen-houdende gasmengsels en afscheiding van lichte koolwaterstoffen uit gasmengsels (Fluid Char Adsorption process). Chem. Eng. 62, 103 (1955) No. 2.

Fotosynthese.

Het is Prof. Daniel I. Arnon en zijn medewerkers (University of California) gelukt de fotosynthese, d.i. de opbouw van suiker en zetmeel uit koolzuur en water buiten de levende cellen van planten te doen plaats vinden d.m.v. de uit plantencellen afkomstige chloroplasten (bladgroenkorrels). Oil Paint Drug Rep. 167, 1 (3 Jan. 1955).

Polyaethyleen.

De Farbwerke Hoechst zijn begonnen met de bouw van een fabriek, waarin aardolie volgens een nieuw proces wordt veredeld. Hierbij wordt o.a. aethyleen verkregen, waarvan een deel volgens de methode van Ziegler wordt gepolymeriseerd (aluminiumalkylverbinding als katalysator). Chem. Ing. Tech. 27, 61 (1955).

Selectieve meting van stofbelading.

Een met stof beladen gas wordt verwarmd, zodat de stofdeeltjes gaan gloeien.

Door bepaalde spectra met een lichtfilter te selecteren en met een spectroscop te meten, kan men het aantal deeltjes van een bepaalde chemische samenstelling meten. Ook kunnen alleen deeltjes boven een aangenomen minimum afmeting bepaald worden. Engrs' Digest 15, pag. 457 (1954) Nov.

Siliconen.

De firma Albright & Wilson heeft de eerste fabriek van siliconen in Groot-Brittannië op haar naam. De capaciteit is 700 ton per jaar. Hiermee zal 95 % van de Britse behoefte gedekt zijn. Chem. Eng. 62, 128 (1955) no. 1.

Soda en zwavelzuur.

De Duitse firma Zahn und Co. zal te Palmia Nagar (India) een sodafabriek bouwen met een capaciteit van 100 ton/dag.

De bereiding zal plaats hebben volgens het Zahn-Stamicarbon proces (d.i. een modificatie van het Solvay-proces). Hiernaast worden 100 ton ammoniumchloride per dag verkregen.

Dezelfde firma zal te Madras een zwavelzuurfabriek bouwen met een capaciteit van 50 ton per dag.

Chem. Trade J. 135, 1702 (1954).

Teflon filters.

Teflon, de fluor-plastic van Du Pont wordt nu ook in poreuze vorm op de markt gebracht door de Porous Filter Comp., Glen Cove NY.

Met een gemiddelde poriëngrootte van 9 micron worden uit vloeistoffen alle deeltjes groter dan 3 micron en uit gassen alle deeltjes groter dan 1 micron verwijderd.

De filtercapaciteit bedraagt ca. 18 l/min/dm² bij een drukverschil van 0.35 kg/cm² met organische vloeistoffen met een viscositeit van 1 cps.

Momenteel bedraagt de maximum diam. 30 cm. Zij zijn bestand tegen corrosieve stoffen en temperaturen tot 230° C en zijn niet absorberend. Materials & Methods 40, 142 (1954) Dec.

Ultrasonische viscositeitsmeting.

Deze methode heeft tot doel, de viscositeit van een oliemengsel nauwkeurig te kunnen regelen.

Een met hoge frequentie trillende meetstaaf wordt in de mengleiding geplaatst. De hoeveelheid energie, die door de olie wordt opgenomen, is een maat voor de viscositeit. Met het signaal van de meetstaaf wordt de toevoer van een der componenten geregeld. Engrs' Digest 15, 460 (1954) Nov.

De Chemische Industrie op de E 55.

In een aantal ruime paviljoens met een totaal grondoppervlak van 3000 m² is de Nederlandse Chemische Industrie aanwezig op de op Woensdag jl. door H.M. de Koningin geopende „E 55”, de Nationale Manifestatie van Nederlands Energie.

Na de *Entrée van de Chemie* waar de bezoeker wordt ingeleid in deze ons zo vertrouwde wereld volgt de afdeling *Chemie van het dagelijkse leven* waar de bezoeker vele eindproducten van de chemische industrie aantreft en een *Researchlaboratorium in bedrijf* hem een blik kan doen slaan op laboratoriumwerkzaamheden.

Verder bevat de Afdeling Chemische Industrie inzendingen van *De Ned. Patent- en Kristalsodafabriek Nepakris* te Linne Herten (bij Roermond) welke de electrolyse van NaCl symboliseert.

Hustinx te Maastricht met een fonkelende berg waterglas en de daarvoor nodige grondstoffen zand en soda.

Imacti (Industriële Mij. Activit) N.V. en *Duper Waterreiniging N.V.* te Amsterdam, welke in een grote reactietrommel de fabricage van een ionenwisselaar symboliseren.

Staatsmijnen. Met een koeltoren op ware grootte, terwijl aan geprojecteerde ruimtelijke structuurformules de ingewikkeldheid van deze bouwsels wordt gesymboliseerd.

N.V. *De Bataafsche Petroleum Mij en Shell Nederland N.V.* Behalve een koeltoren en een reusachtige foto van de Raffinaderij van de B.P.M. te Pernis omvat de inzending de aardolieverwerking en de onmisbare rol welke aardolie in verkeer, industrie, landbouw en huishouding vervult.

Electro Zuur en Waterstof fabriek N.V. demonstreert op een film de bereiding van carbide.

N.V. *Chemische Fabriek Gembo* demonstreert een stroom van gloeiend gesmolten waterglas en toont een groot aantal producten welke in Winschoten worden gemaakt.

N.V. *Kon. Stearinekaarsenfabriek „Gouda-Apollo” en N.V. Lijm- en Gelatine fabriek „Delft”*, demonstrenen enkele stadia van de fabricageprocessen op semitechnische schaal.

N.V. *Kon. Nederlandse Zoutindustrie*, demonstreert de bereiding van keukenzout uit de uit de bodem gepompte pekkel, de electrolyse van NaCl en de bereiding van zoutzuur. Een maquette geeft verder een beeld van de toekomstige sodafabriek te Delfzijl van de N.V. Nederlandse Soda Industrie waarbij de K.N.Z. nauw betrokken is.

De Exploitatie Maatschappij Stork Chemie N.V. stelt de bereiding van chloorrubber, monochloorazijnzuur, amino-azijnzuur, zoutzuurrubber, aethyleendiamine en tetraazijnzuur aanschouwelijk voor.

Fabriek van Chemische Producten, Vondelingenplaat demonstreert o.a. het effect van kleurstoffen op een bewegende baan textiel.

Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v h Ketjen N.V. brengt de toepassingen van zwavelzuur in beeld nadat de bezoeker de zwavelzuurbereiding volgens het contactproces in hoofdlijnen heeft kunnen volgen. Ook zal van de moderne fabriek voor een kraakkatalysator voor de olie-industrie een flits worden getoond.

Verfindustrie. In een kleurrijk geheel wordt de belangrijke rol onderstreept, die verf speelt bij de bestrijding van corrosie.

Aardappelmeel- en derivatenindustrie, toont een aardappelmeelfabriek in werking.

De Nederlandse Gas-industrie geeft de bezoekers een beeld van de interessante ontwikkeling van de gasindustrie in de afgelopen 50 jaar.

Alles bijeen maakt deze afdeling alleen een bezoek aan de E 55, welke nog een zeer grote verscheidenheid van aspecten te bieden heeft, reeds overwaard.

Personalia

Dr. H. G. Buyze, de Bilt, is 1 Maart 1955 in dienst getreden als scheikundige bij de A.K.U., N.V. te Arnhem.

* * *

Ir. J. Caspers is sinds enige tijd werkzaam als scheikundige bij de Canadian Oil Refineries te Sarnia.

* * *

Ir. J. Eigeman, te Delft is sinds 1 Mei 1955 werkzaam als scheikundige bij de N.V. Nyman te Nijmegen.

* * *

Drs. P. T. Frantzen te Maastricht is sinds 1 Mei 1955 werkzaam als chef van de controleafdeling bij de Koninklijke Papierfabriek aldaar.

* * *

Op uitnodiging van het Centre de Chimie Théorique de France heeft Prof. J. P. Wibaut op 4 en 5 Mei te Parijs twee voordrachten gehouden over: „L'ozonisation et l'ozonolyse des systèmes aromatiques et hétérocycliques en relation avec la réactivité des liaisons”.

* * *

Bij Koninklijk Besluit is Dr. W. G. Perdok te Groningen benoemd tot lector aan de Rijksuniversiteit te Groningen om onderwijs te geven in de nieuwere kristalmorphologie.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer H. Steinberg.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

(’s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Eerst heden bereikte ons het bericht, dat op 5 November 1953 te Gent is overleden Professor Dr. L. G. Chabot, oud hoogleraar aan de Hogeschool van Gent, lid van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 19 Maart 1954 onder 191 t/m 201 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

220. Buyze (Dr. G.), de Bilt, Utrechtseweg 382, biochemicus bij de Willem Arntsz. Stichting te Utrecht; voorgesteld door Dr. H. G. Buyze, de Bilt en Dr. P. G. de Haan te Utrecht.
221. Elias (R. W.), chem. cand., Utrecht, Prof. v. Bemmelenlaan 25; voorgesteld door Dr. H. A. Cysouw te Utrecht en Dr. H. J. Wigman te Lunteren.
222. Lazare (Dr. L.), Westbury, Long Island, U.S.A., 17, Flagstone Lane; lid van de Faraday Society.
223. Meijer-Ellerbroek (Mevrouw Chr. J.), chem. cand., Medan, Sumatra, p.a. Escomptobank N.V.; voorgesteld door Dr. C. Koningsberger en Prof. Dr. E. Havinga, beiden te Leiden.
224. Neusz (Dr. J. G. M.), Geleen, Rijksweg Z 7; voorgesteld door Dr. Ir. W. van Loon te Geleen en Dr. H. Hendriks te Amsterdam.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1954.

- Blz. 11: Chemische Kring Eindhoven.
voorzitter: Dr. F. R. Schepman.
1e secretaris: Drs. P. B. Braun, Eindhoven, Jagerslaan 5.
2e secretaris: Drs. G. W. van Oosterhout.
penningmeester: Ir. A. C. Jol.
- .. 35: Boddaert (Jhr. Drs. H. Ph.), Rotterdam, Laan van Woudestein 27.
- .. 38: Boontje (J. Th.), chem. cand., Leeuwarden, Jouwmastraat 1.
- .. 42: Bruyn (Dr. H. de), Arnhem, Paul Gabriëlstraat 71 III, Flatgebouw Sterrenberg.
- .. 45: Caspers (Ir. J.), Sarnia, Canada, 940 Woodland Avenue.
- .. 55: Eigeman (Ir. J.), Nijmegen, Wilhelminasingel 34.
- .. 57: Fast (Prof. J. D.), Eindhoven, Parklaan 29.
- .. 58: Frantzen (Drs. P. J.), Maastricht, J. Hollmanstraat 20.
- .. 60: Gerritsen (Ir. H. G.), Nijmegen, Madoerastraat 10.
- .. 72: Hollander (J. den), chem. stud., Amersfoort, W. van Mechelenstraat 5.
- .. 74: Hoyer-van de Kleinemulder (Mevrouw Ir. M. E.), Djakarta, Java, Teromol Pos 12/D.K.T., c.o. B.P.M.
- .. 79: Kampen (Dr. E. J. van), Groningen, Verl. Hereweg 23 a.
- .. 82: Klaveren (Ir. W. van), Santpoort, Molenveltlaan 24.
- .. 84: Koopman (Drs. H.), Amsterdam, Majoor Fransweg 36 boven.
- .. 85: Kosar (Drs. Jar.), Flushing, 58, N.Y., U.S.A., 47-14 188st Str.
- .. 88: Laarschot (Ir. J. M. T. van de), Arnhem, Gabriëlstraat 65 III.
- .. 92: Lier (Drs. J. A. van), Cambridge 38, Mass., U.S.A., 38 Danastreet.
- .. 103: Noord (Drs. K. G. de), Winsum (Gr.), Reitdiepstr. 4.
- .. 118: Schamhart (Ir. C.), Bilthoven, Beetslaan 13.
- .. 123: Sluis (Drs. J. J. van der), Pladjoe, Sumatra, p.a. N.V. De B.P.M.
- .. 124: Smits (P.), chem. cand., Vlaardingen, Sportlaan 40.
- .. 138: Koopman (Drs. G. W. van), Koblenz, Moselkr., Duitsland, Gulzerstrasse 33, Iso Instituut.
- .. : Vlucht (Mej. M. J. van der), chem. cand., Leiden, Boerhaavelaan 7.
- .. 144: Werner (Ir. E. G. G.), 's-Gravenhage, Sportlaan 932.
- .. 145: Westerhuis (Dr. E.), Arnhem, W. v. Kleeflaan 1 II.
- .. : Westerling (K. F.), chem. cand., Amsterdam-W., Adm. de Ruyterweg 161 III.
- .. : Wiegand (Dr. J. A.), Leidschendam, Veursestraatweg 129.
- .. 146: Wilde (J. de), chem. cand., Emmen, Nijkampenweg 231.
- .. 149: Zeegers (Ir. R. N. G.), Maastricht, Aldenhofpark 7.
- .. 149: Zeelst (Mej. A. M. C. van), chem. cand., de Steeg, Rozenbos 16.

Secties

Sectie voor analytische en micro-chemie.

Zomervergadering.

Evenals voorgaande jaren zal ook dit jaar ter gelegenheid van de zomervergadering van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging een bijeenkomst plaatsvinden van de Sectie, welke is vastgesteld op 14 Juli 1955 des voormiddags te Rotterdam.

Agenda:

- 9.30—10.10 h: Drs. H. B. v. d. Heide, Amsterdam: De directe potentiometrische titratie van vrij SO_3 in oleum met water als titratievloeistof.
- 10.10—10.50 h: Dr. A. P. van der Vet, Vlaardingen: De Analyse van tripolyphosfaat.
- 10.50—11.00 h: Pauze (gelegenheid tot het bestellen van consumpties).
- 11.00—12.00 h: Dr. A. P. de Jonge, Vlaardingen: Chromatografie van vetzuuraniliden en de daarmee samenhangende problemen.

De Secretaris van de Sectie
voor Analytische- en Microchemie,
F. Hoeke.

Mededelingen van verwante verenigingen

Bond voor Materialenkennis.

(Bureau 's-Gravenhage, Koninginnegracht 41, Telefoon 115817 K 1700).

De Bond voor Materialenkennis (Kringen Smeermiddelen en Vezels en Cellulose) in samenwerking met het Koninklijk Instituut van Ingenieurs (afd. Petroleum Techniek) en de Nederlandse Vereniging voor Textielchemie geeft hierbij kennis dat de Heer M. Elton B. Sc. van de Shell Petroleum Company Ltd. te Londen lezingen zal houden over:

Textile fibre lubrication

t.w. op 8 Juni 1955 te Hengelo in het Amstel Hotel
op 9 Juni 1955 te Tilburg (Plaats nog niet vastgesteld).

Aanvang der lezingen: 8 uur 's avonds.

Een overzicht zal worden gegeven over de toepassing van de verschillende textielvezeloliën en de eisen die hieraan gesteld moeten worden. De nadruk zal gelegd worden op die producten die gebruikt worden voor de z.g. „man-made fibres”. In de lezing te Tilburg zullen bovendien de oliën die bij de wolverwerking toegepast worden ter sprake komen.

Nederlands-Belgische Vereniging van Graan- onderzoekers.

Nederlandse Afdeling.

Secretariaat: Emmapark 31, Wageningen. Tel. 08370—2593.

Studiedag

op Woensdag 25 Mei 1955 te Breda in „Oranje-Hotel”,
Stationsplein 7 (t.o. het station).

Programma:

10.45 h: Voordracht door Dr. J. H. van de Kamer (Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek T.N.O. te Utrecht) over: *Schadelijke invloed van tarwe bij coeliakiepatiënten.*

12.30 h: Gelegenheid tot het nuttigen van een gemeenschappelijke Brabantse koffietafel of lunch.

14.00 h: Jaarvergadering.

15.00 h: Voordracht door Drs. R. Nunnikhoven (Nederlands Instituut voor Volksvoeding te Amsterdam) over:

De invloed van de aminozuursamenstelling van graan en meel van verschillende extracties.

16.15 h: Sluiting van de studiedag

N.B. Belangstellenden, ook niet-leden van de Vereniging, die de voordrachten wensen bij te wonen, zijn hartelijk welkom.

Namens het Bestuur,
BROEKHUIZEN, Secretaris.

Mededelingen van verschillende aard

Landbouwhogeschool.

Conferentie over chromosomen.

Tweede helft van April 1956.

Voorlopige mededeling.

De Landbouwhogeschool te Wageningen is van plan in de tweede helft van April 1956 een

Conferentie over chromosomen

te organiseren, die drie dagen zal duren.

Het is de bedoeling, dat daar door een aantal vooraanstaande buitenlanders over de biologie en over de chemie van de chromosomen zal worden gesproken.

De definitieve data en het volledige programma zullen tijdig worden bekend gemaakt.

University College, Dublin and Institute of Chemistry of Ireland.

Symposium over

Recent Advances in the Chemistry of Naturally Occurring
Pyrones and related compounds.

12—14 Juli 1955, Dublin.

Programma.

Maandag 11 Juli.

19.30 h: Ontvangst.

Dinsdag 12 Juli.

9.15 h: Opening.

9.25 h: Prof. J. Algar, D.Sc., The work of Hugh Ryan.

9.45 h: Prof. Gertrud Woker, Memories of Kostanecki.

10.00 h: Prof. T. R. Seshadri, Ph.D., The occurrence of chalkones and flavanones in plant products.

11.20 h: Prof. F. E. King, F.R.S., The constitution and synthesis of leucoanthocyanins.

14.30 h: E. C. Bate-Smith, Ph.D., Chromatographic identification of phenolic constituents of plants and their systematic distribution.

15.25 h: W. B. Whalley, Ph.D., 3-Aroylbenzofurans.

16.35 h: T. H. Simpson, Ph.D., Protecting groups in flavone substances.

19.45 h: W. D. Ollis, Ph.D., The total synthesis of strychnine.

Woensdag 13 Juli.

9.30 h: Prof. W. Baker, F.R.S., Some recent work on the synthesis of isoflavones.

10.35 h: Prof. H. Erdtman, Fil.Dr., Flavones and flavanones in conifers.

11.35 h: Prof. S. Hattori, Seasonal changes in flavone and flavanone glycosides in the leaves and fruits of *Poncirus trifoliata*.

16.00 h: Ontvangst door Z.E. de President van Ierland.

Donderdag 14 Juli.

9.30 h: Prof. H. Schmidt, Dr. Phil., Some recent studies on the compounds of *Ammi visnaga* and related compounds.

10.35 h: Prof. K. Freudenberg, Catechins and related compounds.

11.55 h: W. D. Ollis, Ph.D., Studies in the Chemistry of naturally occurring oxygen heterocyclics.

14.30 h: Prof. Krishnasami Venkataraman, D.Sc., Some naturally occurring γ -pyrone derivatives.

15.25 h: R. G. Bacon, Ph.D., Observations on the Elbs persulphate reaction.

16.35 h: Prof. T. S. Wheeler, D.Sc., Studies in the synthesis of γ -pyrones.

19.30 h: Diner.

Rijksnijverheidsdienst, Afdeling D.L.I.

Ontvangen antwoorden in het kader van de

„Mail Inquiry Service”

Lijst no. 35 — April 1955.

Fotocopieën van deze antwoorden kunnen worden besteld bij de Rijksnijverheidsdienst, Afdeling D.L.I., Willem Witsenplein 6, Den Haag. De kosten hiervan bedragen f 0.60 per pagina. Men wordt verzocht bij eventuele bestelling duidelijk het nummer van het gewenste rapport te vermelden *).

De antwoorden zelf zijn in het Engels gesteld; slechts de titels zijn hierbij in het Nederlands vertaald.

De aandacht van de aanvrager wordt erop gevestigd, dat de in deze antwoorden vermelde bijlagen niet in Nederland ontvangen zijn. Het is echter in den regel wel mogelijk deze tegen de kostende prijs in de Verenigde Staten van Amerika na te bestellen. Zulks geschiedt echter alleen op verzoek. Bovendien is het mogelijk, dat een aangehaalde literatuur in Nederland aanwezig is. Voorzover deze niet uitgeleend kan worden, kunnen zij als fotocopie geleverd worden. De prijs van zulke fotocopieën bedraagt eveneens f 0.60 per pagina.

Tenslotte wordt hierbij dringend aan de aanvrager verzocht de bestelde fotocopieën niet vooruit te betalen, bijv. door middel van het insluiten van een chèque, postzegels of geld. Tegelijk met de fotocopieën ontvangt men de nota daarvoor, waarop de betalingswijze staat aangegeven.

016 Bibliographieën

13.711 Bronnen van literatuuruittreksels op het gebied van exacte wetenschappen, technologie en economie. 6 pag.

14.309 Litteratuur betreffende voedingschemie. 3 pag.

5 Exacte wetenschappen.

13.808 Meten van de porositeit en de doorlaatbaarheid van weefsels en de betrekking daarvan tot de eisen voor het uiteindelijk gebruik. 5 pag.

*) Voor zover niet nader aangegeven zijn alle nummers TDR/IR nummers.

62 Ingenieurswetenschappen, algemeen

- 13.592 Amerikaanse ervaringen met proeffabrieken (pilot-plants). 4 pag.
13.712 Bescherming van metaaloppervlakken (zwarten van ijzer en staal, bruinen van messing, behandeling van aluminium). 4 pag.
13.825 Bescherming van rollagers tegen corrosie tijdens de fabricage. 3 pag.

621.3 Electrotechniek

- 14.087 Vermessingen van ijzerdraad langs galvanische weg. 3 pag.

621.5 Pneumatische Machines, Koeltechniek

- 14.250 Draagbare luchtcompressoren. 2 pag.

628 Gezondheidstechniek

- 14.257 Inrichtingen voor het vangen van vliegias en roet. 4 pag.

66 Scheikundige nijverheid

- RND/GB-18 Arbeidsvoorwaarden in de chemische industrie. 3 pag.
RND/GB-19 Het drogen van hop in elektrische ovens. 3 pag.

661 Chemische Producten

- 9.921 Inhibitoren tegen ijzer corrosie door keuzenzout. 3 pag.
14.151 Productie en gebruik van aethylalcohol. 7 pag.

662 Brandstoffen

- 13.864 Steenkolen- en cokesgruis en -poeder als brandstof. 3 pag.

663/664 Vloeibare en vaste voedingsmiddelen

- 14.309 Litteratuur betreffende voedingschemie. 3 pag.
10.486 Conservering van zuurkool en komkommers. 2 pag.

665 Oliën, Vetten, Wassen

- 13.721 Extractie van plantaardige oliën. 2 pag.

666 Glas, Keramiek

- 13.922 Staalplaat voor emailleren. 2 pag.
13.662 Fabricage van betonnen dakpannen. 3 pag.

667 Kleurtechnische Industrieën

- 13.571 Het bedekken van kleine voorwerpen van onregelmatige vorm met een niet-metallieke laag. 2 pag.

669 Metallurgie

- 14.107 Ferrosilicium-zircon legeringen. 1 pag.
13.845 Smelten en zuiveren van afval van aluminium, messing en brons voor de gieterij. 4 pag.

674 Houtindustrie

- 13.690 Fabricage van stoeleuning met behulp van met kunst-hars gebonden houtafval. 2 pag.
13.806 Producten gemaakt uit houtafval en zaagmeel. 3 pag.

676 Papierfabricage

- 14.334 Fabricage van papier uit stro. 3 pag.
13.583 Superkalenderen van gestreken papier. 3 pag.

677 Textielindustrie

- 13.631 Verwijderen van pluizen in spinnerijen. 9 pag.
RND/GB-20. Verwijderen van pluizen in spinnerijen. 6 pag.
13.808 Meten van de poreusiteit en de doorlaatbaarheid van weefsels en de betrekking daarvan tot de eisen voor het uiteindelijk gebruik. 5 pag.
13.895 Gebruik van Jacquard-getouwen voor het weven van lint en etiketten. 3 pag.

678/679 Rubber en Plastics

- 13.792 Werkwijze voor het persen van polyesterharsen. 4 pag.
RND/GB-16 Laatste ontwikkelingen inzake „epoxy” samenstellingen. 3 pag.

678 679 Rubber en Plastics (vervolg).

- RND/GS-17 Productie van plastic buizen. 3 pag.
13.778 Fabricage van parels uit plastic. 3 pag.
13.914 Methoden voor het kleuren van acryl-harsen. 2 pag.

Nederlands Congres voor Openbare Gezondheidsregeling.

Klein Congres 7 Juni te Utrecht.

Op 7 Juni 1955 zal in Esplanade te Utrecht een Klein Congres worden gehouden, dat om 10.30 zal aanvangen.

Het onderwerp is:

Organisatie van de Gezondheidszorg in de locale en regionale sfeer.

Inleiders zijn mevrouw Mr. C. A. de Ruijter-de Zeeuw, lid van Gedeputeerde Staten van Zuid-Holland, en Mr. A. Kleijn, burgemeester van Meppel.

Rubber-Stichting, Delft.

Internationale samenwerking op het gebied van rubber documentatie en vakopleiding.

Voorafgaande aan de Internationale Conferentie over Banden werd op 11 Mei de jaarlijkse vergadering van het Internationale Comité voor het Classificeren van gegevens over Rubber (I.C.C.R.I.) in het gebouw van de Rubber-Stichting te Delft gehouden.

De bijeenkomst werd bijgewoond door deskundigen van de Research Association of British Rubber Manufacturers (Shawbury), het Institut Français du Caoutchouc (Parijs) en de Rubber-Stichting (Delft).

De algemene opzet van deze jaarlijkse bijeenkomsten is om het gebruik van de welbekende Dawson Classificering aan te passen aan de laatste ontwikkelingen in de rubberindustrie en de problemen te bespreken, welke voortvloeien uit het maken van uit-treksels uit octrooien en litteratuur-gegevens.

Gedurende deze bijeenkomst werden verschillende veranderingen in de Dawson-Code, voorgesteld door de vertegenwoordigde instituten, besproken en met algemene stemmen aangenomen.

Het belangrijkste onderwerp, dat ter tafel kwam, was de alphabetische index op de Dawson Code, welke door R.A.B.R.M. zal worden opgesteld en binnenkort zal worden gepubliceerd. Deze inhoud zal het gebruik van de code veel vergemakkelijken en er zonder twijfel toe bijdragen, dat deze in de toekomst op ruimere schaal zal worden gebruikt.

Terzelfdertijd had in het gebouw van de Rubber-Stichting een bespreking plaats tussen leden van het „International Educational Committee” welke werd bijgewoond door vertegenwoordigers van Duitsland, Frankrijk, Groot-Brittannië, Nederland en Oostenrijk; waarnemers waren aanwezig uit Argentinië en Duitsland. Voor Nederland waren aanwezig: Dr. Ir. R. Houwink, Dr. Ing. G. W. van Raamsdonk en Prof. Dr. Ir. A. van Rossem; voor Indonesië: S. M. Latif uit Bogor.

Dit comité, dat de internationale rubber-vakopleiding regelt en toeziet op de internationaal erkende diploma's, die hiervoor worden uitgereikt, besprak de resultaten van hetgeen in 1954 bereikt kon worden, terwijl de richtlijnen voor het examen voor 1955 door dit forum werden opgesteld.

Internationale Technische Hulp.

Het Bureau voor Internationale Technische Hulp, Alexanderstraat 14, 's-Gravenhage, vermeldt in zijn maandelijks publicatie van 10 Mei 1955, no. 5 de volgende aanvragen voor beschikbaarstelling van deskundigen:

N. 2426b (C.S.I.R.O.) Technical Officer at the Coal Research Section, Australia.

No. 2438 (T.A.A.) Pulp and paper industry, Yugoslavia.

Wij ontvingen:

Van het Koninklijk Instituut voor de Tropen: Berichten van de Afdeling Tropische Producten.

(49) Voederwaarde van Surinaamse palmkernkoeken, door Ir. W. Spoon.

(50) Verpakking van de China-banaan in papier, door Ir. W. Spoon.

(51) De sociaal-economische ontwikkeling van Birma, door Drs. J. M. van Lijf.

Van Vaz Dias Agency International,

(52) Partial list no. 2 of writings by staff members of Battelle Memorial Institute, Columbus (Ohio), Frankfurt/Main and Geneva.

(53) Idem, list no. 3.

(54) Van de N.V. Koninklijke Nederlandsche Petroleum Maatschappij, Jaarverslag 1954.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

2e plaatsing.

- * H. C. Brinkman, De bouw der atomen en moleculen.
- * Grunze-Thilo, Papierchromatografie der kondensierten Phosphate.

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

- * Chem. Weekblad 1922 t/m 1954 in org. band.

2e plaatsing.

- * 1 voltmeter 0-6V (ongebruikt).
- 1 reductieventiel met manometer.
- 1 analytische balans.
- * Dr. Holleman, Leerboek der anorg. Chemie 1920; Leerb. der org. Chemie 1922 en 1942; Einfache Versuche auf dem Gebiete der org. Chemie 1924; Praktische Oefeningen in de org. Chemie, 1918.
- J. H. van 't Hoff, Theor. u. physik. Chemie 1903.
- Dr. Jul. v. Braun, Lehrb. der org. Chem. 1925.
- Dr. John Eggert, Lehrb. der physik. Chem. 1937; Lehrb. der physik. Chem. 1929.
- Paul Karrer, Lehrb. der organ. Chem. 1937; Organic Chemistry 1950.
- Dr. Heinr. Remy, Lehrb. der anorg. Chem. 1939; Lehrb. der anorg. Chem. II 1942.
- W. Hückel, Theor. Grundlagen der org. Chem. I 1934; II 1935.
- Dr. H. R. Kruyt, Inl. tot de Phys. Chem. (Kolloid Chem.) 5e dr. 1924; idem 6e dr. 1925; Colloids Textbook 1927; Collegedictaat Phasenleer.
- Dr. N. Schoorl, Org. Analyse Alg. Gedeelte 1935; Org. Analyse Verb. v. Kool-water en zuurst. 1937; Org. Analyse Stoffen met N.Hal., S 1941.
- Dr. Treadwell, Lehrb. der anal. Chem. I 1942; II 1942.
- Dr. Walter König, Experimental Physik 1923.
- Grimsehl, Lehrb. der physik. Wärmelehre, Mechanik - Akustik 1923; Lehrb. der Physik, Magnetismus, Electricität 1923; Lehrb. der Physik, Materie und Äther 1936.
- F. Kohlrausch, Praktische Physik 1935.
- Dr. W. Moll en Dr. H. Burger, Leerboek der Natuurkunde II 1934, III 1936.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 20.

Bij de Keuringsdienst van Waren te Rotterdam kunnen twee scheikundigen worden geplaatst waarvan één met ervaring microbiologie (Dr., Drs., Ir. of apotheker).

Voedingsmiddelenindustrie vraagt een chemisch of werktuigkundig ingenieur met ervaring in bedrijfstechnische en organisatorische vraagstukken.

N.V. Chemische Fabriek Servo te Delden (O.) zoekt voor spoedige indiensttreding een academisch gevormd chemicus (Dr., Drs. of Ir.).

Het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek T.N.O. vraagt een scheikundige voor spuurwerk op chemisch-analytisch gebied.

Koninklijke Bedrijven K. & J. Wilkens N.V. te Veendam vraagt voor haar laboratorium een chemicus (Scheik. Ir., Dr. of Drs.).

Bij de Koninklijke Industriële Maatschappij v.h. Noury & van der Lande N.V. te Deventer bestaat gelegenheid tot plaatsing van een jong afgestudeerd ingenieur.

Belangrijke, middelgrote genotmiddelen-industrie te Groningen vraagt een Chem. Drs., een scheikundig ingenieur of apotheker. Zij die als zodanig binnenkort afstuderen kunnen ook in aanmerking komen.

Een bekende Zuid-Afrikaanse Maatschappij met fabriek in Durban voor verven, vernissen enz. heeft een vacature voor een „chief chemist” voor de leiding van hun laboratorium.

Procter & Gamble, Cincinnati (Ohio) heeft vacatures voor „chemical engineers” en „chemists” (Dr. chemie).

Chemical Research Associates Inc. (Dr. J. Rinse en Ir. J. C. van Dijk), Bernardsville, N.J. zoeken een chemicus.

Bij het Laboratorium van het Ministerie van Financiën te Amsterdam wordt voor spoedige indiensttreding gevraagd een academisch gevormd scheikundige of apotheker.

Gerenommeerde moderne chemische industrie in het Westen des lands vraagt een chemicus voor research- en ontwikkelingswerk. (een afgesloten wetenschappelijke opleiding organische richting vereist).

Gevraagde betrekkingen

887. Jong scheikundig ingenieur, organisch-technische richting, 1 jaar ervaring in onderzoek enzymen, zoekt tijdelijke werkring (eventueel ook onderwijs).

Agenda van vergaderingen

- 14—21 Mei: Fédération Européenne du Genie Chimique (Frankfurt a/M). Congres over „Chemical Engineering”. Zie Chem. Weekblad 50 (1954) pg. 314, 51, pg. 177.
- 18 Mei—3 Sept.: E 55 (Rotterdam). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pag. 763, 900; 51 (1955) pg. 382.
- 19—22 Mei: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e.V. (Goslar). 54. Hauptversammlung. Zie Chem. Weekblad pg. 241.
- 21—22 Mei: Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen (Dordrecht). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 349.
- 22—27 Mei: European Brewery Convention. 5th International Congress (Baden-Baden). Zie Chem. Weekblad pg. 176.
- 22—27 Mei: Vereniging ATIPIIC (Spa). 3e Fatipec congres. Zie Chem. Weekblad 50 (1954) pg. 530 en 51, pg. 93.
- 23—28 Mei: Association des Industriels de Belgique. Conférence Internationale des méthodes non-destructives. (Brussel). Zie Chem. Weekblad pg. 175.
- 25 Mei: Nederlands-Belgische Vereniging van graanonderzoekers. Nederlandse Afdeling (Breda). Studiedag. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 384.
- 30 Mei—10 Juni: Canadian International Trade Fair (Toronto). Zie Chem. Weekblad pg. 72.
- 5—20 Juni: Internationale Petroleum Tentoonstelling (Napels). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pg. 863; 51 (1955) pg. 241.
- 6—15 Juni: 4e Wereldpetroleumcongres (Rome). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pg. 480, 515, 641, 798, 814; 51 (1955) pg. 10, 329.
- 7 Juni: Nederl. Congres voor Openbare Gezondheidsregeling (Utrecht). Klein Congres. Men zie Chem. Weekblad pg. 385.
- 8 Juni: Bond voor Materialenkennis (Hengelo). M. Elton, B. Sc., Textile fibre lubrication. Zie Chem. Weekb. pg. 384.
- 9 Juni: Bond voor Materialenkennis (Tilburg). M. Elton, B. Sc., Textile fibre lubrication. Zie Chem. Weekb. pg. 384.

Voor de agenda van later in 1955 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten, zie pag. 94.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten zie blz. 94—96 en 277—278.