DISS. B 1018

UJTIPUSU FILMREAKTOROK FELHASZNÁLÁSA HETEROGÉN FÁZISU FIZIKAI ÉS KÉMIAI MÜVELETEKBEN

Doktori értekezés

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karához benyujtja

Szabó Mária
okleveles vegyész

József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Intézet
Szeged, 1974

József Attila Tudományegyetem Klebelsberg Könyvtára
SZEGED

T a r t a l o m

Oldal

Bevezetés . . . . . 1.

I. A FILMREAKTOROK ÁTTEKINTÉSE

1. A filmreaktorok fő tipusai . . . . . 4.

2. A Tanszéken kialakitott filmreaktorok . . . . . 5.

2.1. Nagy érintkezési felület elérését biztositó filmreaktorok . . . . . 5.

2.1.1. Fonálreaktor . . . . . 5.

2.1.2. Szalag-, függönyreaktor . . . . . 9.

2.1.3. Keverhető töltetü oszlopreaktor . . . 12.

2.2. Forgókefés filmreaktorok . . . . . 14.

2.3. A filmreaktorok alkalmazási lehetőségei . . . 18.

II. FILMREAKTOROKKAL VÉGZETT KISÉRLETEK LEIRÁSA ÉS ÉRTÉKELÉSE

1. Kisérletek nagy felületü filmreaktorokkal . . . . 20.

1.1. Klór-benzol nitrálása fonálreaktorban . . . . 20.

1.2. Benzol és toluol nitrálása szalagreaktoron . 34.

1.3. Nitrálási kisérletek keverhető töltetü oszlopreaktorban . . . . . 42.

2. Kisérletek forgókefés filmreaktorral . . . . . 51.

2.1. A zárt és nyitott forgókefés filmreaktorban uralkodó nyomásviszonyok . . . . . 51.

2.2. Kefés keverő elem hatékonyságára vonatkozó vizsgálatok . . . . . 53.

2.3. Emulgeálási kisérletek forgókefés filmreaktorral . . . . . 55.
2.4. Folyadék-gázfázisu ellenáramu reakció végrehajtása zárt forgókefés filmreaktorral . . . 60.

III. FONÁLKROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁSOK

1. Szubsztituált azo-benzolok elválasztása hordozó nélküli szálon . . . . . 69.
2. Szubsztituált azo-benzolok elválasztása szilikagél hordozót tartalmazó különböző anyagi minőségü szálakon . . . . . 74.
3. Orto és para-nitro-klór-benzol izomerek elválasztása szilikagélt tartalmazó szálon . . . . . 78.

Összefoglalás . . . . . 80.
Irodalom . . . . . 82.

B e v e z e t é s

A heterogén fázisu fizikai és kémiai müveletek intenzifikálásának egyik lehetősége a fázisok érintkezési felületének, a határfelületnek a növelésében rejlik. [1] A fázisok érintkezési felületének növelése többféle módszerrel valósitható meg. Ezen müveletek egyik csoportját a különböző diszpergálási eljárások képezik, a másik csoportba a filmképzésen alapuló eljárások tartoznak.

Az Alkalmazott Kémiai Tanszéken közel egy évtizede folyó müvelettani kutatások során az intenzifikáló eljárások és ezeken alapuló berendezések számos változatát hozták létre. A korábban ismert filmreaktor-tipusokat továbbfejlesztve, uj nagy hatékonyságu készülékeket alakitottak ki. Ezen berendezéseket jelenleg már az iparban is alkalmazzák.

A disszertációmban a Tanszéken kialakitott berendezések közül a filmreaktorokat és a fonálreaktor témaköréhez kapcsolódóan a kis anyagmennyiségek elválasztására alkalmas mikroanalitikai módszert a fonálkromatográfiát ismertetem.

A filmreaktorokkal végzett kisérletek előtt röviden áttekintem a nagy érintkezési felületet biztositó filmreaktorcsalád egyes képviselőit - fonál-, szalag-, keverhető töl-

tetü oszlopreaktort - és a forgókefés filmreaktort.

A dolgozat kisérleti részében az adott készüléket, illetve eljárást egy-egy választott példán mutatom be, megvizsgálva az átalakulást legjobban befolyásoló paraméterek hatását. A heterogén fázisu kémiai reakciók közül a fonál-, szalag-, keverhető töltetü oszlopreaktor esetén az aromás vegyületek nitrálását választottam modellreakciónak, amelynek filmreaktorban való kivitelezése igen előnyös. Az aromás kiindulási anyag nem elegyedik a nitráló savval, tehát egyébként azonos körülmények között a reakció sebesség növekedése indikálja, van-e határfelület változás.

A forgókefés filmreaktorral végzett kisérletek előtt megvizsgáltam a készülékben uralkodó nyomásviszonyokat, valamint a kefés keverő elem hatékonyságának bizonyitására végeztem emulgeálási kisérleteket. A heterogén folyadék-folyadék fázisu reakciók közül a Na-szappan előállitását hajtottam végre, a folyadék-gáz fázisu reakciók közül kéndioxidnak vizben való elnyelődését vizsgáltam.

A dolgozat harmadik részében a fonálkromatográfiának, mint uj mikroanalitikai módszernek a rövid áttekintése után, a különböző anyagi minőségü hordozó mentes és szilikagél hordozót tartalmazó szálakon végrehajtott kromatográfiás elválasztásokat mutatom be.

A kisérleti munkám során a fő célom az volt, hogy a kiválasztott példák kapcsán a filmreaktorok minél szélesebb

körü felhasználási lehetőségét megvizsgáljam, igy nem törekedtem az egyes modellreakciók minden apró részletre kiterjedő kidolgozására. Az intenzifikálás lehetőségét különböző müveleteknél próbáltam tanulmányozni. Olyan példákat igyekeztem választani, amelyek különböző technológiai feladatok megoldásával függhetnek össze.

A kapott eredmények alkalmasak arra, hogy az igy szerzett kisérleti tapasztalatok felhasználásával a későbbiekben hasonló jellegü müveleteket rövid idő alatt megoldjuk az adott készülékkel.

I. A FILMREAKTOROK ÁTTEKINTÉSE

1. A filmreaktorok fő tipusai

Számos fizikai és kémiai müveletet heterogén rendszerben kell végrehajtani. Erre a célra olyan berendezések alkalmasak, amelyek a komponenseknek igen jó érintkezését biztositják és amelyekkel a diffuziós ellenállás minimumra csökkenthető. A fenti követelményeknek megfelelő egyik ilyen eljárás a müveleteket vékony filmrétegben folytatja le. Ezen elv megvalósitására szolgálnak a különböző filmreaktorok, amelyeknek több változata ismeretes.

Először a csörgedező filmreaktorokat fejlesztették ki. Ezeknél a folyadék film kialakitása egy függőleges cső belső felületén történik. A film haladása mechanikai behatás nélkül gravitációs erő hatására történik. Ezek a reaktorok iparilag csak akkor váltak gazdaságossá, illetve akkor terjedtek el a gyakorlatban, amikor a folyadékfilmnek mechanikai mozgatás révén turbulens áramlást biztositottak. Igy alakultak ki a rotációs filmreaktorok. Ezekkel egyenletesebb filmvastagság érhető el, és a teljesitményük is nagyobb. Ezekben a berendezésekben a folyadékfilm egyenletes kialakitását törlőelem biztositja, igy a folyadékfilm a készülék teljes hosszában - az alkotó mentén - kényszeráramlást végez. A rotációs filmreaktoroknak három tipusa ismeretes: a merev-, lengőlapátos és a görgős törlőelemekkel müködő filmreaktorok [2].

A Tanszéken folyó müvelettani kutatások során uj tipusu filmreaktorokat sikerült kialakitani. Ezek a már emlitett két alaptipusnak, a csörgedező és rotációs filmreaktornak, egy-egy ujabb változatát képviselik.

A disszertáció első részében a Tanszéken kialakitott és kisérleti munkám során használt filmreaktorokról kivánok rövid áttekintést adni.

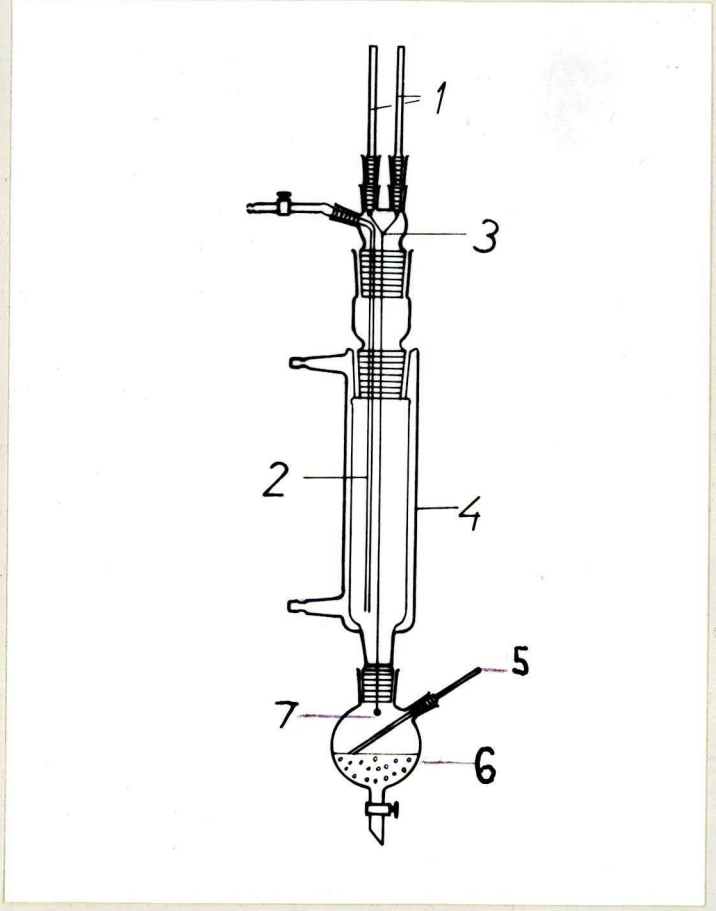
2. A Tanszéken kialakitott filmreaktorok

2.1. Nagy érintkezési felület elérését biztositó filmreaktorok [3]

Ezek a filmreaktorok bár a csörgedező filmes reaktorok családjába sorolhatók, sokkal hatékonyabbak a korábban ismerteknél, mivel a film kialakitása nem sima, hanem nagy fajlagos felületü porózus anyagon történik. Másik nagy előnyük, hogy rendkivül egyszerü felépitésüek, méretnagyitásuk lineáris összefüggéssel egészen üzemi méretig könnyen megoldható.

2.1.1. Fonálreaktor

A nagy fajlagos felületü filmreaktor család alaptipusa a fonálreaktor /1. ábra/. A reaktor két egymással Y-szerüen összecsavart fonálból /3/ áll, amely egy temperálható 5 cm belső átmérőjü 40 cm hosszu kettős falu üvegcső /4/ tengelyében



1. ábra: Fonálreaktor

helyezkedik el. A fonál kifeszitésére üvegkarika /7/ szolgál. A reakciókomponensek a kapillárisban végződő adagolókból /1/ jutnak a fonálra. A reakciótermék a leeresztő csappal ellátott szedőben /6/ gyülik össze. A reakció termékből kapilláris /5/ segitségével lehet mintát venni.

A korábbi vizsgálatainknál a reakcióknak csak kvalitativ tanulmányozására volt lehetőség, mivel nehézséget okozott a

a kis anyagmennyiségek folyamatos és egyenletes adagolása [4]. A reakciók kvantitativ vizsgálata érdekében mikroadagoló büretttát fejlesztettünk ki. A mikrobürettában levő folyadék felszinén állandó 0,1-2 atmoszféra levegő vagy inertgáz tulnyomás biztositható előre beállitott reduktor alkalmazásával. A mikrobüretta alsó része kapillárisban végződik, amely az Y alaku fonálra adagol. Ilyen módon óránként 0,1-4 ml folyadék egyenletes adagolására is lehetőség van. A nyomás, a kapilláris-hossz és keresztmetszet külön-külön, vagy együttes változtatásával a kivánt adagolási sebesség reprodukálhatóan állitható be. A hidrosztatikus nyomás változás az egyenletes adagolást észrevehetően nem befolyásolja.

A fonálreaktor /1. ábra/ tipusát tekintve egydimenziós, folyamatos, csörgedező filmreaktornak nevezhető [5,6]. Egydimenziós, mert a fonál vastagsága a hosszához képest elhanyagolható, s igy a fizikai és kémiai jelenségek jó közelitéssel csak a hossz mentén változnak. Folyamatos, mert a reakció komponensek megszakitás nélkül adagolhatók, a keletkezett termékek szintén folyamatosan távolithatók el a rendszerből. A tömegáram állandó, nincs anyagfelhalmozódás. A berendezés filmreaktor, mivel a reakcióba lépő anyagok az elemi szálak felületén vékony film képződése közben érintkeznek egymással. A fonálreaktornál az anyag mozgatását a gravitációs erő végzi, a keveredés a fonál felületén és mikrocsatornáiban történik.

A fonálreaktornál a fonál kitüntetett szerepet kap, ezért a reakciók reprodukálhatóságának érdekében az alábbi tulajdonságokat célszerü állandó értéken tartani.

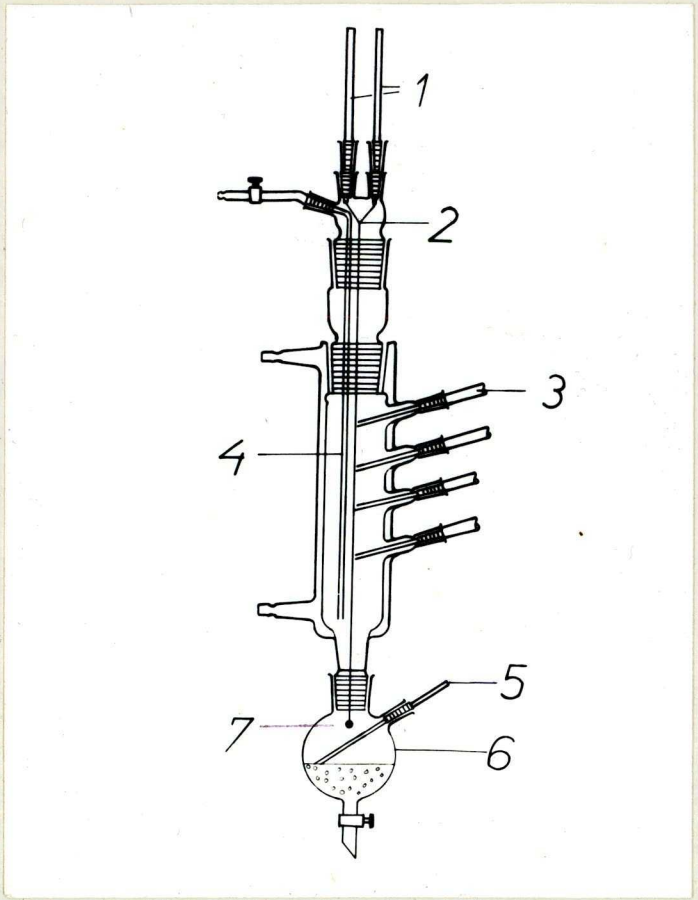
a/ A fonál anyagának kémiai összetétele,

b/ a fonál fizikai és geometriai tulajdonságai, szilárdság, sodrottság, fonál hosszusága, vastagsága, felületi érdessége, amelyek a tartózkodási idő, diffuziós keresztmetszet, valamint a keveredés állandósitása szempontjából lényegesek.

A fonál anyagát mindig az adott kémiai reakció természetének megfelelően választjuk meg. A fonál anyaga lehet: üveg, textil, impregnál üvegfonal, kvarc, kerámia.

Amikor a fonál teljes hosszában vizsgálni akarjuk a reakció lefutását, akkor a 2.ábrán látható mintavevő kapillárisokkal ellátott reaktort használhatjuk.

A reakciókomponensek az adagolókból /1/ jutnak a fonálra /2/. A mintavétel a különböző magasságban a fonálhoz érintkező kapillárisokkal történik /3/. A reakció során felszabaduló gázok elvezetése csővön keresztül történhet /4/.

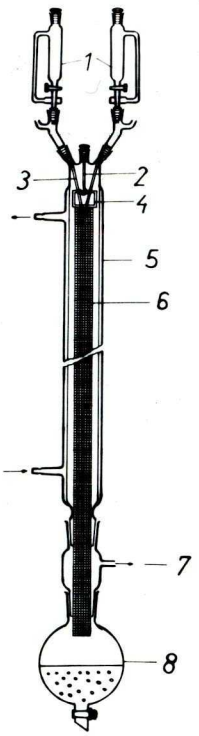


2.ábra: Fonálreaktor mintavevő kapillárisokkal

A fonálreaktor alkalmas folyadék-gáz és folyadék-folyadék fázisu reakciók kivitelezésére. A reaktorral óránként 0,5-4 g anyag állitható elő. Kisérleti munkám során a fonálreaktornak nitrálási reakcióban való felhasználását vizsgáltam meg.

2.1.2. Szalag-, függönyreaktor

A fonálreaktorból lineáris méretnövelési módszerrel, planparallelesitéssel [7] szalagreaktor [8] alakitható ki /3.ábra/.



3. ábra: Szalagreaktor

A reaktor fő eleme a nagy fajlagos felületü szalag /6/, amely egy 5 cm átmérőjü 120 cm hosszu kettősfalu üvegcső /5/ tengelyében van felfüggesztve. A szalag szerkezeti anyaga az igényeknek, illetve követelményeknek megfelelően választható meg, lehet üveg, gyapot, kvarc, kerámia, fém, üveglemezek közé préselt üveggyapot. A szalagot üvegkeretre /4/ erősitve üvegkampó /2/ segitségével rögzithetjük.

A reaktortesthez felül csatlakoznak az adagolók /1/,

alul pedig a szedőlombik /8/. Az esetlegesen felszabaduló gázok elvezetése /7/ oldalt történik.

Az adagolók segitségével betáplált komponensek szalagra történő juttatásának módját az adott reakcióban szereplő anyagok fizikai tulajdonságai határozzák meg. Igy az adagolókból külön kis üvegcsonkokon /3/ egyszerü ráfolyatással, más esetben pedig porlasztással jutnak a reakciókomponensek a szalagra. A nagy tenzióju anyagoknál a ráfolyatásos módszert célszerü alkalmazni a porlasztási veszteség elkerülése érdekében.

A szalag szélességét növelve a termelhető anyag mennyisége lineárisan nő.

A szalag szélességét növelve jutunk el a függönyreaktorhoz, illetve függönyrendszerekből álló reaktorhoz.

A függönyreaktor alkalmas üzemi méretekben való felhasználásra, ugyanis több darab megfelelő méretü, például tiznégyzetméteres függönyt egymás mellé, egymással párhuzamosan felfüggesztve nagy méretü reaktorokat készithetünk [9] .

A Tanszéken kialakitott szalagreaktort jelenleg üzemi méretekben is alkalmazzák szerves foszforsavészterek előállitásánál. Egy 4 cm széles 2,5 m hosszu szalag segitségével óránként 2 kg foszforsav szerves észtert állitanak elő [10] .

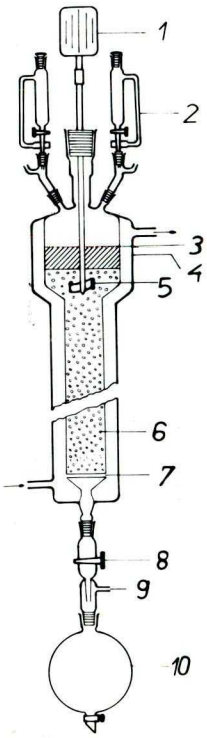
Kisérleti munkám során a szalagreaktor felhasználását heterogén fázisu nitrálási müveleteknél vizsgáltam meg.

2.1.3. Keverhető töltetü oszlopreaktor

A különböző töltetes oszlopokat az iparban széles körben alkalmazzák csörgedező filmeljárások céljára [11]. Ezeknél a nagyobb sürüségü fázist egyenletesen nagy felületü inert anyagból készitett töltetre csurgatják, amelyen az szétterülve egyen vagy ellenáramban érintkezik a másik fázissal s eközben végbemegy a két fázis közötti anyagátadás [12].

A Tanszéken kialakitott porozus filmreaktor-család három dimenziósnak felfogható változata a keverhető töltetü oszlopreaktor [13, 14]. Ez a reaktor az egyszerü töltetes oszlopoktól némileg különbözik, mivel a komponenseket az oszlopon történő áthaladás előtt intenziv keverőhatás is éri. A reaktor két fő részből áll: a 250 cm^3 térfogatu lombikszerü részből /4/ és a 2 cm belső átmérőjü 30 cm hosszu oszlopból. A felső keverővel ellátott reaktorrész 1/3 részét keverhető töltettel /6/ töltjük meg, ami a keverővel /5/ együtt megfelelő diszpergálást biztosit az elegynek. Az adagolókon /2/ betáplált komponensek az intenziv diszpergálás következtében reakcióba lépnek, és az átalakulás ebben a reaktor térben jelentős részben lejátszódik. A reakcióelegy a töltött oszlopon áthaladva a leeresztő csappal ellátott lombikban /10/ gyüjthető össze.

A reaktorban töltetként megfelelő szemcseméretü keverhető anyag alkalmazható. Kisérleti munkám során homokot használtam töltetként. A reaktor kettős falu, hogy szükség esetén hüteni, vagy füteni lehessen a rendszert.



4. ábra: Keverhető töltetü oszlopreaktor

Ez a reaktor bizonyos mértékig átmenetet képez a tiszta csörgedező filmreaktorok és rotációs filmreaktorok között. Ennél a reaktornál a reakciókat befolyásoló paraméterek elsősorban a keverő fordulatszáma, az oszlop hossza, illetve az alkalmazott töltet mennyisége, a töltet szemcseméretе /ami főként a reakcióelegy oszlopon történő haladási sebességét befolyásolja/. A reaktor főleg laboratóriumi méretben alkalmazható, méretnagyitás esetén már hütőkigyót célszerü beépiteni az

oszlopba.

Kisérleti munkám során a 4. ábrán látható keverhető töltetü oszlopreaktornak nitrálási reakcióban való felhasználását vizsgáltam.

2.2. Forgókefés filmreaktorok

A rotációs filmreaktor lényege, hogy hengeres vagy kupos felületen kialakuló folyadékfilm turbulens áramlását forgás közben a felülettel vonal mentén érintkező törlőelem /merev- vagy lengőlapát/ idézi elő [15] . A folyadékfilm mozgatását a forgó rész kerületi sebességének növelésével lehet fokozni, ennek azonban mechanikai, szerkezeti és gazdasági szempontok szabnak határt. A keverő lapátok éleinek a faltól való kis távolsága szükségessé teszi a készüléktest és a lapátok igen pontos megmunkálását, a keverőtengely és az egész forgó rendszer dinamikus központositását [16] . A pontatlanságok miatt keletkezett káros rezgések megszüntetése bizonyos határon - 500 m/perc kerületi sebességen - tul már nem gazdaságos, aránytalanul nagy költséget jelent.

A Tanszéken folyó müvelettani kutatások során a fő cél az volt, hogy a hagyományos rotációs filmreaktorok előbb említett hátrányait kiküszöbölve olyan készüléket hozzunk létre, amellyel viszonylag egyszerü szerkezeti megoldást alkalmazva, nagy kerületi sebesség érhető el [17] .

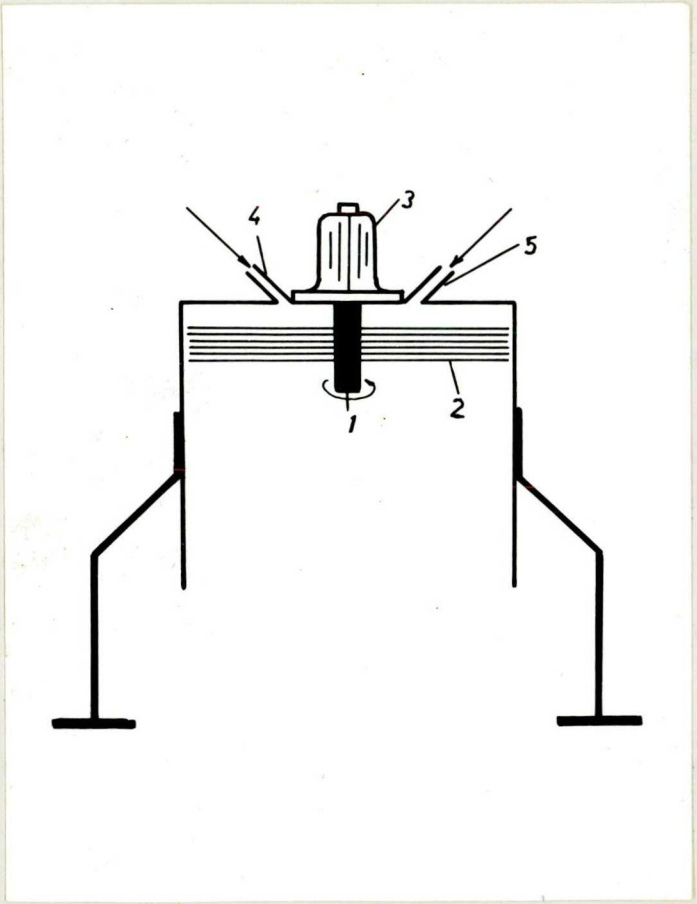
A rotációs filmreaktor forgó lapátjainak szélességét

csökkentve egyre kevésbé jelentkezik a megmunkálás pontatlanságának káros hatása. A csökkentést addig fokozhatjuk, amig a folyadékfilmet pontszerüen érintő törlőelemhez jutunk, amit jól szemléletet egy drótszál. A drótszálakból egy köralaku, esetleg egy spirális vonalvezetésü kefét kiképezve minőségileg uj folyadékfilm intenzifikálási módszerhez jutunk, a korábban emlitett mechanikai nehézségek is megszünnek és nagyobb kerületi sebesség érhető el. A Tanszéken használt forgókefés filmreaktorral 2500 ford/perc kerületi sebesség érhető el.

A rotációs filmreaktorokban a folyadékfilm kialakitása és mozgatása eltérő a forgókefés filmreaktorokhoz képest. A hagyományos rotációs filmreaktornál a folyadékot elosztó gyürü segitségével juttatják a reaktor falára, ahol törlőlapát forgása közben egyenletes összefüggő film alakul ki. A Tanszéken kialakitott forgókefés filmreaktor egyszerü tölcséres adagolókkal müködik, amelyek a forgástengely közelében vannak elhelyezve, mivel itt erős szivó hatás érvényesül. A betáplált anyag a centrifugális erő következtében a kefeszálak irányában spirális pályán a falra vágódik. A kialakuló folyadékfilmre a forgókefe elemi szálai egyedenként nagy sebességgel pontszerüen nyomást gyakorolnak. A vékony folyadékfilmben a komponensek igen nagy felületen érintkeznek, ezáltal a heterogén fázisu reakciók igen gyorsan játszódnak le [18].

A forgókefés filmreaktor alaptipusa az 5. ábrán látható.

A függőleges tengelyen /1/ helyezkedik el a köralaku, 20 cm átmérőjü kefe. A kefét villanymotor /3/ hajtja meg, a fordulatszáma 2500 ford/perc. A reaktor tetején két adagoló nyilás /4,5/ található. Az adagoló nyilások ugy helyezkednek el, hogy a folyadék közvetlenül a kefe tengelyére jusson. A készülékben uralkodó nyomásviszonyok miatt ugyanis a tengelyben szivó, a fal közelében nyomó hatás érvényesül. A reakciókomponensek a 20 cm hosszu reaktor falon végighaladva jutnak a szedőedénybe. A reaktor alul zárt kivitelben is készülhet leeresztő csappal ellátva. A készülék alkalmas folyadék-folyadék, folyadék-gáz, emulzió-gáz és szuszpenzió-gáz közötti reakció lefolytatására.



5. ábra: Nyitott forgókefés filmreaktor

A kis sebességü reakcióknál a kivánt átalakulás biztositására meg kell növelni a reagáló anyagoknak a reaktorban való átlagos tartózkodási idejét. Ezt többféle módon érhetjük el:

a./ nyitott reaktorban /5. ábra/ az egyszer már áthaladt anyagot mégegyszer vagy többször visszatápláljuk,

b./ zárt forgókefés filmreaktornál kisebb adagolási sebességnél a folyadék többször is áthalad az intenzifikálási zónán, mielőtt távozna a rendszerből,

c./ az intenzifikáló zóna hosszát kell megnövelni. Ez történhet vastagabb kefével, de jobb megoldást jelent, ha két vagy több azonos méretü kefét közös forgástengelyre egymás alá szerelünk.

A forgókefés filmreaktor az igényeknek megfelelően kettős fallal is készithető, a köpeny feladata a rendszer hőmérsékletének szabályozása, hütés vagy fütés. A zárt forgókefés reaktornál terelő hengert is beépithetünk a készülékbe, amely a reakcióelegy irányitottabb keverését biztositja.

A forgókefés filmreaktorok egészen speciális célokra is felhasználhatók, azon tulajdonságuk folytán, hogy a tengelyükben erős szivó hatás érvényesül. A forgókefés filmreaktorok megfelelő kiképzéssel por és füst leválasztására is felhasználhatók [19].

A reaktor és az alkalmazott kefe szerkezeti anyaga az igényeknek és a követelményeknek megfelelően választható meg.

A forgókefének a rotációs filmreaktorban történő alkalmazáson tul egyéb felhasználási lehetőségük is van. Igy használhatók fluidumok mozgatására, anyagok továbbitására, centrifugálással kapcsolatos anyagmozgatási feladatokra, különböző halmazállapotu és konzisztenciáju anyagok diszpergálására stb.

2.3. A filmreaktorok alkalmazási lehetőségei

A filmreaktorok előnyös tulajdonságaik révén széles körben felhasználhatók fizikai és kémiai müveletekben egyaránt.

A fizikai müveletek közül különösen a bepárlási célokra kiterjedten alkalmazhatók élelmiszer és gyógyszeriparban [20].

A kémiai reakciók közül filmreaktorban általában azok a folyamatok vitelezhetők ki, amelyeknél a kémiai reakció sebessége elég nagy ahhoz, hogy az átalakulás a reaktorban való tartózkodási idő alatt a kivánt mértékben lejátszódjék. Az alábbi kémiai reakció-tipusok vitelezhetők ki filmreaktorban:

a./ két vagy több egymással nem elegyedő folyadék közötti reakció /pl. szulfonálás, nitrálás/. A Tanszéken szalagreaktoron szerves foszforsav észtereknek az előállitását oldották meg; a módszert üzemi méretben jelenleg is használják.

b./ Folyadékok és gázok közötti reakció egyen vagy ellenáramu kivitelezése /szulfonálás SO_3-al, klórozás/.

Jelenleg az iparban foszgénnek, alkohollal való reakcióját szalagreaktoron porlasztással végzik és ilyen módon szénsav fél- és diésztereket állitanak elő [21, 22].

c./ Szuszpenzió alakjában jelenlévő szilárd anyag és folyadék vagy gázok közötti reakció.

A Tanszéken Ca-bentonitból Na_2CO_3 oldattal Na-bentonitnak, majd ebből cetil-piridinium-kloriddal organofil bentonitnak az előállitására végeztünk kisérleteket, forgókefés filmreaktorral /5. ábra/. Sikeres elővizsgálataink nyomán jelenleg már az üzemi méretü kisérletek folynak [23, 24].

d./ Erősen exoterm, robbanásveszélyes reakciók végrehajtására. Többszörösen nitrált származékok előállitása.

e./ Két vagy több igen gyors reakciónak egy készüléken belüli egymás utáni végrehajtása. Ennek különösen akkor van jelentősége, ha az első reakcióban keletkezett anyag bomlékony, igy a veszteségek csökkenthetők. Ez még homogén fázisban lejátszódó folyamatok esetén is indokolttá teheti a filmreaktor alkalmazását /pl. diazotálás és kapcsolás egy készülékben/.

II. FILMREAKTOROKKAL VÉGZETT KISÉRLETEK LEIRÁSA ÉS ÉRTÉKELÉSE

Az elméleti részben ismertetett készülékeket, illetve módszereket egy-egy választott kémiai példa kapcsán kivánom bemutatni. A kisérletek ismertetésénél az elméleti részben követett sorrendet tartom meg. Igy először a nagy felületü fonál-, szalag-, és keverhető töltetü oszlopreaktorral, majd a forgókefés filmreaktorral végrehajtott kisérleteket ismertetem. A harmadik részben a fonálreaktor témaköréhez szorosan kapcsolódó fonálkromatográfiás elválasztási módszert mutatom be.

1. Kisérletek nagy felületü filmreaktorokkal

1.1. Klór-benzol nitrálása fonálreaktorban

A folyamatos eljárások előnyei különösen nagylaboratóriumi és üzemi méreteknél jelentkeznek. Kis anyagmennyiségek előállitása legtöbbször szakaszos módszerrel történik, olyan esetekben azonban mikrométerekben is indokolt lehet folyamatos eljárással dolgozni, amikor a reakció egyirányu lejátszódásához állandó reakciókörülményeket kell biztositani.

A Tanszéken kialakitott fonálreaktor /1. ábra/ /6. oldal/ elsősorban heterogén folyadék-folyadék és folyadék-gáz fázisu reakciók mikroméretben történő kivitelezésére alkalmas.

Kisérleti munkám során az 1. ábrán látható fonálreaktorral nitrálási kisérleteket hajtottam végre. Korábbi vizsgá-

latainknál benzol nitrálását végeztük el a reaktoron. Jelen disszertációban az aromás vegyületek közül a benzolhoz képest kisebb reakcióképességü klór-benzolt választottam a nitrálás modellvegyületének.

A választott modell esetén megvizsgáltam a nitrálási reakciót befolyásoló paraméterek közül az adagolási sebességnek, HNO_3/klór-benzol mennyiségi arány és hőmérséklet változásának hatását a termelésre, valamint a nitro-klór-benzolban az orto és para izomerek mennyiségét. Az irodalmi adatok szerint ugyanis a reakció körülményei befolyásolják a keletkező nitro-klór-benzolban az izomerek arányát [25]. Az aromás rendszerek nitrálásra alkalmas savelegyek összetétele az irodalom szerint [26,27,28,29] általában a nitrálandó vegyületnek a nitrálási reakcióban való reakcióképességétől függ. A szakaszos módszernél az irodalom szerint 1 ml /0,01 mol/ klór-benzol nitrálásához 1 ml /0,026/mol/ 1,54 fajsulyu salétromsav és 1,2 ml cc H_2SO_4 elegye szükséges [30].

Az 1. ábrán látható fonalreaktor hütő rendszerében a kivánt hőmérsékletet megfelelő hőmérsékletü viz cirkuláltatásával állitottam be. Az egyik adagoló mikrobürettába klór-benzolt, a másikba nitrálósavat töltöttem, majd megfelelő tulnyomást adva az adagolókra beállitottam a kivánt adagolási sebességet. A reakciókomponensek az Y-szerü üvegfonál csomópontjában találkoztak, s a nitrálás szemmel láthatóan megindult. A méréseket minden esetben akkor kezdtem el, amikor

a reaktorban és a fonálon a stacionárius állapot már beállt, vagyis az adott körülményeknek megfelelő összetételü elegy távozott a reaktorból.

A stacionárius állapot beállitásához szükséges időt elsősorban a reakciókomponensek aránya, betáplálási sebessége keveredésük mértéke /nem elegyedő fázisok esetén a fázisok érintkezési felületének nagysága/ határozza meg, ezenkivül az, hogy a rendszer milyen gyorsan éri el az állandósult termikus és tenzió viszonyokat. Ez az idő nitrálásnál kb. 10-15 perc.

A reakciók gyors befagyasztását a reakció termék jeges vizre szedésével oldottam meg.

A nitrálást három hőmérsékleten különböző adagolási sebesség mellett két különböző HNO_3/klór-benzol mennyiségi arány esetén végeztem el [31]. A keletkező nitro-klór-benzolt savtalanitás után alkoholban oldottam és szárazra pároltam, majd mértem. A klór-benzol adagolási sebesség növelésével természetesen a nitrálósav adagolási sebességet is arányosan változtattam, hogy a mennyiségi arány állandó maradjon. A kisérleteknél üvegfonalat használtam. Egy-egy szál 100-150 elemi szálat tartalmazott, egy-egy elemi szál átmérője 20-30 µm. Az alkalmazott fonál hossza minden esetben 44 cm volt.

A reaktoron nyerhető kis anyagmennyiségek miatt a kvantitativ vizsgálat érdekében 30-50 perc alatt összegyüjtött anyagmennyiséget vizsgáltam, igy az I. II. /27 „28. oldal/ táblázatban feltüntetett reakció idő erre vonatkozik. A termelési értékeket klór-benzolra vonatkoztattam.

Az orto és para izomérek meghatározása infravörös spektroszkópiás uton

A nitro-klór-benzol izomer keverékben lévő orto és para izomer mennyiségére infravörös spektroszkópiás vizsgálatok alapján következtettem [32] . Ebből a célból széntetrakloridos mintákban felvettük a tiszta orto és para izomer /6. 7. ábra/ és a keverék /8. ábra/ infravörös szinképeit.

A vizsgálatokat UNICAN SP 200 infravörös spektrométerrel végeztem 650-5000 cm^{-1} hullámszámtartományban. A készülék optikai pontossága 1,5-2 % között van. Felbontóképessége 1000 és 1500 cm^{-1} közötti tartományban 5 cm^{-1}.

A szinképekből látható, hogy a tiszta izomerek esetén a jelentős szinképi eltérések az un. fingerprint vagy ujjlenyomat tartományokba esnek, az egyes sávokra az alapvonal kijelölés a háttér elnyelések bizonytalansága és az egyes sávok átfedése következtében nehéz. A szinképek tanulmányozása után célszerünek tünt a nitrocsoporttal kapcsolatos csoportrezgéseket választani a meghatározás alapjául. Ezek az alábbiak:

o-nitro-klór-benzol:	ν aszimm./$-NO_2$/	1550 cm^{-1}
	ν szimm./$-NO_2$/	1370 cm^{-1}
p-nitro-klór-benzol:	ν aszimm./$-NO_2$/	1550 cm^{-1}
	ν szimm./$-NO_2$/	1370 cm^{-1}

Ezeknek a sávoknak a maximumnál mért intenzitása alapján ellenőriztük a koncentrációt. Tulajdonképpen valamennyi csucsra külön-külön is elvégezhető ez, illetőleg egy meghatározott spektrumtartományon belül előforduló elnyelések összességére. Kielégitőnek tünt csupán a két legintenzivebb elnyelést választani.

Az izomer arányt az infraaktiv β_{C-H} elnyelések segitségével határoztam meg. Ezek a sikban /az aromás gyürü sikjában/ történő deformációs rezgéseknek megfelelő elnyelések viszonylag jól elkülönülő sávokként jelentkeznek a szinképekben.

orto-nitro-klór-benzol $\beta_{CH/aromás/}$ 1070 cm^{-1}

para-nitro-klór-benzol $\beta_{CH/aromás/}$ 1030 cm^{-1}

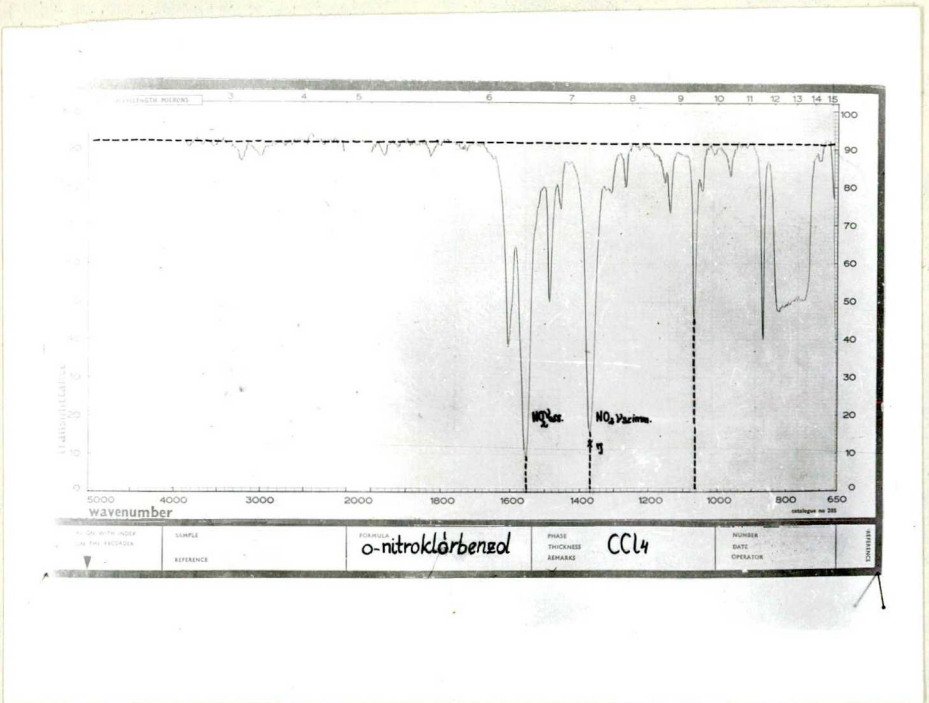
Mivel a vizsgálat körülményei között nem lehet arra számitani, hogy a hidrogén kötések révén történő asszociáció létezzen /széntetraklorid az oldószer/ valamennyi sáv alakját az adott koncentráció tartományon belül állandónak tekintettem. Ez lehetőséget nyujtott arra, hogy az egyes sávokra vonatkozóan a Lambert-Beer törvényt csupán az elnyelési maximum értékekre alkalmazzuk.

Ennek megfelelően az izomerek mennyisége a következőképpen számitható:

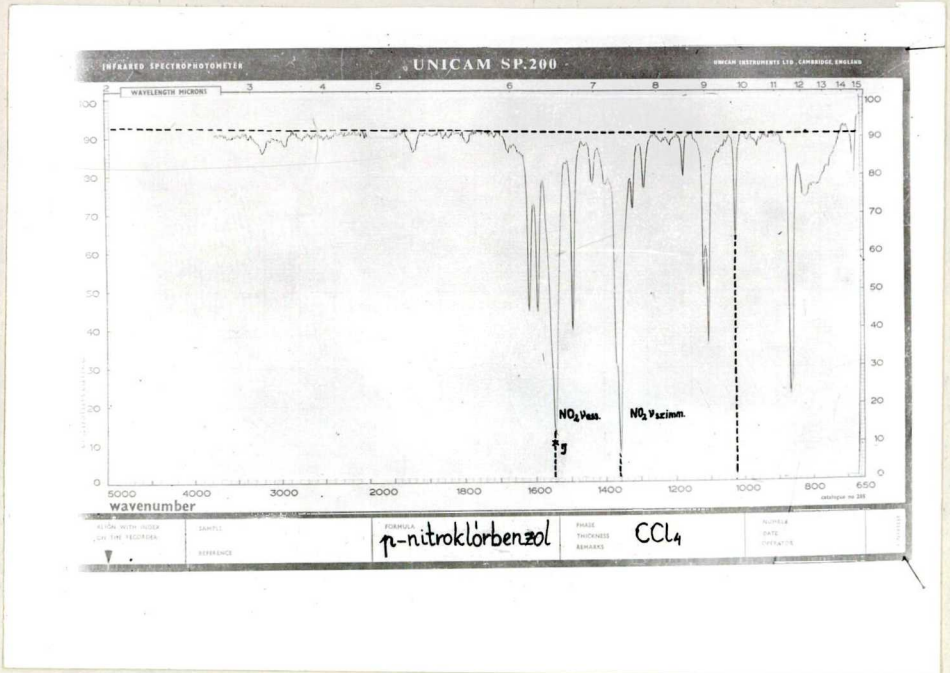
$$\text{Orto \%} = \frac{\left(\log \frac{I_o^{1070}}{I^{1070}}\right)_{\text{keverék}} - \left(\log \frac{I_o^{1370}}{I^{1370}} + \log \frac{I_o^{1550}}{I^{1550}}\right)_{\text{orto}}}{\left(\log \frac{I_o^{1070}}{I^{1070}}\right)_{\text{orto}} - \left(\log \frac{I_o^{1370}}{I^{1370}} + \log \frac{I_o^{1550}}{I^{1550}}\right)_{\text{keverék}}} \cdot 100$$

$$\text{Para \%} = \frac{\left(\log \frac{I_o^{1030}}{I^{1030}}\right)_{\text{keverék}} - \left(\log \frac{I_o^{1370}}{I^{1370}} + \log \frac{I_o^{1550}}{I^{1550}}\right)_{\text{para}}}{\left(\log \frac{I_o^{1030}}{I^{1030}}\right)_{\text{para}} - \left(\log \frac{I_o^{1370}}{I^{1370}} + \log \frac{I_o^{1550}}{I^{1550}}\right)_{\text{keverék}}} \cdot 100$$

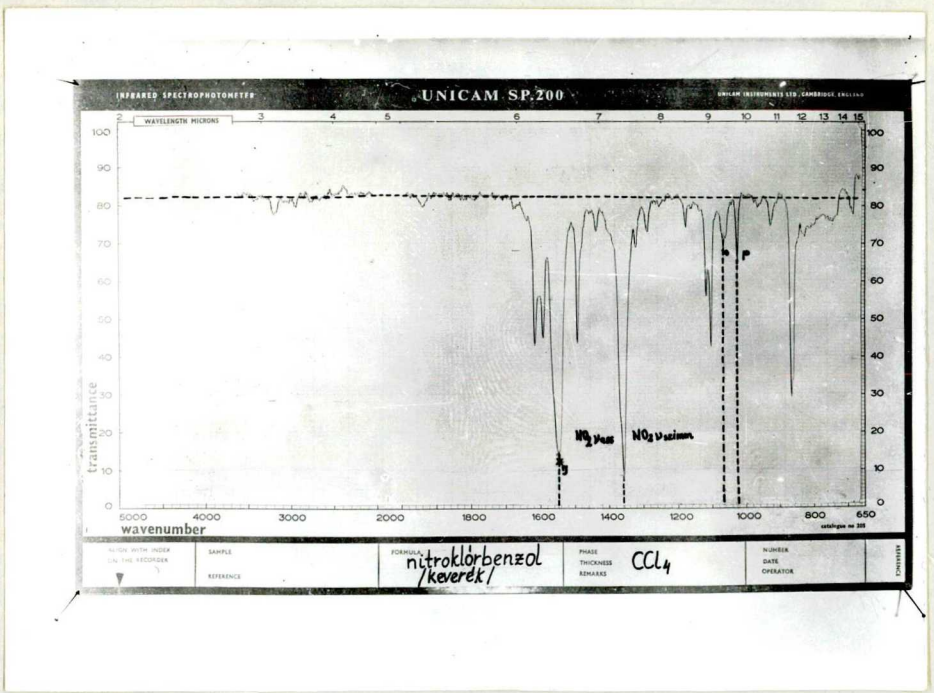
ahol I_o a belépő I a kilépő fény intenzitása, a felső index az aktuális hullámszámot jelöli.



6. ábra: Az orto-nitro-klór-benzol infravörös szinképe



7. ábra: A para-nitro-klór-benzol infravörös szinképe



8. ábra: Nitro-klór-benzol izomer keverék infravörös szinképe

I. táblázat

a termelés alakulása 1,3 HNO_3/klór-benzol mennyiségi arány mellett különböző adagolási sebesség és reakcióhőmérséklet esetén

Reakció hőm. /°C/	Klórbenzol adag.seb. cm^3/óra	Nitráló elegy adag.seb. cm^3/óra	Reakcióidő /perc/	Izolált nitro--klór-benzol mennyisége /g/	Termelés %
25	2	2,4	30	0,6211	40,7
	1,7	2	35	0,6623	41,9
	1,5	1,8	40	0,7004	43,1
	1,3	1,6	45	0,7012	43,4
	1,2	1,2	50	0,7125	44,1
40	2	2,4	30	0,7475	48,5
	1,7	2	35	0,7595	49,7
	1,2	1,4	50	0,7805	50,7
60	2	2,4	30	0,8495	55,0
	1,5	1,8	40	0,8688	56,4
	1,2	1,4	50	0,8717	57,1

II. táblázat

a termelés alakulása 2,5 HNO_3/klór-benzol mennyiségi arány esetén különböző hőmérsékleten és adagolási sebesség mellett

Reakció hőm. /°C/	Klór-benzol ad.seb. /cm^3/ó/	Nitr. sav ad.seb. /cm^3/ó/	Reakció idő /perc/	Nitro-klor-benzol mennyisége /g/	Term. %	A termék orto-nitro-klor-benzol tartalma /%/	A termék p-nitro-klor-benzol tartalma /%/
25	2	4,4	30	0,7817	51,3	20,65	75,54
	1,3	2,9	45	0,8613	55,8	21,52	74,58
	1,2	2,6	50	0,8939	58,11	-	-
40	2	4,4	30	0,9247	60,1	21,62	74,48
	1,7	3,8	35	0,9617	62,3	22,1	74,2
	1,5	3,3	40	0,9981	64,8	-	-
60	1,7	3,8	35	1,1586	75,2	22,5	73,8
	1,5	3,3	40	1,1738	76,2	22,09	74,01
	1,2	2,6	50	1,2569	81,6	-	-

A kisérletekből látható, hogy a termelést számos tényező befolyásolja ezek közül csupán néhányat emelnék ki.

Az I. és II. táblázat eredményei mutatják, hogy azonos adagolási sebesség mellett a hőmérséklet emelésével az átalakulás mértéke nő.

Az adagolási sebesség növelésével a tartozkodási idő rövidülése miatt csökken a nitro-klór-benzol termelés. Nagyobb adagolási sebesség esetén a filmvastagság növekedése miatt nagyobb a reaktor "hold up"-ja is.

A HNO_3/klór-benzol mennyiségi arány növelésével nő az átalakulás. Amint látható, folyamatos eljárással történő nitrálás esetén is a sztöchiometrikus mennyiségnél több salétromsavra van szükség.

Valamennyi elvégzett kisérletemnél az orto-nitro-klórbenzol mennyisége 20-22 % között van, a para izomer mennyisége pedig 74-75 %.

Irodalomban található adatok szerint a meta izomer keveréksavval történő nitrálásakor csak igen kis mennyiségben képződik /0,3-1,4 %/. Tekintettel arra, hogy a müszer optikai pontatlansága ennél valamivel nagyobb, a meta izomer meghatározását a keverékben nem végeztem el.

Annak ellenére, hogy az irodalomban számos közleményt találunk, mely a klór-benzol keveréksavval való nitrálásával foglalkozik, a különböző nitrálási körülmények között tapasztalt eltérő izomer arányokat egyértelmüen magyarázni a jelen-

legi kép alapján nem lehet.

A korai vizsgálatok közül szükséges kiemelni HOLLEMAN [33] 1900-ban közölt vizsgálatait, aki részletesen tanulmányozta a különböző halogén-benzolok nitrálási reakcióit salétromsav és kénsav keveréksavval. Azt tapasztalta, hogy az orto és a para izomerarány 30 és 70 % körüli érték. A hőmérséklet csökkenésével a para izomer mennyisége néhány % növekedést mutat, meta izomer keletkezéséről nem számol be. Lényegében azonos eredményt kapott PAUL [34] is, aki a nitrálást 90 %-os salétromsavban katalitikus mennyiségü kénsav jelenlétében hajtotta végre. A kapott nitro-klór-benzol keveréket infravörös szinképek alapján elemezte.

A klór-benzol nitrálásánál képződő izomerek mennyiségi arányainak legrészletesebb vizsgálatát BIEBER és SCHURING irták le [25]. Salétromsav és kénsav elegyekkel, technikai minőségü klórbenzollal dolgoztak három üveres keverős berendezésben. A keveréksavat lassan beadagolva, további két óráig keverték a rendszert. A kapott keveréket egy négytányéros Synder kolonnán elválasztva mennyiségi arány szerint jellemezték. Külön meghatározták a dinitro-klór-benzol mennyiségét is. A választott reakció körülmények között az elreagálatlan klór-benzol mennyisége maximum 2 % volt. Néhány extrém eset kivételével a dinitro-klór-benzol mennyisége szintén nem haladta meg a 2 %-ot. Általában a salétromsav 6-szoros feleslegével dolgoztak. A kénsav végső százaléka

a keveréksavban 70-80 % között volt. Az izomer arányt igen erősen befolyásolta a nitrálási hőmérséklet és a kénsav végső koncentrációja. A salétromsav koncentrációt 3-27 % között változtatva a keverékben az nem volt hatással az izomerarányra. A hőmérséklet 30 °C-ról 70 °C-ra való növelésével az orto izomer mennyisége 31 %-ról 35 %-ra növekedett. Ennek megfelelően csökkent a para izomer mennyisége. A kénsav végső koncentrációjának csökkenésével szintén változik az izomer arány, 85 %-ról 70 %-ra csökkentve a kénsav mennyiséget az orto izomer aránya 36 %-ról 30 % körüli értékre csökken. Egyidejüleg jelentősen megnövekszik a meta-nitro-klór-benzol mennyisége, mely 70 %-os végső kénsav koncentráció esetén már 1,4 %-ban van jelen. A két hatás együttes vizsgálata azt mutatta, hogy a kénsav végső koncentrációjának 70-85 % közötti és a hőmérséklet 0-110°C közötti változtatása esetén a para izomer mennyisége 62-71 % között változik. A szerzők vizsgálták az izomerek egymásba alakulásának lehetőségét is oly módon, hogy kb. a teljes reakció időpont után még 10-szeres időtartamig változtatták a reakció időt. Azt tapasztalták, hogy az izomerek aránya nem változott.

Az eredmények saját eredményeimmel való összehasonlitása nehézkes, tekintettel arra, hogy a fonálreaktorban alacsonyabb hőmérsékleten és más savkoncentráció mellett lehet reakciót mérhető sebességgel végrehajtani. Ugy tünik, hogy az általam kapott izomerarány nem áll ellentétben az általános

képpel. Tekintettel arra, hogy a fonálreaktorban végrehajtott reakciók esetén a reakció nem 100 %-ban játszódik le, érdemes megvizsgálni azt is, hogy milyen hatással van egy organikus közeggel való higitás a reakció körülményeire. Az irodalomban található adatok szerint a reakció közegben gyakran használnak szerves savakat és származékaikat elsősorban ecetsav-anhidridet, aromás szulfonsavakat [35, 36]. Az organikus közeggel való higitás általában két célt szolgál, egy másfajta nitronium ion létrehozás /pl.acetil-nitráton keresztül/ illetőleg a reakciónak egymással kedvezőbb arányokban elegyedő fázisban, esetleg homogén fázisban történő végrehajtását. A saját kisérleti eredményeimhez a legközelebb állnak azok a vizsgálatok, amikor a reakciót salétromsav-kénsav keveréksavval hajtják végre egy a reakció szempontjából közömbös szerves anyag jelenlétében. Ilyen vizsgálatokat az utóbbi évtizedekben irtak le. Amikor a higitásra valamilyen dialkil-szulfont használtak [37], akkor gázkromatográfiásan vizsgálva az orto és para izomer arányt az 25:75-nek adódott. Jégecetet, propionsavat vagy egyéb karbonsavakat használva szobahőmérsékleten az orto és para izomer arány szintén 25:75-ig változott [38].

Ezek az eredmények arra utalnak, hogy kisérleteim során a nem-reagált klór-benzol hasonló hatással van. Összegzésképpen elmondható, hogy saját kisérleti eredményeimet az irodalmi adatokkal csupán bizonyos extrapolációval hasonlit-

hatjuk össze, de mégis ugy tünik, hogy az általam kapott izomer arány az eddigi irodalmi kép alapján valószinüsithető.

A további vizsgálatok során, melyek ebben a kérdésben indokoltak, célszerünek látszik megvizsgálni az előbb említett hatásokat is a fonálreaktoron végrehajtott reakciók esetében. A későbbiekben alkalmasabb a végtermékek analizisére a könnyebben kivitelezhető gázkromatográfiás analizist választani.

1.2. Benzol és toluol nitrálása szalagreaktoron

A nitrálási reakció mind elméleti, mind pedig gyakorlati szempontból jelentős, mégis viszonylag kevés közlemény foglalkozik a folyamatos üzemü nitrálás vizsgálatával. A benzol és toluol nitrálását csörgedezős és rotációs filmreaktorban egyaránt tanulmányozták [39,40].

Kisérleti munkám során a toluol és benzol nitrálási példáján vizsgáltam az adagolási sebességnek és szalaghossz változásának hatását a termelésre.

A kisérleteknél a 3. ábrán látható /10. oldal/ reaktort használtam. A reaktorban alkalmazott üvegszövet szélessége 4,5 négyzetcentiméterenként 6 hosszanti és 8 keresztszálat tartalmazott.

A megfelelő adagolási sebesség beállitása után minden kisérletnél megvártam amig az egész reaktortestben és a szalagon beállt a stacionárius állapot /kb. 20-30 perc/. A reakciók pillanatszerü befagyasztását a reakcióelegy jeges vizre szedésével oldottam meg. A szedőben összegyült nitrált terméket savtalanitottam, száritottam. Benzol nitrálásakor a kapott nyers termékről először az átalakulatlan benzolt desztilláltam le, majd 210 °C-on a nitrobenzolt választottam el a dinitro-benzoltól. Toluol esetén az átalakulatlan toluolt desztillációval választottam el a nitro-toluoltól.

A termelési értékek számitása minden esetben a nitrálandó termékre vonatkoztatva történt. A kisérletekhez szükséges

benzol és nitrálósav, illetve toluol és nitrálósav arányok megválasztásánál a szakaszos módszernél használt arányokat vettem alapul [41,42].

A termelésnek a szalaghossztól való függését dodecil-benzol szulfonálásánál már korábbi munkánk során meghatároztuk [43]. A nitrálási reakció hasonló céllal történő tanulmányozására állandó benzol és nitrálósav adagolási sebesség mellett vizsgáltam a szalaghossz hatását a termelésre [44].

III. táblázat

A nitro-benzol termelés szalaghosszal való változása 57,5 cm³/ó benzol adagolási sebességnél

HNO_3/ benzol mennyiségi arány	Benzol adag. seb. cm³/ó	Nitráló sav adag. seb. cm³/ó	Szalag hossz. cm.	Nitro-benzol term. %	A termék dinitro-benzol tart. %
1,2	57,5	120	50	29,8	1,2
			70	36	1,7
			80	46,6	2,5
			90	64,7	2,55
			100	77,6	2,75
			120	78	2,8

65 %-os HNO_3 : cc. H_2SO_4

térfogat arány 11:13

mennyiségi arány 2:3

IV. táblázat

A nitro-toluol termelés szalaghosszal való változása 58 cm³/ó toluol adagolási sebesség esetén

HNO_3/ toluol mennyiségi arány	Toluol adag. seb. cm³/ó	Nitráló-sav.adag. seb. cm³/ó	Szalag-hossz cm	Nitro--toluol kiter-melés %
0,9	58	75,5	40	31,6
			60	33,3
			80	48,1
			100	75,2
			120	76,2

65 %-os HNO_3 : cc. H_2SO_4

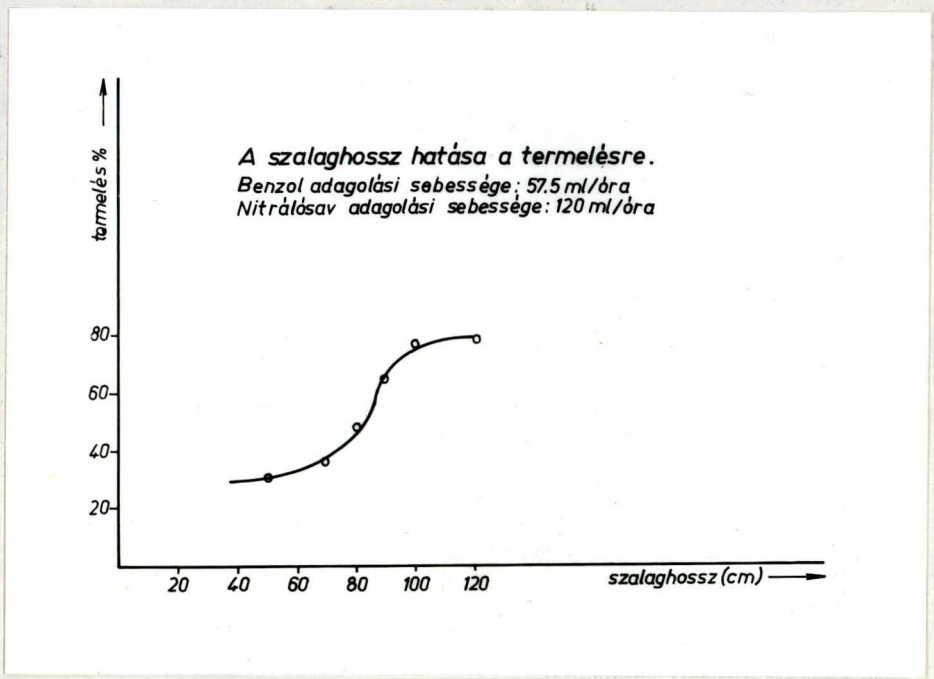
térfogat arány: 11:13

mennyiségi arány 2:3

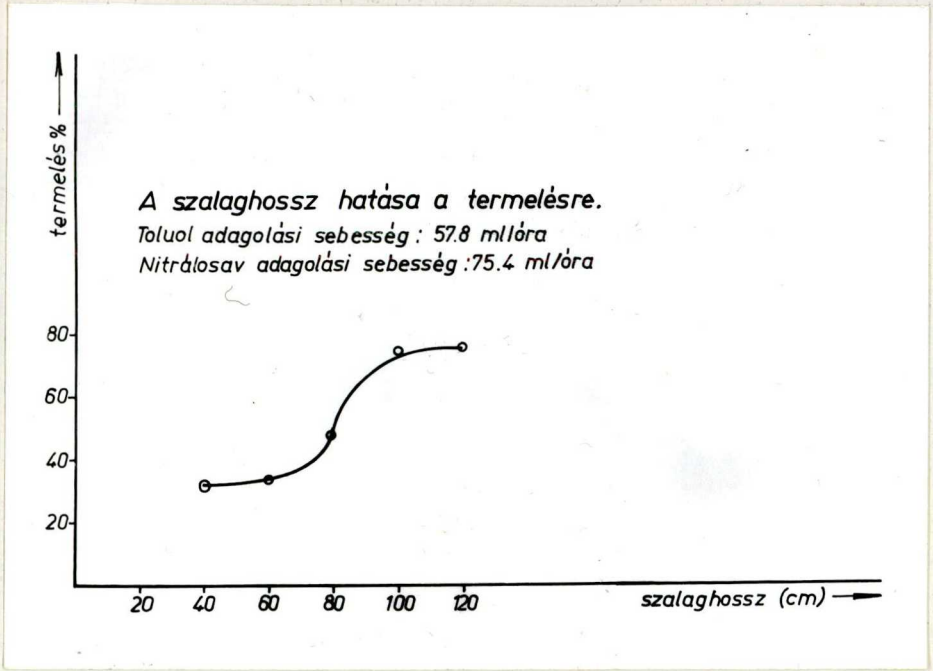
A III. és IV. táblázat eredményeit ábrázolva a kitermelés szalaghossz görbét kapjuk /9. és 10. ábra/. Ezekről jól látható, hogy az átalakulás foka 100 cm-es hossztól kezdve nem változik. Ennek oka elsősorban a savhigulásával magyarázható.

Irodalmi adatokból ismeretes [45,46], hogy homogén fázisban a toluol nitrálásának sebessége többszöröse a benzolénak, azonban csörgedező filmreaktorban heterogén fázisban végzett nitráláskor ez a különbség nem észlelhető, mivel ebben

az esetben az anyagátadás sebessége a sebesség meghatározó tényező. Igy heterogén fázisban a benzol és toluol nitrálási sebessége gyakorlatilag azonos.

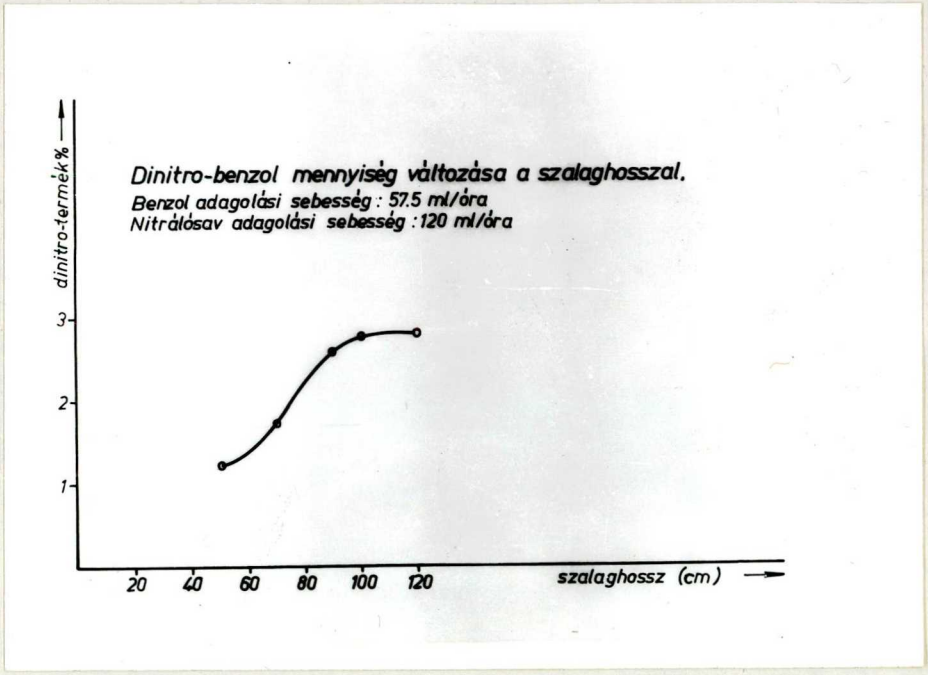


9. ábra: A nitro-benzol termelés változása a szalaghosszal



10. ábra: A nitro-toluol termelés változása a szalaghosszal

A dinitro-benzol mennyiségét a szalaghossz függvényében ábrázolva a mononitro-termelés-szalaghossz görbékhez hasonló függvényt kapunk /11.ábra/. A dinitro-benzol tartalom 1,2-2,8 % között változik, amely lényegesen kisebb mint a szakaszos nitrálásnál keletkező 7,2 %.



11. ábra: Dinitro-benzol mennyiségének változása a szalaghosszal

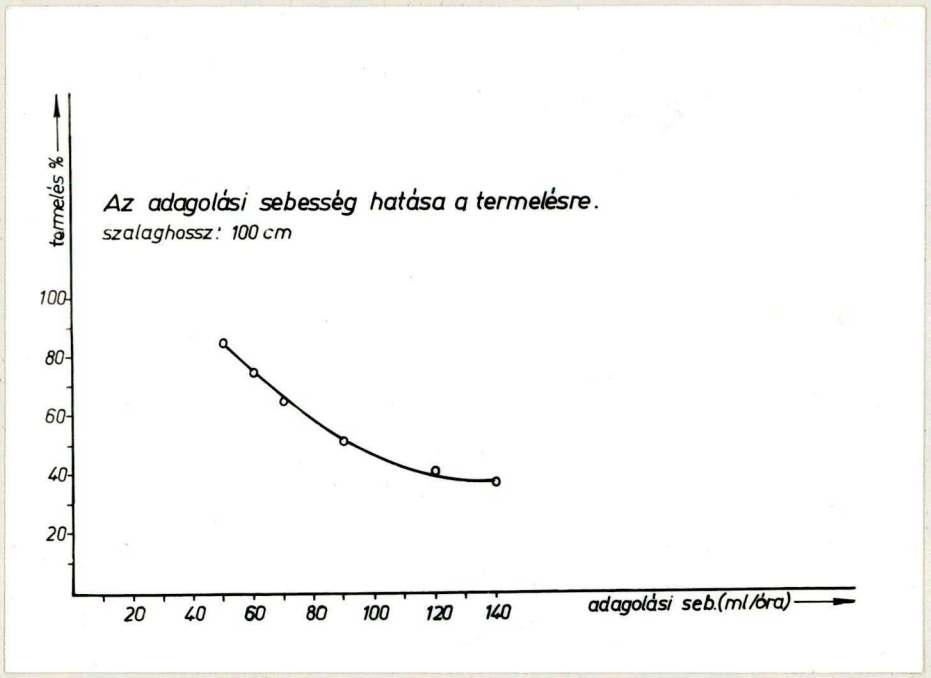
A következő kisérletsorozatban 100 cm hosszu szalagot alkalmazva az adagolási sebesség változásának hatását vizsgáltam a termelésre. A mérési eredményeket az V. táblázat tartalmazza. A benzol adagolási sebességének változásával természetesen a nitrálósav adagolási sebességet is arányosan változtattam, hogy a HNO_3/benzol mennyiségi arány állandó maradjon.

V. táblázat

A nitro-benzol termelésnek az adagolási sebességtől való függése 100 cm szalaghossznál

HNO_3/benzol mennyiségi arány	Adagolási sebesség cm³/ó		Nitro-benzol kitermelés %
	Benzol	Nitrálósav	
1,2	50	101,5	85,1
	60	125	74,9
	70	146	64,2
	90	186	50,5
	120	249	40,8
	140	292	37,1

Az adagolási sebesség- termelés görbéről /12. ábra/ látható, hogy az adagolási sebesség növelésével az általam alkalmazott 50-140cm³/ó benzol adagolási sebesség intervallumban csökken a termelés. Ennek magyarázata, hogy adott szalagfelületen nagyobb adagolási sebesség vastagabb filmet, nagyobb haladási sebességet eredményez. Igy a keveredés mértéke és az anyag szalagon való tartózkodási ideje csökken, s kisebb lesz az átalakulás.



12. ábra: A nitro-benzol termelés adagolási sebességtől való függése 100 cm szalaghossznál

A kisérleteket összefoglalva megállapitható, hogy a szalagreaktor jól alkalmazható nitrálási reakciók végrehajtására, csak az optimális szalaghosszat és adagolási sebességet kell megkeresni a maximális átalakulás érdekében.

A nitrálási kisérletek során nyert eredmények alkalmasak arra, hogy a későbbiekben hasonló jellegü kémiai reakciókat könnyen és viszonylag rövid idő alatt megoldjunk az adott készülékek segitségével.

1.3. Nitrálási kisérletek keverhető töltetü oszlopreaktorban

Kisérleti munkám során a 4. ábrán /13. oldal/ látható reaktort használtam. Modellreakcióként a szalagreaktorhoz hasonlóan itt is a nitrálást választottam. A benzol nitrálásának példáján vizsgáltam az adott készülék esetén az átalakulást befolyásoló paramétereket: a töltet mennyiségének, a töltet szemcseméretének, a keverő fordulatszámának és az adagolási sebességnek a hatását.

A kisérlet kezdetén benzolt adagoltam a reaktorba és megvártam amig a reaktor egész töltete átnedvesedett, majd megkezdtem a benzol és nitrálósav együttes adagolását. 20-25 perc elteltével az oszlopról állandó brutto összetételü keverék távozott, ekkor történt a mintavétel. A komponensek arányainak megválasztása és a termék feldolgozása hasonlóan történt, mint a szalagreaktoron végzett kisérleteknél.

Az alkalmazott keverő üvegből készült kétszárnyu propeller keverő, amelynek átmérője 2,6 cm.

A felső keverhető reaktorrész hőmérsékletét a reaktor hütőrendszerében cirkuláltatott 25 °C vizzel 40 °C-ra állitottam be.

Először azt vizsgáltam, hogy milyen mértékben befolyásolja a kevert reaktor térben jelenlevő homok az átalakulást, valamint hogy a folyadékfázis és a homok aránya milyen legyen ebben a reaktortérben. Ennél a kisérletsorozatnál tengeri homokot használtam, amelynek szemcseátmérője: $\sim$0,1 mm. Először

csak az oszlopba, majd a kevert tér egyharmad részéig töltöttem a homokot. A mérési eredményeket a VI. táblázat tartalmazza. A keverő fordulatszáma: 1000 ford/perc.

A VI.táblázat eredményeiből jól látható, hogy milyen jelentősen befolyásolja az átalakulást, ha a kevert reaktortér-

VI. táblázat

A termék nitro- és dinitro-benzol tartalmának változása az alkalmazott töltet mennyiségének megfelelően

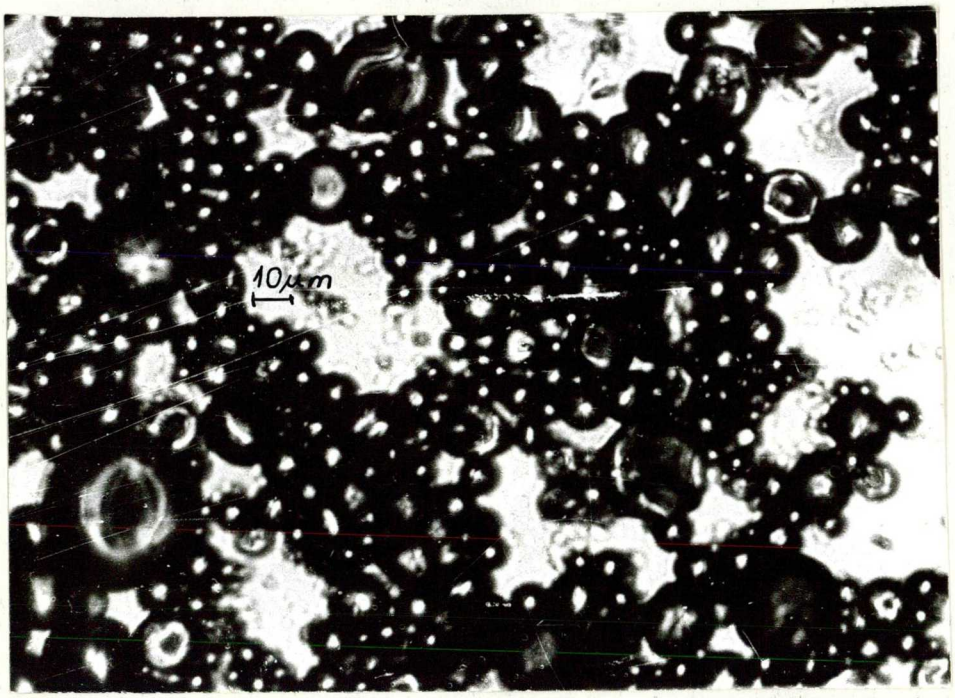
Töltet	Nitrálási hőmérs. /°C/	adagolási seb.		A termék	
		benzol cm³/ó	nitrálósav cm³/ó	nitro-benzol tartalma %	dinitro-benzol %
csak az oszlopban	40	57,5	120	39,13	5,72
Kevert térben is	40	57,5	120	80,41	4,27

ben homok is jelen van. A keverő által okozott diszpergáló hatás a homok jelenléte folytán megnő, s mivel kisebb cseppméretü emulzió keletkezik, igy az átalakulás nagyobb lesz.

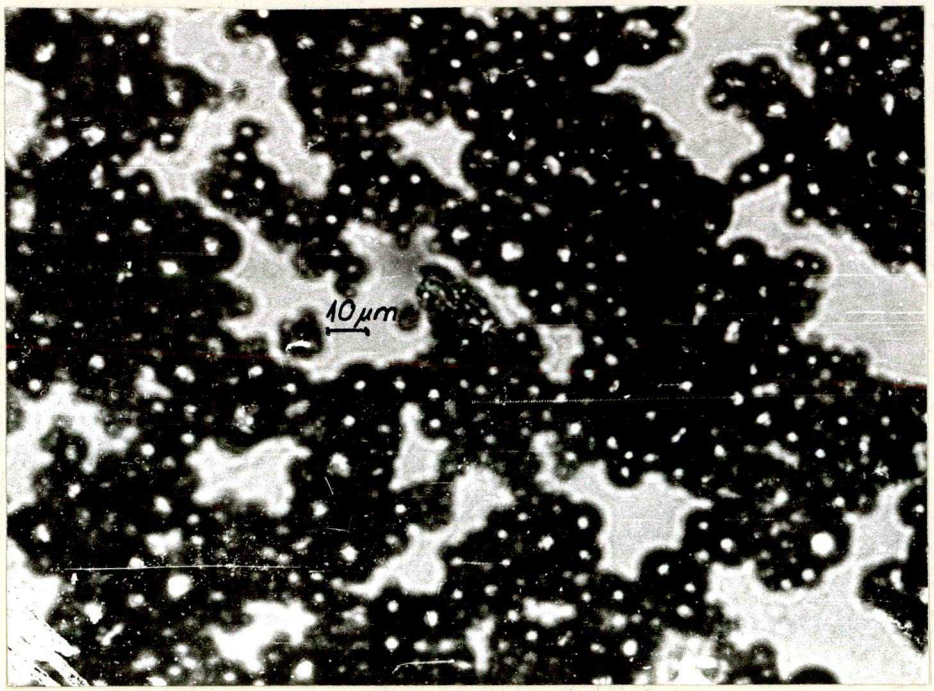
Kisérleteket végeztem annak eldöntésére, hogy a homok jelenléte mennyire befolyásolja az előállitott emulzió cseppméretét.

400 ml viz és 10 g paraffin keverékét 90 °C hőmérsékleten két percig kevertem 5000 ford/perc sebességü 37 mm átmérőjü kefés keverővel 30 g tengeri homokkal és anélkül. A ka-

pott emulzió mintákról mikroszkópfelvételeket készitettem. A felvételek /13, 14. ábra/ jól mutatják a cseppméretben lévő különbségeket. A fényképek alapján a cseppek méreteloszlását is meghatároztam [47], amely még szemléletesebben mutatja a két esetben a különbségeket /VII.táblázat/.



13. ábra: Homok nélkül készitett paraffin-viz emulzió mikroszkóp felvétele



14. ábra: Homokkal készitett paraffin-viz emulzió mikroszkóp felvétele

VII. táblázat

A részecske méreteloszlás homokkal és anélkül készitett emulzióban az összrészecske %-ban

Szemcseméret / µm/	Homokkal készitett emulzió részecske eloszlása /%/	Homok nélkül készitett emulzió részecske eloszlása /%/
0,5-1,5	18.84	-
1,5-2,5	41.75	47.67
2,5-4,5	14.78	21.1
4,5-6,5	11.3	11.98
6,5-8,5	8.12	8.39
8,5-10,5	4.35	7.29
12-14	0.86	2,6
16-20	-	1,03
	átlagos szemcseméret / µm/	
	3.49	4,44

A továbbiakban azt vizsgáltam, hogy a homok és a folyadékfázis aránya milyen legyen a kevert reaktor részben. Két arány esetén végeztem kisérleteket. Az első kisérletnél a homokot a kevert rész egyharmadáig töltöttem, a folyadékfázis szintje azonos volt a homokéval. A második esetben a homok szintje az előbbi kisérletével azonos, de a folyadékfázis szintje a kevert reaktortér felénél volt. A mérési eredményeket a VIII. táblázat tartalmazza.

A táblázatból látható, hogy a második esetben közel 5 %-kal nő a nitro-benzol mennyisége, higabb szuszpenzió esetén ugyanis a keverő intenzivebben tudja keverni az adott rendszert, s ennek következtében nő az átalakulás.

VIII. táblázat

A termék nitro- és dinitro-benzol tartalmának változása a kevert térrészben lévő folyadék fázis és töltet arányának megfelelően

Töltet/folyadékfázis aránya a kevert térben	nitrálási hőmérs. /°C/	Adagolási seb.		A termék	
		benzol cm³/ó	nitrálósav cm³/ó	nitro-benz. tartalma %	dinitro-benzol tart. %
1:1	40	57,5	120	78,41	3,75
1:2	40	57,5	120	83,28	4,33

A dinitro-benzol mennyiségének kis mértékü növekedése a folyadék fázis nagyobb mennyiségével magyarázható.

A következőkben megvizsgáltam, hogy a homok szemcseméretе milyen hatással van az átalakulásra. Kétféle szemcseátmérőjü homokot használtam:

tengeri homokot /szemcseátmérő: ~ 0,1 mm/,

marosi homokot /szemcseátmérő: ~ 0,2 mm/.

A reaktort mindkét esetben azonos szintig töltöttem fel a kétféle homokkal. A keverő fordulatszáma: 1000 ford/perc. Mérési eredményeket a IX. táblázat tartalmazza.

Amint a táblázatból látható, kisebb szemcseméretü tengeri homok esetén nagyobb a keletkezett nitro-benzol mennyisége, ami azzal magyarázható, hogy a kisebb méretü szemcsék esetén azonos térfogatban több a részecskék száma, ami nagyobb foku diszpergálást okoz.

IX. táblázat

A termék nitro- és dinitro-benzol tartalmának változása az alkalmazott homok szemcseméretétől függően

Alkalmazott homok fajtája	Nitr. hőm. /°C/	Adagolási seb.		A termék	
		benzol cm³/ó	nitr.sav cm³/ó	nitro-benzol tart. %	dinitro-benzol tart. %
tengeri homok	40	57,5	120	83,23	5,33
marosi homok	40	57,5	120	80,41	4,27

Megvizsgáltam, hogy az adott keverő tipus esetén a keverő fordulatszámának milyen a hatása az átalakulásra. A ke-

verő fordulatszámának növelésével a keletkező nitro-benzol mennyisége bizonyos határig nő, hiszen a homokszemcsék sebességét növeljük ilyen módon, ami nagyobb foku diszpergálást okoz. Nagy keverő fordulatszámnál a homokszemcsék azonban már a reaktor falára centrifugálódnak, igy egy viszonylag vastag mozdulatlan homokréteg keletkezik, ami rontja a diszpergálás mértékét, és csökkenti az átalakulást. Három fordulatszámnál vizsgáltam meg az átalakulást. A mérési eredményeket a X. táblázat tartalmazza.

X. táblázat

A termék nitro- és dinitro-benzol tartalmának változása a keverő fordulatszámának változásával

keverő ford.sz. ford/perc	nitrt. hőm. °C	Adagolási seb.		A termék	
		benzol cm³/ó	nitr.sav cm³/ó	nitro-benzol tartalma %	dinitro-benzol tart. %
1000	40	57,5	120	80,41	4,27
1200	40	57,5	120	81,38	6,48
2000	40	57,5	120	72,77	6,53

Amint a táblázatból látható az adott keverőtipus esetén az 1000 ford/perc a legkedvezőbb sebesség, 1200 ford/perc esetén a dinitro-benzol mennyisége nő, 2000 ford/percnél pedig már a termék nitro-benzol mennyisége is jelentősen csökken a

már említett okok miatt.

A következőkben az adagolási sebesség változásának hatását vizsgáltam az átalakulásra. A benzol adagolási sebességet 45 cm³/ó - 80 cm³/ó intervallumban változtattam, természetesen a nitrálósav adagolási sebességét szintén arányosan növeltem. Ahhoz, hogy a kevert reaktor részben a homok és folyadék fázis arányát a növekvő adagolási sebesség ellenére állandó értéken tartsam, vizsugár szivattyuval az oszlop alján szivást alkalmaztam. Igy a növekvő adagolási sebességgel az anyag reaktorban való tartózkodási ideje csökken. A keverő fordulatszáma 1000 ford/perc. A mérési eredményeket a XI. táblázat tartalmazza.

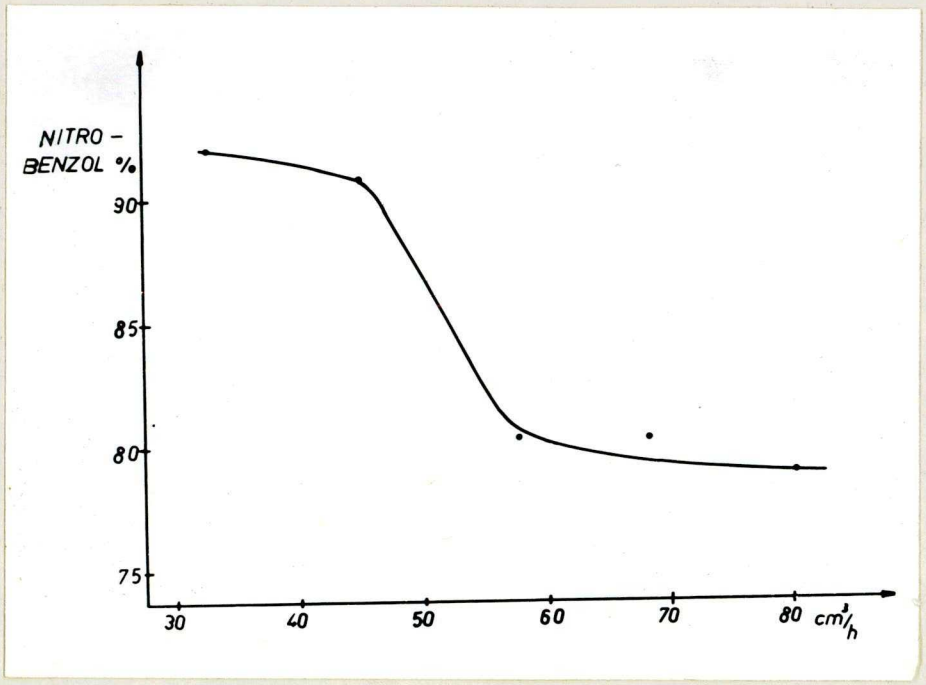
XI. táblázat

A termék nitro- benzol tartalmának változása az adagolási sebességgel

Nitrálási hőm. /°C/	Adagolási seb.		Termék
	benzol cm³/ó	nitrálósav cm³/ó	nitro-benzol tartalma %
40	32,7	54,5	92,05
40	45	86	90,85
40	57,5	120	80,41
40	68	145	80,47
40	80	165	79,04

A mérési eredményeket ábrázolva, a nitro-benzol % - adagolási sebesség és görbét kapjuk /15. ábra/

József Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED



15. ábra: A termék nitro-benzol tartalmának változása az adagolási sebességgel

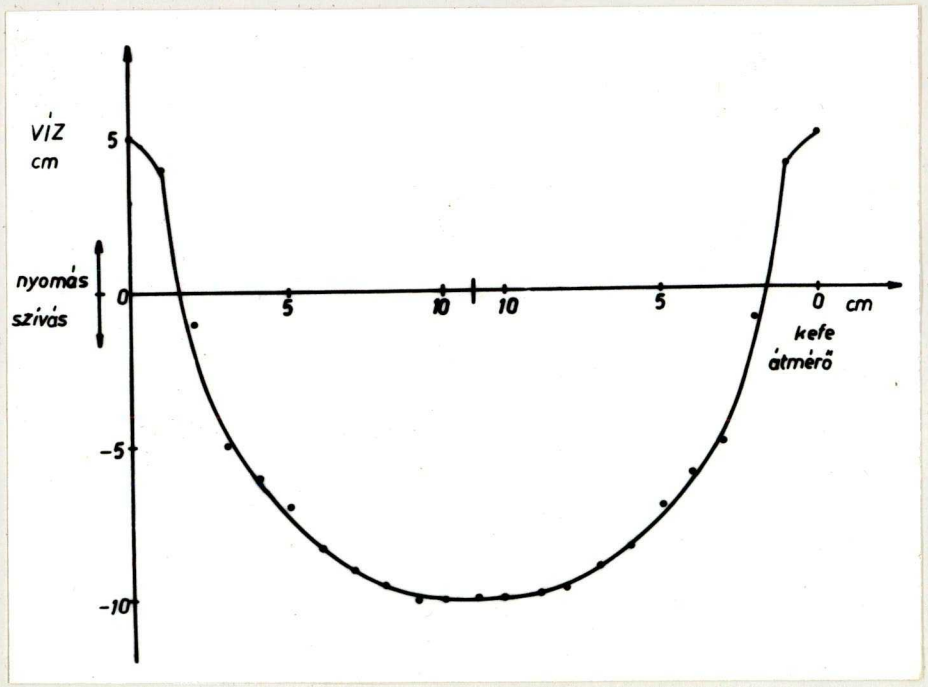
A 15. ábráról látható, hogy az adagolási sebesség növekedésével a termék nitro-benzol tartalma csökken. Amennyiben a szalagreaktornál kapott nitro-benzol termelés-adagolási sebesség görbével összehasonlitjuk /12. ábra/ megállapitható, hogy a két görbe menete eltérő. Bár az adagolási sebesség növelésével mindkét esetben csökken, az átalakulás a keverhető töltetü oszlopreaktornál a vizsgált adagolási sebesség intervallumban nem olyan nagy arányu a csökkenés, mint a szalagreaktornál. Ez azt igazolja, hogy a keverhető töltetü oszlopreaktor intenzivebb érintkezési lehetőségeket biztosit a komoponenseknek, ami nagyobb méretü átalakulásra vezet.

2. Kisérletek forgókefés filmreaktorral

2.1. A zárt és nyitott forgókefés filmreaktorban uralkodó nyomásviszonyok

Az elméleti részben ismertetett 5. ábrán látható forgókefés filmreaktor alul lehet nyitott folyadék-folyadék fázisu reakciók esetén, és alul zárt folyadék-gáz fázisu reakcióknál. Mindkét kivitel esetén megvizsgáltam a reaktorban uralkodó nyomásviszonyokat. A zavaró levegőáramokat kiküszöböltem azáltal, hogy a betápláló csonkokat lezártam. A készülék belső terében uralkodó nyomásokat vizes manométerrel mértem. E mérőeszköz - annak 60^{o}-os megdöntését figyelembevéve - alkalmas volt 0,5 g/cm^2 nyomáskülönbségek mérésére. A nyomásvizsgálatot a kefétől 12 cm távolságra lévő síkban végeztem el. A különböző sebességvektorokkal rendelkező áramlások megkülönböztetésére szemléletesen a reaktorba a kefe szivóhatása miatt beáramló levegő sebességvektorát negativnak, a turbulensen kiáramló levegő sebességvektorát pozitivnak vettem.

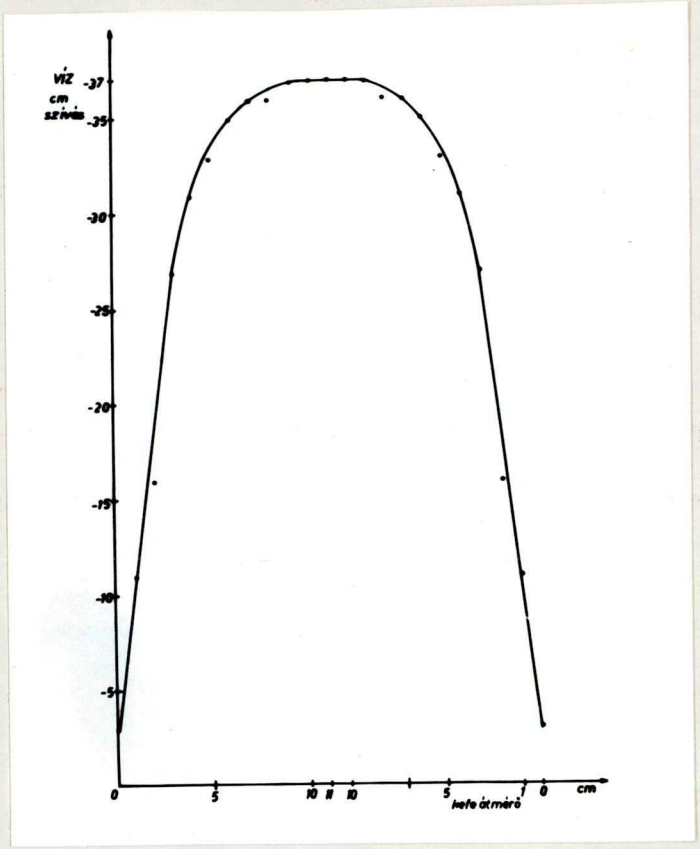
Az adott síkban mért nyomásértékek a 16. ábrán látható grafikont szolgáltatják.



16. ábra: Nyitott reaktorban a kefétől 12 cm távolságban kefe átmérő mentén uralkodó nyomásértékek

Ezen megfigyelhető, hogy a készülék szimmetriatengelye körül egy szivó légáramlás halad, amely kb. 2/3-ad radisuznál "elhal" és egy örvénylő átmeneti réteg után a készülék centrifugáló hatása miatt - nagy sebességgel kiáramló levegőréteg következik, amelynek külső határa a készülék fala.

Ezután alul lezártam a reaktort és igy vizsgáltam a nyomásviszonyok módosulását. Ebben az esetben a 17. ábrán látható görbét kaptam. Erről jól látható, hogy amig nyitott reaktor esetén a fal mentén nyomóhatás érvényesül, addig zárt reaktor esetén a falnál is szivóhatás van, ez azonban egészen kicsi.



17. ábra: Zárt reaktorban a kefe átmérőjének mentén uralkodó nyomásviszonyok

A készülékben uralkodó nyomásviszonyok ismerete fontos a reakció komponensek betáplálási helye, ellenáramu folyadék-gáz fázisu reakciók kivitelezésénél a gázbevezetési és kifolyó csonk helyének megválasztása szempontjából.

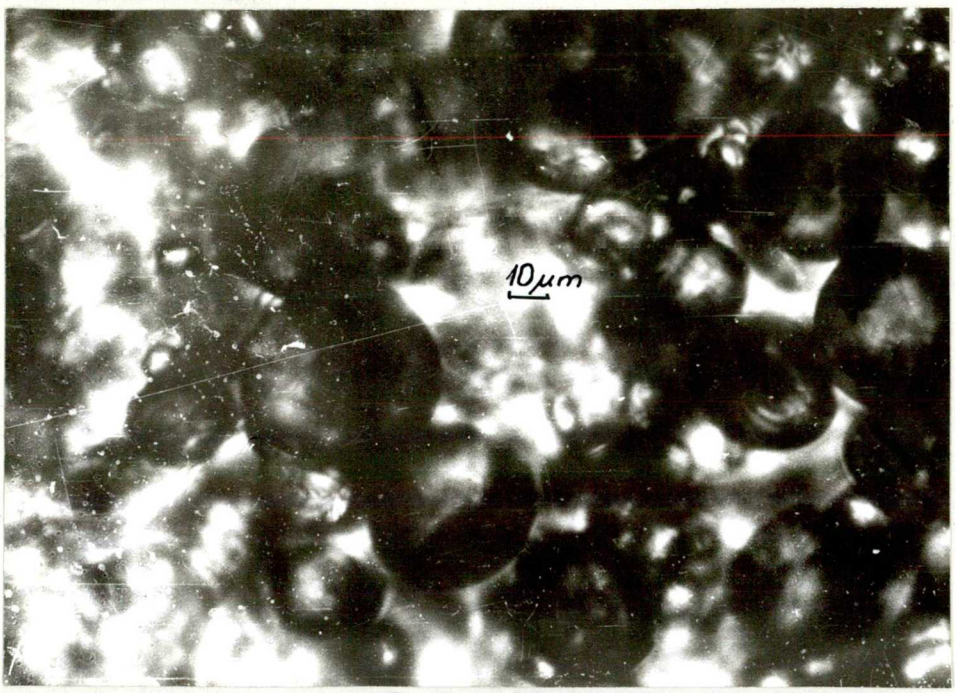
2.2. Kefés keverő elem hatékonyságára vonatkozó vizsgálatok

A keverésnél az a cél, hogy az alkotórészeket egyenletesen elosszuk a rendelkezésre álló térben. Ezzel együtt jár a hőátvitel, anyagátvitel gyorsitása. Nem elegyedő folyadékoknál minél kisebbek a létrehozott diszpergált fázis csepp-

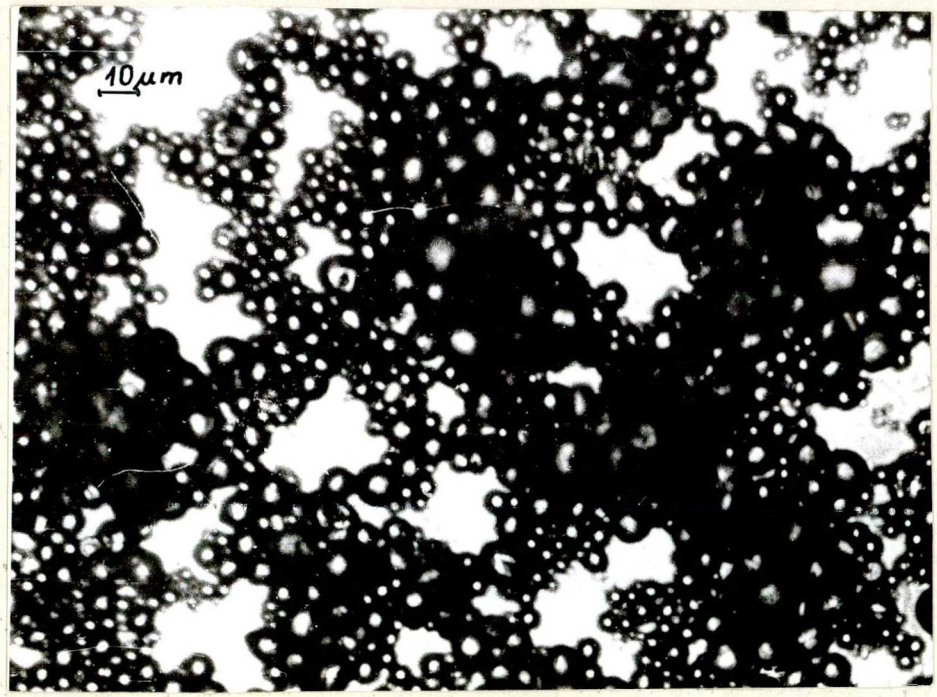
jei, annál nagyobb az érintkezési felület nagysága. A cseppméret a folyadékban ébredő nyiróerők függvénye, ez pedig nagy mértékben függ az alkalmazott keverő tipusától [48].

Ennek igazolására 400 ml vizből és 10 g paraffinból 90 °C hőmérsékleten azonos átmérőjü /37 mm/ kefés és négyszárnyu propeller keverővel állitottam elő emulziót 2 perces keveréssel. A keverő fordulatszáma mindkét esetben 5000 ford/ /perc volt. Az emulziókról mikroszkópfelvételeket készitettem, amelyekről /18, 19. ábra/ jól látható, hogy a kefés keverővel kisebb cseppméretü emulzió állitható elő. A kefés keverővel előállitott emulzió átlagos cseppmérete 3,5 µm a propeller keverővel készitetté ~ 20 µm.

Ahhoz, hogy teljes biztonsággal bizonyitsuk a kefés keverőelem hatékonyabb voltát, további hasonló jellegü vizsgálatokra van szükség.



18. ábra: Propeller keverővel készitett paraffin-viz emulzió mikroszkópfelvétele



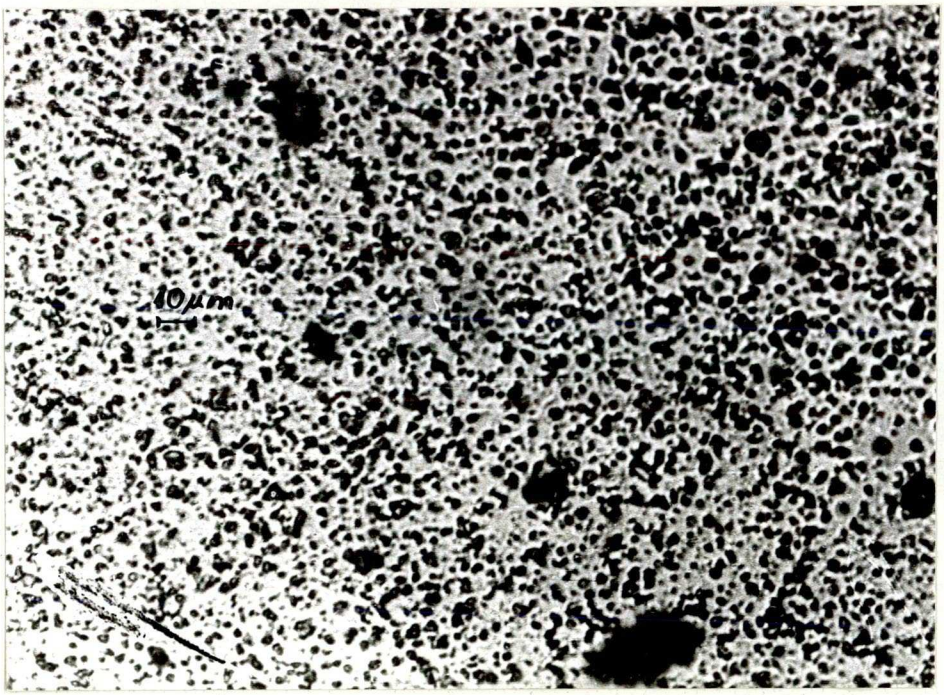
19. ábra: Kefés keverővel készitett paraffin-viz emulzió mikroszkóp felvétele

2.3. Emulgeálási kisérletek forgókefés filmreaktorral

Az előkisérletek után a 5. ábrán látható forgókefés filmreaktorral /16. oldal/ különböző emulgeálási kisérleteket végeztem. Először megvizsgáltam, hogy a reaktorral milyen cseppméretü emulzió állitható elő. A heterogén fázisu reakciók sebességét ugyanis nagy mértékben befolyásolja, hogy a komponensekből milyen cseppméretü diszperz rendszert tudunk előállitani [49].

Ehhez a vizsgálathoz paraffin-viz rendszert használtam. A reaktort forró viz átfolyatásával felmelegitettem, majd a két komponenst, 400 ml vizet és 10 g paraffint, forrón fél

perc alatt beadagoltam. A kapott emulzióról mikroszkóp felvételt készitettem /20. ábra/.



20. ábra: Forgókefés filmreaktorral előállitott paraffin-viz emulzió mikroszkóp felvétele

Ezek után a heterogén folyadék-folyadék fázisu reakciók közül a Na-szappan előállitását hajtottam végre alul nyitott forgókefés filmreaktorral.

Repceolajból kiindulva 5n NaOH-al végeztem el az elszappanositási reakciót. Az észter hidrolizis sebessége függ a lugból és olajból létrehozott emulzió cseppméretétől is. A forgókefés filmreaktoron előállitott kis cseppméretü emulziót magára hagyva a hőmérséklettől függően minden további beavatkozás nélkül lejátszódik a szappanképződés.

300 ml repceolajat és 150 ml 5n NaOH vizes oldatát 2 perc alatt adagoltam be forgókefés filmreaktorba. A kapott emulziót még egyszer visszatápláltam a reaktorba, majd magára hagytam. A különböző időközökben vett 5 g-os mintákban mérve az olaj és zsirsavtartalom változását, követtem a hidrolizis előrehaladását. Az emulzió mintákban az olajtartalmat benzinnel történő extrakcióval határoztam meg, a zsirsavtartalmat pedig a benzinnel extrahált vizes frakcióból végeztem el, ugy hogy metilnarancs indikátor jelenlétében 25 %-os sósavval szabaditottam fel a zsirsavat, majd ezt éterrel kiextraháltam [50].

Az emulzió előállitását 25 és 60 °C-on végeztem. A mérési eredményeket a XII. táblázat tartalmazza.

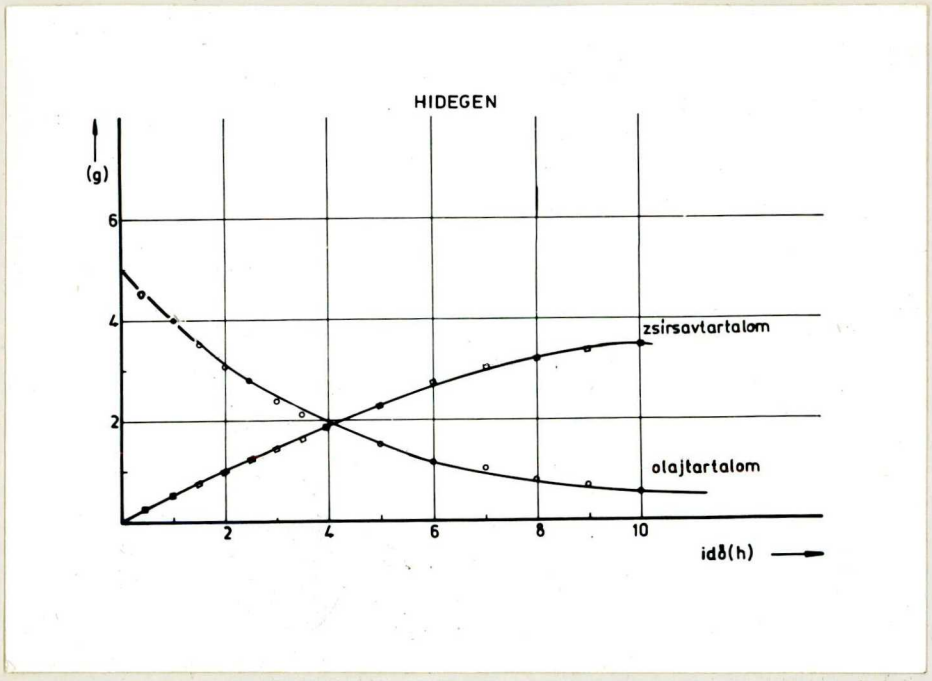
A táblázat eredményeit ábrázolva a 21. és 22. ábrán látható görbét kapjuk.

A vizsgálati adatok szerint a 25 °C-on készitett emulzió teljes elszappanosodásához nyolc óra állás szükséges ezen a hőmérsékleten. A 60 °C-on készitett emulzióban már négy óra alatt befejeződik az átalakulás, igy várható, hogy ha a komponensekből még magasabb hőmérsékleten készitünk emulziót és ezt szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten állni hagyjuk a teljes elszappanosodáshoz az előbbiekhez képest még rövidebb időre van szükség. Az iparban, ahol a gyártás jelenleg 5-6 órai főzéssel szakaszosan történik, igen előnyös lehetne, ha ezt a müveletet forgókefés filmreaktorral hajtanák végre.

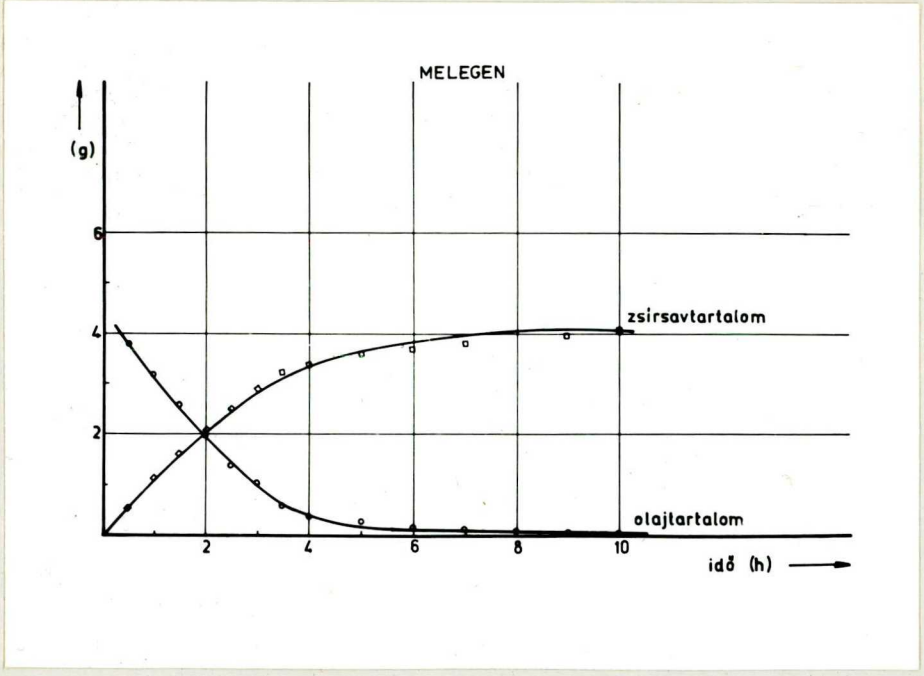
XII. Táblázat

25 °C és 60 °C-on készitett emulzió 5 g-jának olaj és zsirsav tartalmának változása időben

Idő /óra/	25 °C-on készitett emulzió		60 °C-on készitett emulzió	
	olajtart. /g/	zsirsav tart. /g/	olajtart. /g/	zsirsav tart. /g/
0,5	4,5	0,25	3,8	0,5
1	4,0	0,5	3,2	1,1
1,5	3,5	0,7	2,6	1,6
2	3,05	0,95	1,95	2,05
2,5	2,7	1,2	1,4	2,5
3	2,35	1,4	1,05	2,9
3,5	2,1	1,65	0,6	3,25
4	1,85	1,85	0,4	3,4
5	1,45	2,25	0,3	3,6
6	1,15	2,75	0,2	3,7
7	1,05	3,05	0,15	3,8
8	0,8	3,2	0,1	3,9
9	0,7	3,35	0,1	3,95
10	0,55	3,5	0,05	4,05



24. ábra: 25 °C-on készitett olaj-lug emulzió olaj és zsirsav tartalmának változása az időben



25. ábra: 60 °C-on készitett olaj-lug emulzió olaj és zsirsav tartalmának változása az időben

2.4. Folyadék-gázfázisu ellenáramu reakció végrehajtása zárt forgókefés filmreaktorral

Az előző kisérleteknél használt 5. ábrán látható forgókefés filmreaktort zárt rendszerüvé alakitva kén-dioxidnak vizben való elnyelődését vizsgáltam. A kén-dioxidot kén égetésével állitottam elő. A keletkezett kéndioxidot levegővel nyomattam be a reaktorba. Először különböző viz adagolási sebesség és különböző mennyiségü kén-dioxid esetén vizsgáltam az elnyelődés mértékét. A mérési eredményeket a XIII. táblázat tartalmazza. A kén-dioxid gáz elnyelődésének mértékét a reakció során képződött kénessav jodometriás meghatározásával vizsgáltam meg [51]. A XIII. táblázatból látható, hogy azonos mennyiségü kén-dioxid mennyiség esetén a viz adagolási sebességének növelésével csökken az elnyelődés mértéke.

A következőkben az első lépésben kapott kénessav oldatot tápláltam be elnyeletö közegként a reaktorba. A mérési eredményeket a XIV. táblázat tartalmazza. A XIV. táblázatból jól látható, hogy az első lépésben az elnyelődés mértéke 58 %. Az ekkor keletkezett kénessavat visszatáplálva elnyeletö közegként, a bevezetett kén-dioxidnak 45 %-át nyeli el az adott adagolási sebesség esetén.

Az elvégzett kisérletek azt igazolják, hogy a forgókefés filmreaktor alkalmas folyadék-gáz fázisu müveletek kivitelezésére is, de a reakciókat befolyásoló paraméterek meghatározásához további szisztematikus kisérletekre van szükség.

XIII. táblázat

Kén-dioxid elnyelődésének mértéke különböző mennyiségü kén elégetésekor különböző viz adagolási sebesség esetén

Elégetett S menny. /g/	Beadagolt viz /ml/	Adagolási sebesség /liter/óra/	Adagolás ideje /perc/	Bevezetett SO_2 menny. /g/	Keletkező oldat SO_2 tart./g/	Keletkező H_2SO_3 cc-ja /g/loo ml/	Elnyelődés mértéke /%/
0,9	700	14	3	1,8	0,9	0,0998	50,0
0,9	900	18	3	1,8	0,74	0,1065	41,5
1,5	800	9,6	5	3	2,0	0,2556	66,6
1,5	800	16	3	3	1,0	0,1277	33,3
1,6	800	6,8	7	3,2	2,0	0,2256	62,5
1,6	500	10	3	3,2	1,2	0,3074	37,5

XIV. táblázat

A nyert kénessav kén-dioxid elnyelő képességének vizsgálata

Elégetett S menny. /g/	Beadagolt folyadék neve	Beadagolt viz menny. /ml/	Adagolási idő /perc/	Adagolási sebesség /liter/óra/	Bevezetett SO_2 menny. /g/	Elnyelt SO_2 menny. /g/	Keletkezett H_2SO_3 cc-ja /g/100 ml/	Elnyelődés mértéke /%/
2,9	viz	1200	10	7,2	5,8	3,4	0,2878	58,7
1,2	nyert kénessav	800	6,5	8	2,4	1,1	0,3757	45,8

III. FONÁLKROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁSOK

A fonálkromatográfia, mint mikroanalitikai vizsgálati módszer ugy kapcsolódik a fonálreaktor témaköréhez, mint kulcs a zárhoz, amennyiben a reaktorban előállitott kis anyagmennyiségek kimutatása és elválasztása a módszerrel elvileg megoldható.

Az utóbbi két évtizedben a különböző kromatográfiás módszerek igen elterjedtek. A kromatográfiás elválasztás elméleti és gyakorlati kérdései ma már számos kézikönyvben megtalálhatók.

A kromatográfiával kapcsolatos fizikai jelenségek a vékonyréteg kromatográfiánál, igy a fonálkromatográfiánál is legtöbbször együttesen találhatók meg. Ami azt jelenti, hogy az elválasztás során egyidejüleg adszorpció, megoszlás és ioncsere is bekövetkezhet. Aszerint, hogy milyen körülmények között kromatografálunk, az egyiké vagy a másiké a vezető szerep. Ezen tulmenően a számbaveendő paraméterek nagy száma és azok nehéz reprodukálhatósága tovább nehezíti az egyértelmü elméleti leirásra vonatkozó kisérleteket. Az erre vonatkozó elméleti részletek BRENNER és munkatársai [52] LIGNY és munkatársai [53], STEWART [54] munkáiban találhatók.

A különböző elméleti megfontolások az értékelésre az R_f szimbolumát egyaránt alkalmazzák. A felcseppentett anyagot az oldószer v sebességgel mozgatja, ez a kifejlesztő oldószer

u_f sebességének bizonyos hányada. Az arányossági tényező az anyagra jellemző érték és az anyag R_f-jének, retenciós faktorának nevezik:

$$v = R_f \cdot u_f$$

A kromatografálás során a kromatogramm minden pontján egyensulyi állapot alakul ki az álló fázis által megkötött anyaghányad és a mozgó fázisban oldott anyaghányad között

$$k = \frac{\text{oldott anyagkoncentráció az adszorbensen}}{\text{oldott anyagkoncentráció a mozgó fázisban}}$$

Feltételezve, hogy a fázisarány az adott körülmények között állandó és a k hányados az anyag koncentrációjától független, az

$$R_f = \frac{v}{u_f} = \frac{\text{az anyag távolsága a starttól}}{\text{az oldószer távolsága a starttól}}$$

$$R_f.100 = \frac{\text{a minta folt távolsága a start ponttól . 100}}{\text{az oldószer front távolsága a start ponttól}}$$

A fonalkromatográfiánál különösen hasznos valamilyen standard anyagra vonatkoztatott R_f megadása, mivel sok esetben az oldószer front helyének megállapitása nehézséget okoz [55, 56].

$$R_{fstandard} = \frac{\text{a minta folt távolsága a start ponttól}}{\text{a standard folt távolsága a start ponttól}}$$

$$R_{fstandard}.100 = \frac{\text{a minta folt középpontjának távolsága a starttól . 100}}{\text{a standard folt távolsága a starttól}}$$

Utóbbi esetben a standardot együtt kell futtatni a vizsgált anyagkeverékkel. Célszerü standardként az elválasztani kivánt vegyületekkel hasonló szerkezetü vegyületet választani.

Az Alkalmazott Kémiai Tanszéken az ismert kromatográfiás elválasztások előnyös tulajdonságait felhasználva uj kromatográfiás módszert, a fonálkromatográfiát dolgozták ki [57, 58].

A fonálkromatográfia müködését tekintve egydimenziós vékonyréteg kromatográfiának tekinthető. A szálat vagy egy fonalat fel lehet fogni ugy, mint egy fal nélküli mikrooszlopot, amelyben felszálló kromatográfiát végzünk. A szálak közötti kapilláris résekben a kapillaritás folytán a folyadék felfelé halad. Az anyagfront felfelé haladási sebessége függ a fonál sodrottságától, felületi érdességétől, és nem utolsó sorban az oldat, szál és a gáztér közötti határfelületi feszültségtől. Mivel a kapilláris rések a fonál belsejében leginkább hosszanti irányban huzódnak, a folyadék ebben az irányban értelemszerüen nagyobb sebességgel terjed. A front tulzott széthuzódásának elkerülésére az anyag felvitelét lehetőleg pontszerüen kell végezni.

Először EDSTRÖM [59] használt fonalat anyag keverékek szétválasztásához. Az elválasztás azonban nem kromatográfiásan, hanem elektroforetikusan történt. A konkrét fonálkromatográfiás elválasztásokra vonatkozó kisérletek 1960-1961-ben történtek. MAHON és BENEDETTI pamutfonálon Fe^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+} ionokat tiocianát, Ni^{3+}, Cu^{2+} ionokat piridintiocianát alak-

jában választott szét [60].

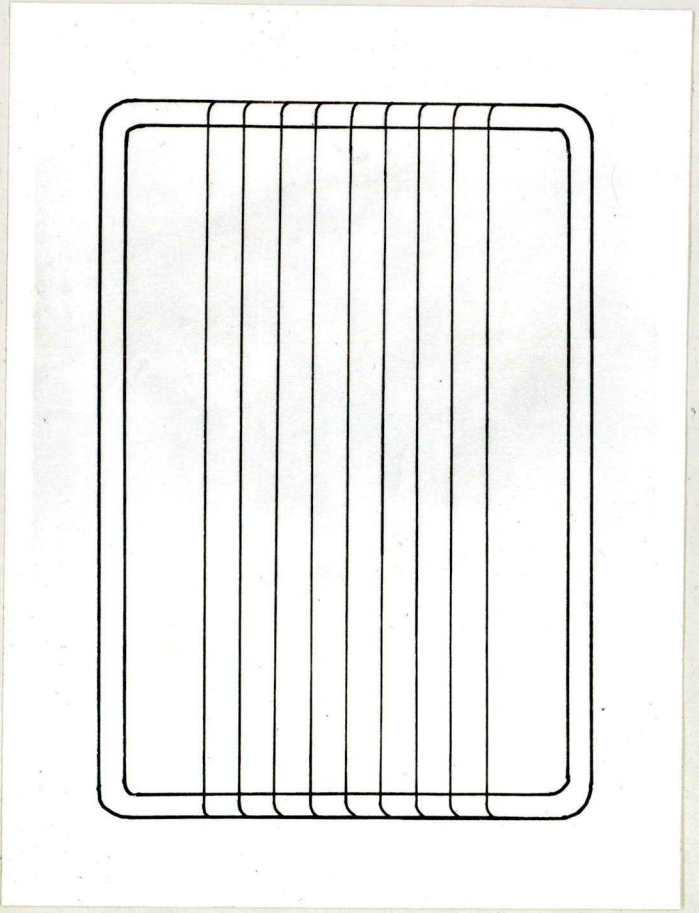
1970-ben a Tanszéken klorofil és karotinoidok szétválasztását végezték el üveglapon fonálméretü vájatban lévő szilikagél adszorbensen, valamint szilikagél hordozót tartalmazó üvegszálon [61].

1971-ben TIKHONOV és TIKHOMIROV [62] különböző aminosavakat választott el 40 cm-es pamutvászoncsikon, amelyet előzőleg nitrogén-dioxiddal kezeltek.

1972-ben LENK és GRUBER [63] "Echtrot E" és Indigotin festék keverékekből 0,08 µg mennyiséget választott el üvegkeretre tekert fonálon, normál propanol : etilacetát : viz 6:1:3 futtatószer elegyében.

Amint a felsorolásból kitünik a fonálkromatográfia, mint mikroanalitikai elválasztási módszer csak az utóbbi években kezd elterjedni, azonban egyre több kutatót foglalkoztat, ami érthető abból a szempontból, hogy a mikropreparativ eljárások során nyert kis anyagmennyiségek analizise könnyen megoldható ezzel a módszerrel.

Az elválasztások céljaira felhasznált fonalat megfelelően rögziteni kell. Erre a célra igen alkalmasnak bizonyult a 23. ábrán látható üvegkeret, erre történik a fonalak rögzitése. Ez 13 cm széles 21 cm oldalhosszuságu téglalap alakura készitett két szemben lévő oldalán rovátkázott üvegbot. Vizsgálataimnál erre történt a fonalak felerősitése. A szálak rögzitésénél ügyelni kell, hogy azok a merőleges iránytól 1 foknál



23. ábra: Az általam használt fonálkromatográf

nagyobb szöggel ne térjenek el, mert a ferde szállás az elválasztásnál hibát okozhat.

Az anyag felvitele a fonálra az alsó keretszéltől 10 mm távolságra mikropipettával történik, igy a felvitt anyag mennyisége pontosan mérhető. A módszer érzékenységére jellemző, hogy mikrogramm ill. tized mikrogramm mennyiségek is elválaszthatók.

A kromatogram kifejlesztése és előhivása a vékonyréteg

kromatográfiás módszerhez hasonlóan történik. Az előhivóreagensekkel való permetezéshez célszerü előzetesen üveglapra fektetni a kifejlesztett fonálkromatogrammot. Fluoreszkáló réteg készitése a foltok identifikálását sok esetben megkönnyiti.

A kromatográfiás elválasztások céljaira felhasznált fonalakkal szembeni legfőbb követelmény, hogy keresztirányu szálakat ne tartalmazzon és felhasználás előtt megfelelően zsirtalanitani kell azokat.

A vékonyrétegkromatográfiás célokra réteganyagként főleg szilikagélt, ezenkivül semleges pH-ju poliamidot, poliakril-nitrilt, valamint cellulóz alapu készitményeket használnak [64]. A különböző rétegeknek a fonálra történő felvitele a megfelelő oldószer szuszpenzióba történő bemártással megvalósitható. Az ilyen fonalaknál a felvitt réteg befolyásolja az elválasztást. A fonál és a felvitt réteg kombinációja az elválasztás lehetőségeit jelentősen megnöveli. Éppen ezért a fonalkromatográfiának, mint mikroanalitikai eljárásnak előnye a kis anyagmennyiségek szétválasztásán tul elsősorban a szétválasztáshoz használt fonalak változatos anyagi minőségében keresendő. A kromatográfiás elválasztások céljaira különböző anyagi minőségü hordozó mentes és szilikagél hordozó tartalmu szálakat alkalmaztam. Kisérleteim során a fonálreaktoron előállitott nitro-klór-benzol izomerek, valamint szubsztituált azo-benzolok elválasztását vizsgáltam.

1. Szubsztituált azo-benzolok elválasztása hordozó nélküli szálon

Az elválasztások céljaira felhasznált fonalak jellemzői a XV. táblázatban találhatók.

XV. Táblázat

Az elválasztások céljaira felhasznált fonalak jellemzői

Szál neve	Szál anyaga	Elemi szálszám
üveg	üveg	150
diolen	poliészter	40
dacron	poliészter	60
trevira	poliészter	200
viszkoz	celluloz	60
poliamid 66	poliamid	80
poliamid /polipropilén	poliamid /polipropilén	80
polipropilén	polipropilén	150

A vizsgált festékek: azo-benzol

4 - metoxi-azo-benzol

4 - amino-azo-benzol

4 - hidroxi-azo-benzol

A festékből 0,01 mólos oldatokat készitettünk és 0,002 ml-t vittem fel a szálakra / $\sim$ 4 µg/.

A futtatószer: benzol - petroléter 1:1 arányu elegye.
A felfutási idő minden szál esetén 6 perc volt.
A felfutás után a folt helyének megállapitása a festékek saját szine alapján történt.

A kromatogram értékelésénél az egyedüli nehézség, hogy az oldószer front helye nem látható, igy R_f érték nem számitható. Ez a nehézség megoldható lenne, ha minden esetben találnánk az oldószerfronttal együtt futó festéket, ez azonban nehéz és hosszadalmas. Egyszerübb ezért, ha megadjuk a folt hosszuságát és a foltközéppontoknak a starttól mért távolságát illetve a felfutási magasság értékből egy közepesen futó festékre vonatkoztatva relativ R_f értéket számolunk.

A szubsztituált azo-benzolok hordozó mentes szálon mért felfutási magasság értékeit a XVI. táblázat tartalmazza, és ennek alapján azo-benzolra vonatkoztatva a számitott relativ R_f azo-benzol standard értékeit a XVII. táblázat tartalmazza.

XVI. Táblázat

Szubsztituált azo-benzolok felfutási magasságai hordozó nélküli szálakon

Szálak neve	Azo-benzol		Metoxi-azo-benzol		Amino-azo-benzol		Hidroxi-azo-benzol	
	felfutási mag. /cm/	folthossz. /cm/	felfutási mag. /cm/	folthossz. /cm/	felfutási mag. /cm/	folthossz. /cm/	felfutási mag. /cm/	folthossz. /cm/
poliamid-polipropilén	9,83	0,8	8,28	0,9	9,77	1,0	11,44	0,8
dacron	9,12	1,0	12,60	1,1	7,92	0,8	10,43	1,3
diolen	5,57	0,6	6,01	0,7	9,46	0,7	8,26	1,0
trevira	12,28	0,7	15,11	0,6	14,32	0,6	12,91	1,0
poliamid 66	9,90	0,7	9,57	0,8	10,69	0,7	11,77	1,0
viszkoz	10,12	1,1	8,39	0,6	8,55	0,9	11,57	0,9
polipropilén	13,96	0,5	8,50	0,8	13,77	0,8	14,47	1,2
üveg	10,75	1,2	10,00	1,0	10,53	0,9	9,32	1,1

XVII. Táblázat

Szubsztituált azo-benzolok R_f azo-benzol standard értékei hordozó nélküli szálakon

Szál neve	azo-benzol	metoxi-azo-benzol	hidroxi-azo-benzol	amino-azo-benzol
üveg	1	0,93	0,87	0,95
diolen	1	1,07	1,48	1,69
dacron	1	1,38	1,14	0,87
trevira	1	1,23	1,05	1,16
viszkoz	1	0,83	1,14	0,84
poliamid 66	1	0,97	1,18	1,07
polipropilén	1	0,61	1,04	0,99
poliamid-polipropilén	1	0,84	1,16	0,99

A szubsztituált azo-benzolokat szilikagélt tartalmazó vékonyrétegen szintén elválasztottam, benzol-petroléter 1:1 arányu elegyében, amikor az egyes festékre a következő R_f értékek adódtak:

azo-benzol: 0,82

4-metoxi-azo-benzol: 0,66

4-amino-azo-benzol: 0,17

4-hidroxi-azo-benzol: 0,12

A XVI. és XVII. táblázat eredményeit áttekintve megállapitható, hogy a festékek viszonylag közeli relativ R_f ér-

tékei miatt a hordozó nélküli szálon az általam alkalmazott szálakon nem érhető el tökéletes elválasztás. A polipropilén és diolen szálak a legalkalmasabbak, különösen a 4-metoxi--azo-benzolnak a többi származéktól való elválasztására.

A festékek általam meghatározott R_f standard értékei és a vékonyréteg kromatográfiás elválasztás R_f értékének különbözősége a különböző adszorpciós tulajdonságok és a szálak kapilláris tulajdonságainak tulajdonithatók.

A tapasztalatom az, hogy az elválasztásokat nagyban befolyásolja a szál nyulása, a szálak sodrottsága, és az elemi szálak száma, mindezek a kapilláris tulajdonságokat befolyásolják. A legtöbb elemi szálat tartalmazó polipropilén és poliamid 66 szálakon legnagyobb a felfutási magasság, mig a viszonylag kevés szálat /40-60/ tartalmazó diolen és dacron szálon a legkisebb ez az érték. Az azonos anyagi minőségü szálak, mint a dacron és diolen, trevira mind észter alapanyagunk, nem azonos módon viselkednek az elválasztás szempontjából.

Mivel a rendelkezésemre álló hordozó nélküli szálakon nem tudtam jól elválasztani az azo-benzolokat a továbbiakban szilikagél hordozót vittem fel a szálakra, és ilyen körülmények között vizsgáltam az elválasztás lehetőségeit.

2. Szubsztituált azo-benzolok elválasztása szilikagél hordozót tartalmazó különböző anyagi minőségü szálakon

Ezen kisérletsorozatnál megvizsgáltam, hogy a szálra felvitt szilikagél hordozó mennyire változtatja meg azok eredeti kromatográfiás tulajdonságait. A XV. táblázatban szereplő szálak közül a viszkózt és polipropilént, valamint az üvegszálat nem tudtam felhasználni ennél a kisérletsorozatnál, mivel nem lehetett egyenletes réteget felvinni. A reprodukálhatóságot nagyban befolyásolja a réteg vastagsága és egyenletessége [65].

Először a vékonyrétegkromatográfia egydimenziós változatát próbáltam ki, amikor az üvegkapillárisra vittem fel a szilikagélt. A XVIII. táblázat az azo-benzolok és származékainak relativ R_f értékeit mutatja ebben az esetben /összehasonlitásként a vékonyrétegen mért R_f értékeket is feltüntettem/.

XVIII. Táblázat
azo-benzolok relativ R_f értékei üvegkapillárisra vitt szilikagél rétegen

Festék neve	Üvegkapillárisra vitt rétegen mért relativ R_f	Vékonyrétegen mért R_f
azo-benzol	1	0,82
4-metoxi-azo-benzol	0,96	0,66
4-hidroxi-azo-benzol	0,19	0,17
4-amino-azo-benzol	0,12	0,12

Amint a táblázatból látható a festékek felfutási sorrendje üveglapra és üvegkapillárisra felvitt szilikagél vékonyrétegen azonos.

A továbbiakban szilikagélt tartalmazó különböző anyagi minőségü szálakon vizsgáltam a festékek elválasztását. A keretre felerősitett, megfelelően zsirtalanitott szálakat szilikagél vizes szuszpenziójába mártottam /65 ml viz, 30 g szilikagél/, majd 1 óráig 120 ^{o}C-on aktiváltam.

A futtatószer ennél a kisérletsorozatnál szintén bezol: :petroléter 1:1 arányu elegye.

A szálakra felvitt anyagmennyiség 0,01 mólos oldatból 0,002 ml / $\sim$ 4 µg/.

A felfutási idő: 20 perc.

A szilikagélt tartalmazó szálakon az azo-benzolok felfutási magasság értékeit a XIX. táblázat és az R_f azo-benzol standard értékeit a XX. táblázat tartalmazza.

XIX. Táblázat

azo-benzolok felfutási magasság értékei /cm/ szilikagéles hordozó szálakon

Szálak neve	Azo-benzol		Metoxi-azo-benzol		Amino-azo-benzol		Hidroxi-azo-benzol	
	felfutási mag. /cm/	folthossz. /cm/	felfutási mag. /cm/	folthossz. /cm/	felfutási mag. /cm/	folthossz. /cm/	felfutási mag. /cm/	folthossz. /cm/
diolen	7,4	0,4	10,63	1,0	2,95	1,3	1,7	1,2
dacron	8,19	0,9	12,39	1,9	3,35	1,0	1,55	2,4
trevira	8,84	1,3	11,05	4,1	0,67	0,8	0,49	0,9
poliamid 66	8,07	1,1	9,82	1,3	2,2	3,0	2,19	1,5
poliamid-polipropilén	10,37	0,4	7,3	1,7	1,13	2,2	0,85	1,6

XX. Táblázat

Szubsztituált azo-benzolok R_f azo-benzol standard értékei szilikagéllel bevont szálakon

Szálak neve	Festék neve			
	azo-benzol R_f st	4-metoxi-azo-benzol R_f st	4-amino-azo-benzol R_f st	4-hidroxi-azo-benzol R_f st
Diolen	1	1,43	0,39	0,23
Dacron	1	1,51	0,41	0,19
Trevira	1	1,25	0,08	0,06
Poliamid 66	1	1,22	0,27	0,27
Poliamid-polipropilén	1	0,70	0,11	0,82

A XX. táblázatból látható, hogy a szilikagélt tartalmazó szálakon ugyanolyan jól elválaszthatók az azo-benzolok, mint vékonyrétegen, azonban az egyes festékek felfutási sorrendje más. Ez azt mutatja, hogy a szálak alaptulajdonságainak jelentős módositó hatásuk van az elválasztásra. Az azo-benzol, amely vékonyrétegen a legjobban futó festék, csak a poliamid-polipropilén szálon fut legmagasabbra, a többi szálon a 4-metoxi-azo-benzol a legjobban futó festék. A különböző szálakon a 4-hidroxi-azo-benzol és a 4-amino-azo-benzol felfutási magasság értékei és relativ R_f standard értékei jobban eltérnek egymástól. Érdekes, hogy a dacron és diolen szálakat

/mindkettő poliészter/ szilikagélhordozó nélkül alkalmazva az elválasztó tulajdonságaik különbözők voltak addig szilikagél hordozó esetén már a felfutási magasságok és relativ R_f értékek csaknem azonosak, és a vékonyrétegkromatográfiás elválasztás eredményeivel szintén megegyeznek.

Az eredményeket összegezve megállapitható, hogy a szilikagélt tartalmazó szálak ugyanolyan jól alkalmazhatók kromatográfiás elválasztások céljaira, mint a vékonyréteg kromatográfiás módszer.

3. Orto és para-nitro-klór-benzol izomerek elválasztása szilikagélt tartalmazó szálon

Az előző kisérleteknél a diolen szál bizonyult a legalkalmasabbnak egyenletes szilikagél réteg felvitelére. Igy a nitro-klór-benzol izomerek szétválasztására ezt használtam fel különböző futtatószer elegyek alkalmazása esetén.

A folt helyének megállapitása UV fényben a nitrovegyületekre jellemző sötétbarna folt alapján történt [66].

A szálra felvitt anyagmennyiségek: 0,1 mólos oldatból 0,002 ml.

Az alkalmazott futtatószer elegyek:

ciklohexán

5 % formamidot tartalmazó ciklohexán

2,5 % ecetsavat tartalmazó butanol

Az oldószerfront helyét ebben az esetben sem tudtam megállapitani, igy a XXI. táblázatban a felfutási magasság alapján o-nitro-klór-benzol standardra vonatkoztatott R_f értékeket adtam meg.

XXI. Táblázat

p-nitro-klór-benzol R_f st o-nitro-klór-benzol értékei

Szilikagéllel bevont szál neve	Futtatószer	o-nitro--klór--benzol	p-nitro--klór--benzol
diolen	ciklohexán	1	0,49
diolen	5 % formamidot tart. ciklohexán	1	0,30
diolen	2,5 % ecetsavat tart. butanol	1	0,53
klasszikus vékonyréteg	ciklohexán	1	0,86

Az eredményekből látható, hogy a nitro-klór-benzol izomerek szilikagélt tartalmazó diolen szálon különösen 5 % formamidot tartalmazó ciklohexán futtatószer alkalmazása esetén jól szétválaszthatók. Ciklohexán futtatószer esetén a fonálon tökéletesebb elválasztás érhető el, mint a klasszikus vékonyrétegen.

Az elvégzett fonálkromatográfiás vizsgálataim mind azt igazolják, hogy ez a módszer igen jól alkalmazható kis anyagmennyiségek elválasztására, csak minden esetben a megfelelő anyagi minőségü szálat és futtatószert kell megtalálni, tökéletes elválasztás érdekében.

Összefoglalás

A disszertációban a Tanszéken kialakitott uj filmreaktorokat és fonálreaktor témaköréhez kapcsolódó mikroanalitikai elválasztási módszert, a fonálkromatográfiát ismertettem. Az egyes készülékek bemutatási sorrendje a mikromennyiségek előállitására alkalmas fonalreaktortól a nagy-laboratóriumi illetve kisüzemi mennyiségek előállitására alkalmas berendezésekig történt.

Munkám során az elsődleges célom az volt, hogy a Tanszéken kialakitott készülékek alkalmazását különböző kémiai és fizikai müveleteknél megvizsgáljam, azonban ez alatt a berendezés és eljárás tökéletesitésére is sor került. A fonálreaktor esetén a reakciók kvantitativ vizsgálata érdekében mikroadagoló büretát fejlesztettem ki, a keverhető töltetü oszlopreaktornak kémiai reakciókban való hasznositása pedig nagyrészt munkám eredménye.

A disszertáció kisérleti részében minden készüléket egy vagy több választott heterogén fázisu fizikai és kémiai müvelet kapcsán mutattam be, megvizsgálva az átalakulást befolyásoló paraméterek hatását. A heterogén fázisu kémiai müveletek közül a legtöbb esetben a nitrálást választottam, melynek sikeres kivitelezhetősége eldönti az adott filmreaktor tipus használhatóságát. A választott példák nagy része laboratóriumi és üzemi szempontból is igen jelentős.

Az elvégzett kisérletek alapján az egyes készülékek felhasználása az alábbi területen látszik célszerünek. A fonálreaktor, mint mikroreaktor főleg a gyógyszer és biokémiai kutatások során használható fel. A heterogén folyadék-folyadék és folyadék-gáz fázisu reakcióknak laboratóriumi folyamatos kivitelezése a szalag-, és keverhető töltetü oszlopreaktorral kivitelezhető az eddig elvégzett kisérletek tapasztalatai alapján. A forgókefés filmreaktor nagy teljesitménye folytán főleg nagy laboratóriumi mennyiségek előállitására szolgál.

A filmreaktorok széleskörü felhasználási lehetőségének és a heterogén fázisu müveletek nagy számának megfelelően a disszertációmban csak igen szük keresztmetszetét sikerült bemutatni ennek a gazdag tématerületnek.

A kisérleti munkám utolsó pontjában röviden ismertettem a fonálkromatográfiás elválasztási kisérleteket. Ennek során különböző anyagi minőségü hordozó mentes és szilikagél hordozót tartalmazó szálakon szubsztituált azo-benzolok és nitro-klór-benzol izomerek elválasztását végeztem el. A módszerrel az izomereket tökéletesebben sikerül szétválasztani, mint vékonyrétegkromatográfiás uton. A fonálkromatográfiás elválasztás legnagyobb előnye a kis anyagmennyiségek meghatározásán tul, a felhasználható fonalak változatos anyagi minőségében rejlik.

A filmreaktorokkal végzett kisérletek és a fonálkromatográfiás elválasztások során nyert eredmények alkalmasak arra, hogy a későbbiekben hasonló jellegü folyamatokat, illetve elválasztásokat ezek alapján könnyen megoldjunk.

I r o d a l o m

[1] SZOLCSÁNYI P.: Vegyipari müveletek energetikai analizise. Müszaki Könyvkiadó, Bp., 1972. 296-327. p.

[2] UJHIDY A. - BABOS B.: Filmreaktorok, filmbepárlók. Müszaki Könyvkiadó, Bp., 1967. 28. p.

[3] MÉSZÁROS, L. - SIROKMÁN, F. - GILDE, S. A.: Acta Phys. et Chem. Szeged, Supplementum /megjelenés alatt/.

[4] MÉSZÁROS I.: Kisérletek fonálreaktoron és fonalkromatográfon. Doktori értekezés, Szeged, 1968.

[5] MÉSZÁROS, L. - GILDE, S. A.: Fette Seifen, Anstrichmittel 71, 559 /1969/.

[6] MÉSZÁROS, L. - MÉSZÁROS, I.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 70, 940 /1968/.

[7] MÉSZÁROS L.: Kémiai reaktorok. Hung. P. 150.551 /1961. február 3./

[8] MÉSZÁROS, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 16, 35 /1970/.

[9] MÉSZÁROS L.: Eljárás és berendezés heterogén fázisu szerves kémiai reakciók végrehajtására. Hung. P. 153.189 /1963. április 9./

[10] BÁN M. - MÉSZÁROS L. - MINDSZENTY L. - LACZKÓ I. - KOCSIS S.J.: Eljárás foszfor-, foszfon-, illetve tiofoszforsavészterek előállitására. Szabadalmi bejelentés 2251 /BA-204/ /16/ 1968. márc. 8.

[11] PERRY, J.H.: Vegyészmérnökök kézikönyve. Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1969.

[12] FEJES P.: Vegyipari müveletek és eljárások fizikai-kémiai alapjai. /Kézirat./ Szeged, 1972.

[13] MÉSZÁROS, L.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 72, 870 /1970/.

[14] MÉSZÁROS, L. - GILDE, S.A.: Des réacteurs á colonne remplis de sable. Előadás. XXXVII. Congres International de Chimie Industrielle, Madrid, 4-12 novembre 1967.

[15] UJHIDY A. loc. cit. [2] 132-134. p.

[16] KRAUSSOLD, H.: Chem. Ing. Tech. 33, 818 /1961/.

[17] MÉSZÁROS, L. - SZABÓ, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 19, Supplementum /megjelenés alatt/

[18] MÉSZÁROS L.: Eljárás és berendezés folyadékfilmben lejátszódó kémiai reakciók intenzifikálására. Hung. P. 157.754 /1968. IX. 9./

[19] MÉSZÁROS L. - GREGA J. - LAKÓ L. - MARKO L. - SALAMON Z. - SZATMÁRI I. - TASI L.: Transzportfolyamatok intenzifikálására szolgáló agitátorok és alkalmazásuk heterogén kémiai reakciók folyamatos kivitelezésére. EA-116. Magyar szabadalmi bejelentés /1972. nov. 29./

[20] UJHIDY A. loc. cit. [2] 112-117. p.

[21] RÓZSA L. - MÉSZÁROS L. - MOGYORÓDI F.: Eljárás és berendezés dialkilkarbonátok előállitására. Magyar szabadalmi bejelentés /1970. márc. 28./

[22] RÓZSA L. - MÉSZÁROS L. - MOGYORÓDI F.: Eljárás és berendezés klórhangyasav észterek előállitására. Magyar szabadalmi bejelentés /1970. márc. 28./

[23] HALMOS M. - MÉSZÁROS L. - LATZKÓ A. - SZABÓ J. - SZÁNTÓ F. - VÁRKONYI B. - BORS GY. - GREGA J. - KISS J-né - LAKÓ L. - SALAMON Z. - SZILÁGYI GY. - SZITA I. - TÓTH A. - TASI L.: Eljárás és berendezés organofil anyagféleségek, főként bentonitok folyamatos előállitására. EA-109, Magyar Szabadalmi bejelentés /1972. jun. 15./

[24] KATONA S. - RÁCZ GY.: Pont- és vonalszerü agitátorák működési elve és hasznositásuk fizika és kémia müveletekben. Diplomamunka. Szeged, 1972. 94. p.

[25] BIEBER, H. - SCHURING, F.: Ind. Eng. Chem. 49, 832 /1957/.

[26] GERECS Á.: Bevezetés a kémiai technológiába. Tankönyvkiadó, Budapest, 1968. 284. p.

[27] OTHMER, D.F. - JAKOBS, J.J. - LEVY, J.F.: Ind. Eng. Chem. 34, 280 /1942/.

[28] GERECS Á.: Bevezetés a kémiai technológiába. Tankönyvkiadó, Budapest, 1968. 285. p.

[29] FODOR G.: Szerves Kémia, I. Tankönyvkiadó, Budapest, 1960. 312. p.

[30] Organikum. Tankönyvkiadó, Budapest, 1967. 269. p.

[31] SZABÓ M. - MÉSZÁROS, L. - BAUMANN, Z.: Acta Phys. et Chem. Szeged 20 /1974/ /megjelenés alatt/

[32] HOLLY S. - SOHÁR P.: Infravörös spektroszkópia. Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.

[33] HOLLEMAN, A.F. - B.R.DE BRUYN, Rec. Trav. Chim.: 19, 189 /1900/.

[34] PAUL, M.A.: Am. Soc. 80, 5332 /1958/

[35] U.S.P. 3076037 /1960/ Monsanto Chem. Co., Erf.: R.I.LEIB: c. 1964, 37-2437.

[36] U.S.P. 3077502 /1960/, Monsanto Chem. Co., Erf.: R.I. LEIB: c. 1964, 37-2438

[37] U.S.P. 3140319 /1963/, Universal Oil Products Co., Erf.: A.K. SPARKS; C. 1965, 52-2847

[38] U.S.P. 3180900 /1963/, 3253045 /1964/, Universal Oil Products Co., Erf.: A.K. SPARKS; C.A. 63, 1734^{e} /1965/

[39] UJHIDY A. loc. cit. [2] 135. p.

[40] DAHMEN, E.A.M.: Chem. Weekblad 38, 275 /1941/

[41] BOGNÁR R.: Szerves kémiai praktikum. Tankönyvkiadó, Budapest, 1952. 119. p.

[42] BOGNÁR R.: loc. cit. /41/ 124. p.

[43] SOHÁR, I. - MÉSZÁROS, L.: Increasing of dimensions of curtain reactors by means of increasing their height. Előadás. V.th International Congress of Surface Activity. Section A: Quimica de los Agentes Tensio-Activos. Barcelone, 9th-13th Sept., 1968. A/III/232/, 7 p.; Compte rendu,1969.

[44] SZABÓ, M. - MÉSZÁROS, L. - URBANICS, ZS.: Acta Phys. et Chem. Szeged 20 /1974/ /megjelenés alatt/

[45] BRENNECKE, H.M. - KOBE, K.A.: Ind. Eng. Chem: 48, 1298 /1956/.

[46] INGOLD, C.K. - LAPWORTH, A. - ROTHSTEIN, E. - WARD, D.: J. Chem. Soc. 1931, 1959.

[47] BECHER, P.: Emulziók. Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965. 301. p.

[48] FEJES G.: Ipari keverőberendezések. Müszaki Könyvkiadó, Bp, 1970. 68. p.

[49] KEIL, B.: A szerves kémia laboratóriumi módszerei. Müszaki Könyvkiadó, Bp. 1966. 63. p.

[50] Szerves /kémiai/ laboratóriumi gyakorlatok, IV. Az ipari technikumok számára. Müszaki Könyvkiadó, Bp. 1958. 70. p.

[51] ERDEY L.: Bevezetés a kémiai analizisbe, II. Tankönyvkiadó, Bp, 1966. 214. p.

[52] BRENNER, M. - NIEDER WIESSER A., PATAKI G., FAHMY, A.R.: Experientia 18, 101 /1962/

[53] De LIGNY C.L., REMIJNSE A.G.: J. Chromatography 33, 242 /1968/

[54] STEWART, G.H.: Separation techniche in chemistry and biochemistry. Decker, New York, 1967.

[55] STAHL, E.: Thin-Layer Chromatography. Berlin, 1969. 127. o.

[56] BARROLIER, J.: Naturwissenschaften 48, 404 /1961/.

[57] MÉSZÁROS, L.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 70, 486 /1968/

[58] MÉSZÁROS, L. - MÉSZÁROS, I.: Fadenreaktor-Fadenchromatograph. Előadás. III.Ogolnopolska Konferencja Analiticzna.

10-14. wrzesnia 1968, Warszawa. Streszczenia Komunikatów d/10.

[59] EDSTRÖM, E.: Nature 32, 809 /1951/.

[60] MAHON, J. - BENEDETTI-PICHLER, A.A.: Mikrochim. Acta 1960, 831.

[61] MÉSZÁROS, L.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 72, 549 /1970/.

[62] TIKHONOV, G.S. - TIKHOMIROV, I.A.: Z. Anal. Chem. 24, 1258 /1969/.

[63] LENK, P. - GRUBER, H.: Mikrochimica Acta 1972, 646.

[64] SZÁSZ GY.: Papirkromatográfia és vékonyrétegkromatográfia. Medicina Könyvkiadó, Bp. 1964. 138-139. p.

[65] SZÁSZ GY.: loc. cit. /64/ 150. p.

[66] HAIS, I.M. - MACEK, K.: A papirkromatográfia kézikönyve. Akadémiai Kiadó, Bp. 1961. 423. p.

Ezuton szeretnék köszönetet mondani Dr Fejes Pál tanszékvezető professzor urnak, hogy az általa vezetett Tanszéken lehetővé tette disszertációm elkészitését, valamint köszönöm a dolgozat gondos átnézését és értékes segitségét.

Köszönettel tartozom Dr Mészáros Lajos adjunktusnak, a kémiai tudományok kandidátusának a téma kiválasztásáért és értékes segitségéért, amellyel munkámat támogatta.

Szeretném továbbá megköszönni Dr Weisz Imréné /Dr Vince Irén/, Dr Halmos Miklós, Dr Sirokmán Ferenc, Dr Sipos György és Dr Varga Károly docenseknek, Dr Schneider Gyula tudományos főmunkatársnak, Dr Szabó József és Dr Schőbel Györgyné adjunktusoknak és Dr Novák Mihályné tanársegédnek a dolgozat gondos átnézését és értékes segitségüket.

Köszönettel tartozom azoknak a diplomamunkásainknak, akik az egyes témák kisérleti munkájánál segitségemre voltak.

Köszönöm a technikai segitséget Fekete Rozália és Ambrus Erzsébet laboránsoknak, Dobó Ferenc technikusnak továbbá a rajzok elkészitését Simkó Mariannának.

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED