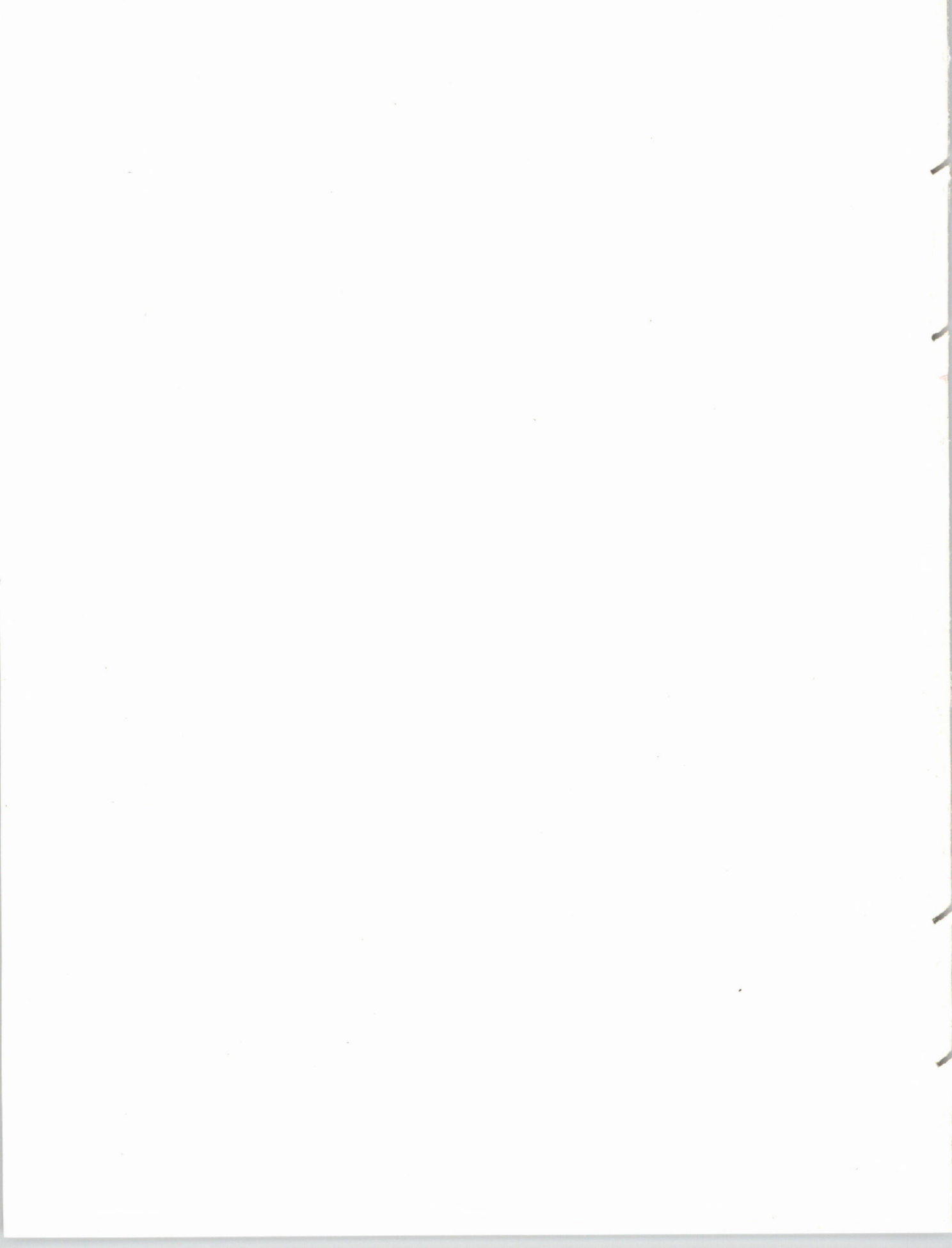


REVISTA
PORTUGUESA
DE
QUÍMICA



RPTQAT 16(2) 65-128 (1974)



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva.
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
JORGE C. G. CALADO
RENATO DA SILVA LEAL
J. SIMÕES REDINHA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
CÉSAR A. N. VIANA

Subsidiada pelas seguintes empresas

PETROGAL
ELECTRICIDADE DE PORTUGAL
SAPEC
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
SODA PÓVOA
SIDERURGIA NACIONAL
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração
Gravuras, composição e impressão
Capa e arranjo gráfico

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
Gráfica Brás Monteiro, Lda. — Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00

NOTA

A exemplo do que se passou com o número anterior da Revista Portuguesa de Química, também este se publica com grande atraso em relação à data da sua impressão.

Os terceiro e quarto números deste volume 16 encontram-se já totalmente compostos, devendo a sua publicação ter lugar em prazo curto.

Encontra-se, também, já parcialmente composto o volume 17 onde deverão ser publicados os restantes artigos apresentados à reunião da CHEMPOR '75 que teve lugar em Lisboa, nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian, em Setembro de 1975.

NOTE

As happened with the previous issue of the Revista Portuguesa de Química this is also published much later than its printed date.

The third and fourth issues of the same volume 16 are already totally compiled and will be published shortly.

Volume 17 is already partly compiled and will include all papers presented to the meeting of CHEMPOR '75 that took place in Lisbon in Calouste Gulbenkian Foundation Center in September 1975.

índice

A. A. S. C. MACHADO	65 COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO. VII — VALIDADE DO CÁLCULO DE PH POR MEIO DE EQUAÇÕES DE SEGUNDO GRAU: ANÁLISE DE ALGUNS CASOS E SUGESTÕES DE UM MÉTODO GERAL DE CÁLCULO
H. M. ANDRADE MARTINS B. EDMÉE MARQUES M. R. SALES GRADE F. A. PINHEIRO LADEIRO	72 EQUILÍBRIOS EM SISTEMAS HETEROGÊNEOS. EXTRACÇÃO DO ^{137}Cs PELO TETRAFENILBORATO DE SÓDIO EM ACETATO DE ISOAMILO
JOAQUIM FRANCO ALMEIDA BRANCA EDMÉE MARQUES MARIA REGINA S. SALES GRADE	76 ESTABILIZAÇÃO DO ÁCIDO BETA-SILICOMOLÍBDICO PELO ÁLCOOL BUTÍLICO TERCIÁRIO. APLICAÇÃO AO DOSEAMENTO DO SILÍCIO
J. W. CARTER P. G. NEWICK	80 MASS TRANSPORT IN ULTRAFILTRATION FLOW SYSTEMS
J. W. CARTER H. HUSAIN D. J. BARRETT	90 THE ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE BY DEEP BEDS OF MOLECULAR SIEVE ADSORBENTS
C. MCGREAVY A. NOVAIS	94 SCALE-UP PROBLEMS IN DESIGN OF MIXED-ACID NITRATION PLANTS
D. H. ALLEN	105 PREDESIGN CAPITAL COST ESTIMATING BY ANALOGY
A. HERCULANO DE CARVALHO	115 <i>Perspectiva</i> PRODUÇÃO DE GÁS DE CIDADE
	<i>Noticiário e Informações</i>
	124 REUNIÕES INTERNACIONAIS
	127 PUBLICAÇÕES





COMPUTAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO EM SOLUÇÃO

VII — Validade do cálculo de pH por meio de equações de segundo grau: análise de mais alguns casos e sugestão de um método geral de cálculo

Analisou-se numericamente a validade do método de cálculo do pH que consiste em resolver uma das equações do segundo grau, obtidas por simplificação da eliminante completa, de modo a conservar apenas três termos consecutivos do polinómio, para os seguintes casos: mistura de ácido e de base não conjugados monoprotónicos, em proporções estequiométricas; partículas anfiprotónicas; mistura de ácido muito forte e ácido não muito forte; mistura de dois ácidos não muito fortes; mistura de duas bases. Com base nos resultados obtidos neste artigo e no anterior [1] propõe-se um processo geral de cálculo de pH baseado na resolução de equações do segundo grau.

1 — INTRODUÇÃO

No artigo anterior desta série [1] analisou-se a possibilidade de cálculo do pH de soluções de certos tipos por meio de uma equação apropriada do segundo grau, obtida da eliminante completa por aproveitamento de uma sequência de três termos consecutivos, variáveis de caso para caso, tendo-se verificado que o método tem emprego bastante geral. Em consequência, pareceu valer a pena ampliar o estudo para os restantes casos vulgares encontrados na prática; neste artigo apresentam-se os resultados obtidos.

O método de cálculo foi discutido em pormenor no artigo anterior [1]; usa-se, também, a mesma nomenclatura [2].

2 — PARTE EXPERIMENTAL. CÁLCULOS

Estes foram realizados em computadores CDC 6400 e CDC 6600 e CNR 4100 pelo processo descrito anteriormente [1, 3].

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

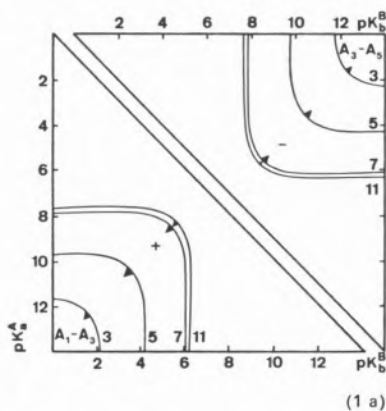
Os resultados são apresentados na forma de diagramas de validade de cada uma das possíveis equações do segundo grau (figs. 1 a 4).

3.1 — SOLUÇÕES DE MISTURA DE ÁCIDO E BASE NÃO CONJUGADOS, MONOPROTÓNICOS, EM PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS

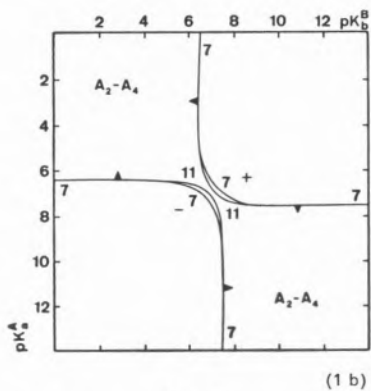
Neste caso, a eliminante [4] é do quarto grau, pelo que há a considerar três equações do segundo grau. No caso da equação A_2-A_4 não pode haver raízes imaginárias e a raiz menor, sempre positiva, é a única com significado físico. Se for $K_a^A < K_b^B$ a raiz maior da equação A_1-A_3 é sempre positiva (e a menor sempre negativa); no caso contrário, ambas as raízes são negativas ou imaginárias, pelo que não têm significado físico. Com a equação A_3-A_5 a situação é precisamente a oposta: no caso de ser $K_a^A < K_b^B$ as raízes são ambas imaginárias ou negativas; se for $K_a^A > K_b^B$ a raiz maior tem

sempre significado físico, o que nunca sucede com a menor.

Para concentrações superiores a 10^{-7} a equação A_2-A_4 (fig. 1b) permite sempre calcular o pH com erro aceitável; para soluções mais diluídas a validade desta equação é muito mais restrita, mas a zona de validade não diminui praticamente com a diluição. As zonas de validade das equações A_1-A_3 e A_3-A_5 (fig. 1a), pelo contrário, são muito restritas para soluções muito concentradas, aumentando progressivamente quando a concentração decresce até 10^{-7} , mas apenas marginalmente quando a concentração decresce abaixo deste valor. Para concentrações inferiores a 10^{-7} uma destas equações é válida numa grande parte das zonas



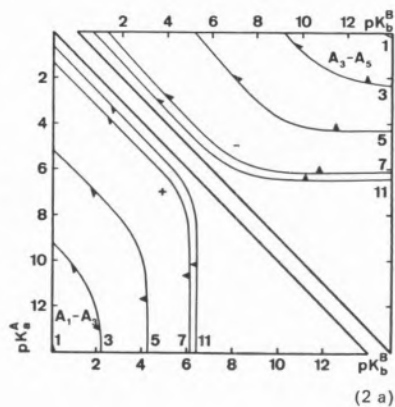
(1 a)



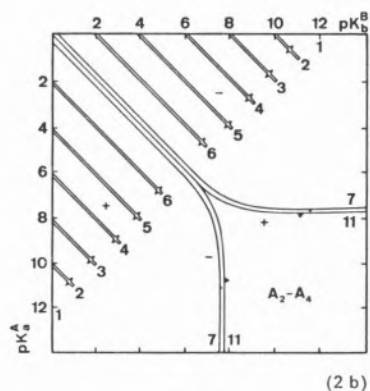
(1 b)

Fig. 1

Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de soluções de mistura de ácido e base não conjugados, monopróticos, em proporções estequiométricas; as linhas limites são os lugares geométricos dos pontos de erro $\pm 0,05$ unidades de pH, conforme o sinal indicado, e as equações podem ser usadas nas zonas indicadas pelas setas: a) A_1-A_3 e A_3-A_5 ; b) A_2-A_4 . A concentração de ácido (ou de base) é usada como parâmetro variável, indicando-se na figura os valores de «pConcentração». Para pConcentração < 7 a equação A_2-A_4 é sempre válida, pelo que não surge qualquer linha em (b)



(2 a)



(2 b)

Fig. 2

Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de soluções de partículas anfipróticas: a) A_1-A_3 e A_3-A_5 ; b) A_2-A_4 . Junto de cada curva indica-se o valor de «pConcentração» usado como parâmetro

onde a equação A_2-A_4 não o é, pelo que este método de cálculo é superior ao uso de fórmulas [4] e o número de casos em que é preciso resolver a eliminante completa é limitado.

É de notar a simetria dos diagramas de validade quer de A_1-A_3 quer de A_3-A_5 (e, também, a de A_2-A_4) relativamente à diagonal $pK_a^A + pK_b^B = 14 - pK_a^A$; e a simetria (mais precisamente, anti-simetria) mútua dos dois diagramas de validade (bem como a de A_2-A_4) relativamente a $pK_a^A = pK_b^B$. Este comportamento é facilmente explicável pela simetria dos equilíbrios químicos em jogo (ver equações 4 e 5 da ref. 4).

3.2 — SOLUÇÕES DE PARTÍCULAS ANFIPRÓTICAS

Em consequência de os equilíbrios químicos serem, neste caso, semelhantes aos do anterior, a eliminante é, também, do quarto grau [4] e a discussão

quanto a existência de raiz com significado físico conduz aos mesmos resultados.

Para concentrações superiores a 10^{-7} M a equação A_2-A_4 (fig. 2b) permite sempre calcular o pH com erro aceitável; na prática, pode-se ignorar as zonas em que o erro no pH é superior a $\pm 0,05$, quer porque são muito limitadas quer porque o erro só ligeiramente excede estes limites. No entanto, para concentrações inferiores a cerca de 10^{-7} M a zona de validade desta equação é muito limitada e quase independente da concentração. As zonas em que a equação A_2-A_4 não pode ser usada são, nestes casos, quase completamente cobertas pelas equações A_1-A_3 e A_3-A_5 (fig. 2a). A amplitude das zonas de validade destas aumenta com a diluição, primeiro apreciavelmente (até 10^{-7} M) e depois muito ligeiramente. Os diagramas de validade destas duas equações são mutuamente simétricos (mais rigorosamente, anti-simétricos) relativamente à diagonal $pK_a^A = pK_b^B$, bem como o próprio diagrama de validade da equação A_2-A_4 , como é de esperar se se atender à simetria da eliminante (ver [4] e o raciocínio na parte 4.4 da ref. 1).

3.3 — SOLUÇÕES DE MISTURA DE ÁCIDO MUITO FORTE E ÁCIDO NÃO MUITO FORTE

A eliminante é do terceiro grau [5], havendo apenas duas equações do segundo grau a considerar. Na equação A_1-A_3 , só a raiz maior, sempre positiva, tem significado físico. A equação A_2-A_4 reduz-se a uma equação do primeiro grau se $a_1 = {}^2K_a$ ($A_2 = 0$); se for ${}^2K_a < a_1$ as raízes da equação são ambas negativas (ou imaginárias); no caso de se verificar a desigualdade oposta, $a_1 > {}^2K_a$, a raiz admite uma equação com significado físico, a maior.

Para concentrações de ácido forte superiores a 10^{-7} M a equação A_1-A_3 (fig. 3a) permite sempre, nos casos encontrados na prática, calcular o pH com erro aceitável; para concentrações menores de ácido forte há uma zona de valores dos parâmetros do ácido fraco onde a equação não é válida, mas, na maior parte da mesma, pode-se usar a equação A_2-A_4 (fig. 3b). A validade desta última equação é, em geral, muito mais restrita que a da primeira.

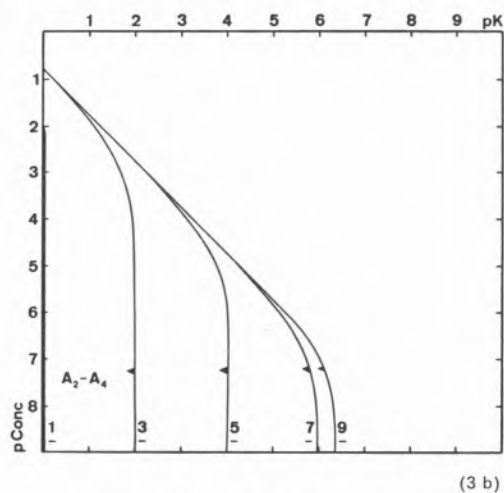
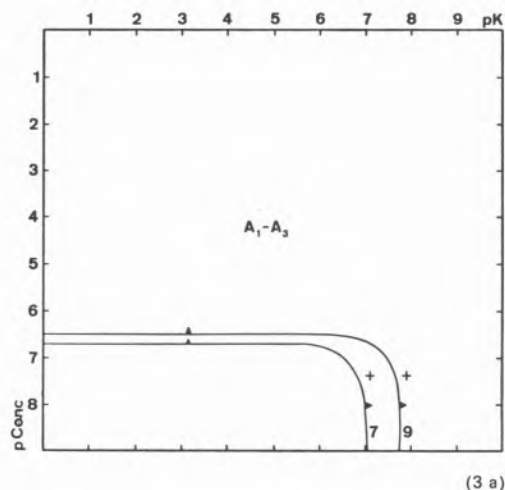
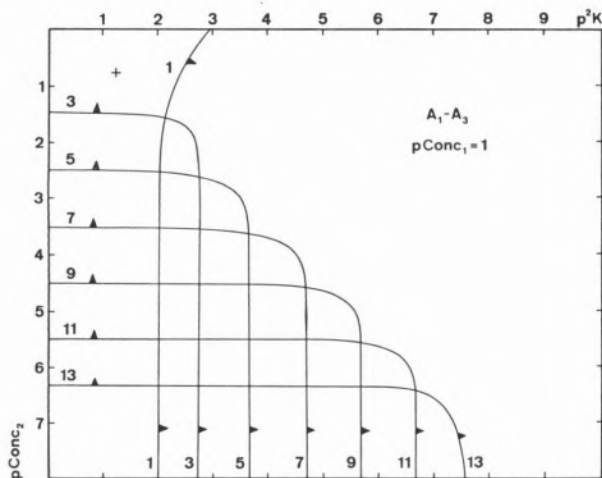


Fig. 3

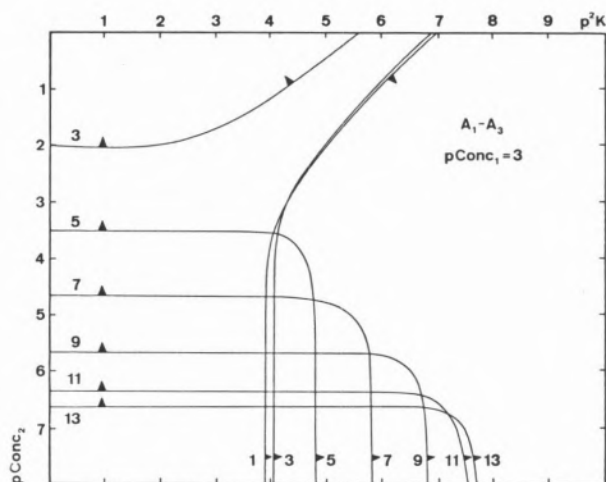
Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de soluções mistura de ácido muito forte e ácido não muito forte: a) A_1-A_3 ; b) A_2-A_4 . Usa-se como parâmetro a concentração do ácido muito forte, indicando-se na figura o respectivo «p-Concentração». Para pConcentração < 7 a equação A_1-A_3 é sempre válida, pelo que não surge qualquer linha em (a)

34. — SOLUÇÕES DE MISTURA DE DOIS ÁCIDOS NÃO MUITO FORTES

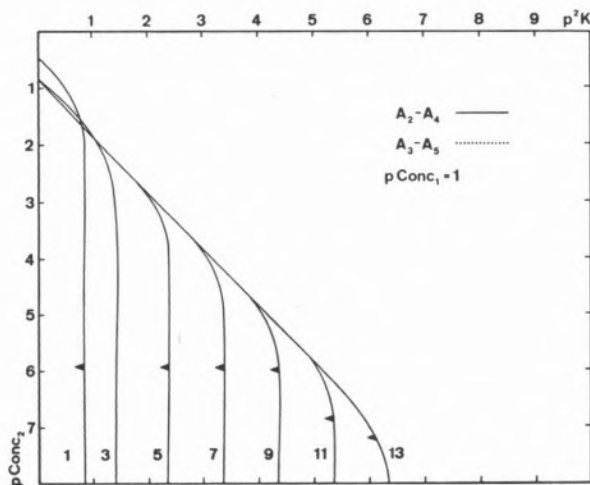
A eliminante é do quarto grau [5] e o sistema é definido por quatro parâmetros independentes, duas concentrações e duas constantes de protólise. Para apresentar os resultados em diagramas bidimensionais [6] fixou-se a concentração de um ácido e usou-se o respectivo pK_a como parâmetro; como coordenadas usou-se a concentração e a constante



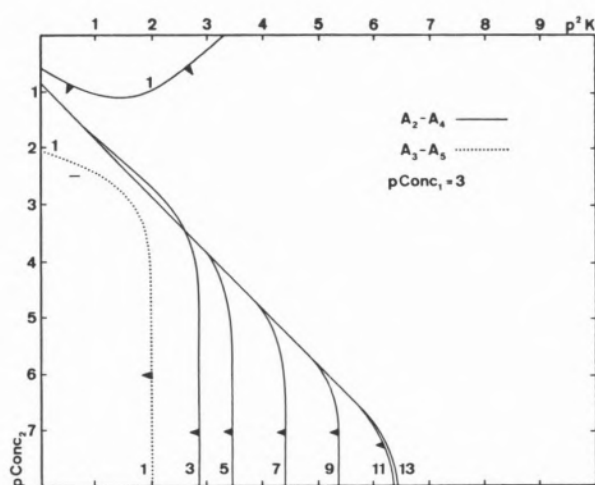
(4 aA)



(4 aB)



(4 bA)



(4 bB)

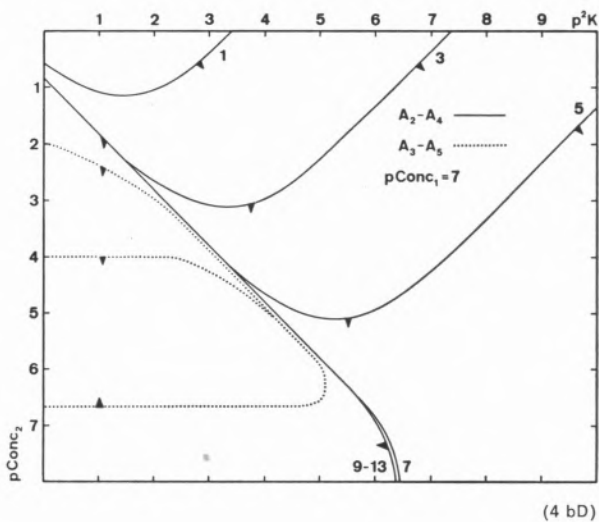
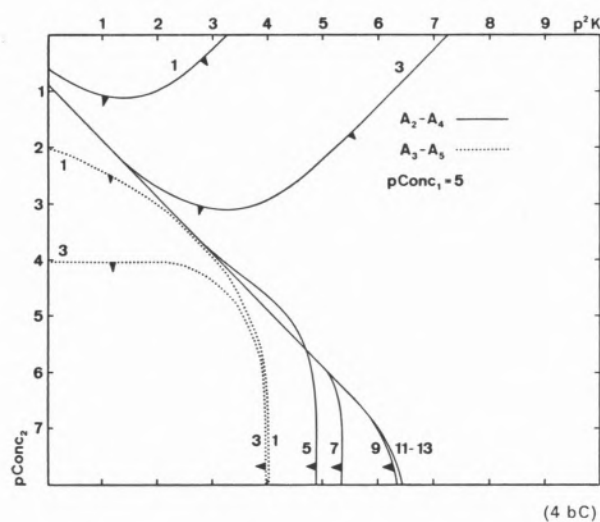
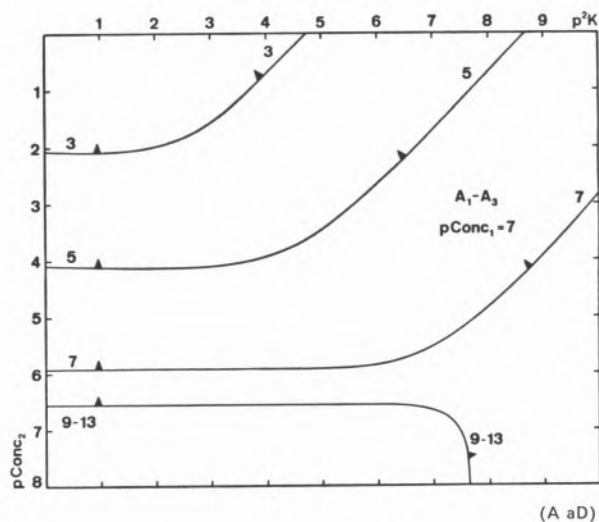
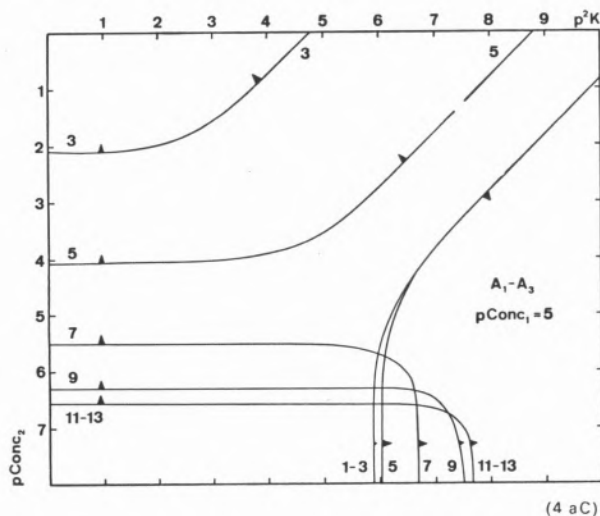
Fig. 4 (vd. também pág. seguinte)

Validade de equações de segundo grau no cálculo do pH de soluções mistura de dois ácidos não muito fortes: a) A_1-A_3 ; b) A_2-A_4 — A_3-A_5 Em cada figura fixou-se a concentração de um dos ácidos (o ácido 1), que tem os valores

(A) 10^{-1} (B) 10^{-3} (C) 10^{-5} (D) 10^{-7} , usando-se o respectivo pK_a como parâmetro. Usam-se como coordenadas o «pConcentração» e o pK_a do outro ácido. Quando $pConc_1 = 1$ a equação A_3-A_5 nunca pode ser usada, pelo que nada surge na respectiva figura

de acidez do outro ácido, na forma «p» (fig. 4). As figuras mostram que, para a maioria dos valores dos parâmetros encontrados na prática, uma das equações A_1-A_3 ou A_2-A_4 permite calcular o pH com erro aceitável; para certos valores dos parâmetros, numa fracção da zona onde a equação A_1-A_3 não é válida, ambas as raízes desta equação são negativas, pelo que não se obtém qualquer resultado com significado físico. Quanto à equação A_3-A_5 , verifica-se que, para uma grande maioria

de conjuntos dos valores dos parâmetros, a raiz maior é negativa e não tem significado físico (isto sucede nomeadamente quando $pConc_1 = 1$, independentemente dos valores dos outros parâmetros), pelo que a utilidade desta equação é muito restrita. Note-se, ainda, que a zona de valores dos parâmetros em que se tem de recorrer à eliminante completa, por nenhuma das três equações do segundo grau dar uma solução aceitável, é maior do que em qualquer um dos casos anteriores.



3.5 — SOLUÇÕES DE MISTURA DE DUAS BASES

Os resultados anteriores (secções 3.3 e 3.4) são aplicáveis, respectivamente, aos casos de misturas de duas bases, uma muito forte e outra não muito forte e de misturas de duas bases não muito fortes, para o cálculo de $|\text{OH}^-|$ a partir da eliminante em $|\text{OH}^-|$; os coeficientes desta são obtidos pelas expressões usadas no caso correspondente de ácidos quando se usam constantes de basicidade e concentrações de base em vez de constantes de acidez e concentrações de ácido, respectivamente. Pode-se calcular $|\text{H}_3\text{O}^+|$ directamente mediante uma transformação adequada das equações [1].

4 — DISCUSSÃO FINAL SOBRE O RECURSO A EQUAÇÕES DO SEGUNDO GRAU PARA CÁLCULO DO pH

Os resultados agora apresentados, tal como os anteriores [1], confirmam a validade do recurso a aproximações do segundo grau da eliminante completa, constituídas por três termos consecutivos desta, para o cálculo do pH, conforme proposto por RICCI [7]. Globalmente os resultados provam que a generalidade do método é quase absoluta e, por isso, raramente será necessário recorrer a equações do terceiro grau (ou de grau superior) para calcular $|\text{H}_3\text{O}^+|$ com o rigor que é exigido pela prática. Os resultados mostram ainda que as

excepções serão mais frequentes nos casos em que a eliminante é do quarto grau do que nos casos em que ela é do terceiro grau; é de prever, aliás, que elas serão tanto mais frequentes quanto maior for o grau da eliminante, pois tanto mais complexo será o sistema (conterá mais partículas e, portanto, o número de constantes de protólise e de concentrações será maior).

Os resultados anteriores justificam o facto, observado na prática [8], de que, quando se calcula $|\text{H}_3\text{O}^+|$ por resolução numérica da eliminante completa na forma canónica, se acaba por obter frequentemente, após simplificação, uma equação do segundo grau; e conduzem a um processo prático de cálculo do pH, que se esquematiza do modo seguinte:

1) Começa-se por obter a eliminante apropriada, na sua forma canónica, e calcular os respectivos coeficientes; neste cálculo podem-se desprezar, em cada coeficiente, as parcelas que são suficientemente pequenas (inferiores a cerca de 1 % da maior).

2) Atendendo à natureza e concentrações das partículas existentes em solução postula-se uma primeira aproximação do valor do pH (e de $|\text{H}_3\text{O}^+|$), e substitui-se na eliminante, determinando-se os valores dos sucessivos termos.

3) O cálculo anterior mostra que, em geral, só três termos têm a mesma ordem de grandeza, sendo os outros desprezáveis; constitui-se com os primeiros uma equação do segundo grau, e resolve-se esta equação, que dá $|\text{H}_3\text{O}^+|$ (e o pH). Se o valor obtido diferir bastante (mais do que cerca de uma unidade no pH) da primeira aproximação, postulada em 2), convirá substituí-lo na eliminante completa e verificar se a equação do segundo grau seleccionada é, de facto, uma aproximação razoável (e, caso não seja, se há outra melhor, com que se retoma o cálculo).

Este processo de cálculo é exemplificado em apêndice. Note-se que pode não ser possível simplificar a eliminante de modo a obter uma aproximação do segundo grau e, nestes casos, tem que se resolver a eliminante completa (ou, pelo menos, uma aproximação do terceiro grau), para o que se pode recorrer ao programa previamente descrito [3].

Alternativamente, pode ocorrer uma outra situação excepcional, em que só dois termos da eliminante são importantes, caso em que esta é aproximada por uma equação do primeiro grau; neste caso o processo é equivalente àquele em que se usa uma fórmula baseada numa aproximação linear [5] e a verificação da simplificação (operação 2 acima) é, afinal, equivalente à verificação das condições de validade da fórmula.

Recorde-se, finalmente, que do uso de constantes de acidez termodinâmicas, em vez de constantes estequiométricas, podem resultar erros apreciáveis [3].

APÊNDICE

Exemplo 1: Solução aquosa $1,0 \times 10^{-6}$ M em HCl e $1,0 \times 10^{-2}$ M em NH_4Cl , $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,24$.

Trata-se de uma mistura de ácido muito forte (HCl) com ácido não muito forte (NH_4^+), para a qual a eliminante é [5]

$$|\text{H}_3\text{O}^+|^3 - [a_1 - K_a] |\text{H}_3\text{O}^+|^2 - [K_{ag} + (a_1 + a_2) K_a] |\text{H}_3\text{O}^+| - K_{ag} K_a = 0$$

em que a concentração a_1 se refere ao ácido muito forte e a concentração a_2 e K_a ao ácido não muito forte. Para os valores dados dos parâmetros a eliminante toma a forma (já que se podem desprezar certas parcelas de alguns coeficientes)

$$|\text{H}_3\text{O}^+|^3 - 10^{-6,00} |\text{H}_3\text{O}^+|^2 - 10^{-11,24} |\text{H}_3\text{O}^+| - 10^{-23,24} = 0$$

Como a solução é ácida, $|\text{H}_3\text{O}^+| > 10^{-7,00}$, e o termo independente será desprezável quando comparado com os outros, pelo que a eliminante é bem aproximada pela equação do 2.º grau

$$|\text{H}_3\text{O}^+|^2 - 10^{-6,00} |\text{H}_3\text{O}^+| - 10^{-11,24} = 0$$

Esta equação admite como única raiz positiva $|\text{H}_3\text{O}^+| = 10^{-5,52}$ pelo que $\text{pH} = 5,52$.

Exemplo 2: Solução aquosa $1,0 \times 10^{-4}$ M em H_2S , $\text{pK}_{a1} = 6,99$ e $\text{pK}_{a2} = 12,89$.

Tem-se uma solução de um ácido diprótico cuja eliminante é [3]

$$\begin{aligned} & |H_3O^+|^4 + K_{a1} |H_3O^+|^3 + \\ & + [(K_{a1} K_{a2} - a K_{a1} - K_{ag})] |H_3O^+|^2 - \\ & - K_{a1} [2 a K_{a2} + K_{ag}] |H_3O^+| - K_{a1} K_{a2} K_{ag} = 0 \end{aligned}$$

Para os valores dados dos parâmetros, após desprezar parcelas suficientemente pequenas dos coeficientes, esta toma a forma

$$\begin{aligned} & |H_3O^+|^4 + 10^{-6.99} |H_3O^+|^3 - \\ & - 10^{-10.99} |H_3O^+|^2 - 10^{-20.99} |H_3O^+| - \\ & - 10^{-33.88} = 0 \end{aligned}$$

A solução será fracamente ácida; supondo, como primeira aproximação, que o respectivo pH é de cerca de 5 os dois últimos termos da eliminante serão desprezáveis e esta será aproximada por

$$|H_3O^+|^2 + 10^{-6.99} |H_3O^+| - 10^{-10.99} = 0$$

que conduz a $|H_3O^+| = 10^{-5.20}$ e $pH = 5,20$.

AGRADECIMENTOS

Repetem-se os agradecimentos feitos no artigo anterior, Parte VI [1].

BIBLIOGRAFIA

- [1] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **15**, 133 (1973).
- [2] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 19 (1971).
- [3] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 14 (1971).
- [4] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 1 (1972).
- [5] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 7 (1972).
- [6] MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 236 (1971).
- [7] RICCI, J. C., «Hydrogen Ion Concentration (New Concepts in a Systematic Treatment)», Princeton University Press, Princeton, 1952, pp. 121-123, 128, 131.
- [8] CABRAL, J. O. e MACHADO, A. A. S. C., resultados a publicar.

Recebido 26. Nov. 1974.

Revisão recebida 27. Out. 1975.

ABSTRACT

It has been proved by computation that the higher degree equations for the calculation of $|H_3O^+|$ for stoichiometric mixtures of non-conjugate acid and base, for ampholytes and for mixtures of two acids can be approximated by quadratic equations which are obtained by keeping only three consecutive terms of the complete equation. A general procedure for pH calculation based in quadratic equations has been proposed.

H. M. ANDRADE MARTINS (1)

B. EDMÉE MARQUES (1)

M. R. SALES GRADE (1)

F. A. PINHEIRO LADEIRO (2)

Centro de Estudos de Radioquímica (I. A. C.)
Faculdade de Ciências
Lisboa 2 — Portugal



EQUILÍBRIOS EM SISTEMAS HETEROGÉNEOS. EXTRACÇÃO DO ^{137}Cs PELO TETRAFENILBORATO DE SÓDIO EM ACETATO DE ISOAMILO

Determinámos as razões de distribuição e as percentagens de extracção do ^{137}Cs à temperatura de $25,0\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ em função do pH (1,9 a 7,0) da fase aquosa e a dois valores da força iónica (0,5 e 1,0), quando o radionuclídeo foi extraído por uma solução de tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo. No final fazem-se considerações teóricas.

1 — INTRODUÇÃO

O tetrafenilborato de sódio foi primeiramente utilizado como reagente precipitante do potássio, rubídio, céσιο [1 a 4], e mais tarde do ião amónio [3], por ser bastante solúvel em água e em certos solventes orgânicos.

FINSTON [5], FIX [6, 7] e IRWINE [7] foram os pioneiros na utilização do ião tetrafenilborato como extractante do céσιο a partir de soluções em que este elemento esteja em concentrações da ordem de grandeza de indicador radioactivo, como sucede nas águas naturais de rios [8], mares e oceanos [9] e, também, nos desperdícios de indústrias nucleares [10].

Foi divulgado que este anião actua de modo semelhante ao Rb^+ , AcK^+ e até ao Ra^{2+} [11], e que em certas fases orgânicas o aumento do raio dos citados catiões favorece a formação de pares de iões. No entanto, poucos autores se têm dedicado à determinação de parâmetros de equilíbrio nos processos extractivos do céσιο com o tetrafenilborato de sódio [6, 7, 10].

Em 1969 SEKINE e DYRSSEN [12] foram quem primeiro estudou a distribuição de alguns tetrafenilboratos e percloratos alcalinos, inicialmente em solução aquosa, entre esta fase e cada um dos seguintes solventes puros: nitrometano, nitroetano, nitrobenzeno, metil-isobutil-cetona e tributilfosfato. LEAF [13] retomou os estudos de FIX e IRWINE [7] mas substituiu o nitrobenzeno pelo acetato de isoamilo, dissolvente antes usado por FINSTON [5].

Ao contrário do que fizeram outros autores, LEAF [13] dissolveu o tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo, e obteve boas percentagens de extracção de céσιο, contido na fase aquosa a um valor de $\text{pH} = 7,0$.

Neste nosso trabalho aproveitámos a ideia de LEAF [13], ou seja a de dissolver o tetrafenilborato de sódio no acetato de isoamilo. Estudou-se a influência, que teria a variação do pH e da força iónica na fase aquosa, nas razões de distribuição e nos rendimentos de extracção do céσιο.

(1) Centro de Estudos de Radioquímica do Instituto de Alta Cultura, anexo à Faculdade de Ciências de Lisboa.

(2) Actualmente no Instituto Nacional de Investigação Industrial.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES UTILIZADOS

O céσιο-137 foi recebido do Radiochemical Center, Amersham, sob a forma de solução padrão de cloreto de céσιο; a partir dela preparámos outros padrões de radioactividade mais fraca.

O tetrafenilborato de sódio puro (Merk) foi dissolvido em acetato de isoamilo (Carlo Erba) na quantidade precisa para obtermos soluções 0,05M naquele sal. O acetato de isoamilo foi previamente purificado por destilação.

Usando adequadas soluções de ácido cítrico e de hidrogenofosfato di-sódico, de origem BDH, preparámos tampões segundo McILVAINE [14].

Mantiveram-se constantes as forças iónicas por adição de cloreto de sódio puro (Merck).

Em todos os ensaios utilizámos água bidestilada.

2.2 — MATERIAL E EQUIPAMENTO

Neste estudo usámos o isótopo radioactivo ^{137}Cs . A calibração das soluções deste radionuclídeo foi realizada por pesagem de gotas dos padrões, em balança Sartorius sensível a 0,1 mg; verificámos que o erro estatístico era de $\pm 0,2$ imp/min/mg.

Para avaliação das concentrações em ^{137}Cs utilizámos o radiação γ de energia 0,663 Mev emitido pelo seu descendente $^{137\text{m}}\text{Ba}$ de curto período, e em equilíbrio radioactivo com ele.

A instalação de que dispusemos para as medições de radioactividade consistiu num espectrómetro monocanal, Philips, que compreende um detector para radiação γ com cristal de iodeto de sódio (TI), Harshaw, de poço cilíndrico convenientemente protegido por uma blindagem de chumbo para «baixo fundo» e uma unidade automática de varrimento, com a qual se integrou o espectro da radiação emitida por cada amostra.

Determinou-se o factor geométrico do detector com 5 ml de cada solução padrão contida em pequenos tubos e colocados no citado poço.

Os valores de pH foram lidos em aparelho Radiometer, modelo digital PHM-52 utilizando eléctrodos, de vidro e de calomelanos com solução saturada de cloreto de potássio.

Na preparação de todas as soluções utilizámos material de vidro aferido a $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 — PROCEDIMENTO

Estabelecemos dois grupos de experiências independentes, pelo que respeita aos valores das forças iónicas que fixámos em 0,5 e 1,0 e nelas se fez variar o pH desde 1,9 até 7,0 com o auxílio do tampão já referido. Nos diversos ensaios de cada grupo obtivemos a constância da força iónica pela adição da solução de cloreto de sódio.

Adicionada uma quantidade conhecida de céσιο radioactivo a cada ensaio, agitámos em funil de decantação 15 ml da solução de cada pH com 15 ml da solução de tetrafenilborato de sódio 0,05M em acetato de isoamilo, previamente equilibrado com a solução aquosa inactiva. A agitação foi mantida durante cerca de 5 minutos à temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ e o conjunto deixado repousar para separação das fases.

Decorridos 30 minutos retirámos 5 ml da fase orgânica de cada ensaio para os tubos de vidro já referidos, que fomos colocando sucessivamente no poço detector a fim de avaliar a radiação γ emitida pelo $^{137\text{m}}\text{Ba}$ em equilíbrio radioactivo com o ^{137}Cs . Este equilíbrio atinge-se em cerca de vinte minutos; os trinta minutos já referidos são portanto suficientes para se poder efectuar a medição imediata da radioactividade. Conhecendo a actividade inicial da solução aquosa calculámos a razão de distribuição do céσιο entre as duas fases e ainda a percentagem extraída.

3 — RESULTADOS E CONCLUSÕES

A razão de distribuição D determinada em cada caso é definida pela expressão

$$D = \frac{(\text{Imp} \mid \text{min} \mid \text{ml}) \text{ solv}}{(\text{Imp} \mid \text{min} \mid \text{ml}) \text{ aq}} \quad (1)$$

Registámos nos quadros 1 e 2 as razões de distribuição, as percentagens de extracção e as concentrações de sódio (moles/l) na fase aquosa para cada força iónica I e para cada valor de pH.

Os resultados apresentados nos quadros 1 e 2 são médias dos valores obtidos em, pelo menos, quatro ensaios realizados nas mesmas condições.

Limitámo-nos à gama de valores de pH compreendidos entre os limites superior e inferior conseguidos com o tampão de McILVAINE [14], pois outros limites alterariam as condições do sistema.

Quadro 1

I = 0,5

pH	D	% ext.	[Na ⁺]
1,999	1,23	54,90	0,410
2,452	1,30	56,47	0,401
2,876	1,45	60,32	0,391
3,896	1,56	62,80	0,373
5,956	2,20	65,00	0,349
7,079	2,35	67,19	0,329

Quadro 2

I = 1,0

pH	D	% ext.	[Na ⁺]
2,077	1,34	57,31	0,898
2,503	1,45	59,21	0,879
3,879	1,78	63,96	0,861
4,623	1,87	65,11	0,848
5,720	2,16	68,42	0,842
6,710	2,49	71,36	0,817

Dentro destes limites os logaritmos de D variam linearmente com os valores de pH. No gráfico estão representadas as rectas, determinadas pelo método dos mínimos quadrados, para as forças iónicas 0,5 e 1,0.

As correlações calculadas para cada um dos grupos de valores, 0,5 e 1,0, são respectivamente 0,98 e 0,99 (fig. 1).

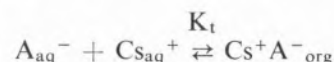
Da observação do gráfico concluímos que o aumento de pH da solução aquosa favorece o rendimento da extracção do céσιο, resultado este que de um modo geral é comparável àquele a que chegaram SEKINE e DYRSSEN [12] utilizando o nitrobenzeno como dissolvente puro e o tetrafenilborato de sódio inicialmente na fase aquosa. Estes autores discutem a influência da concentração de sais de sódio existentes naquela fase como factor influente na extracção dos elementos alcalinos de maior número atómico e existentes em concentrações muito pequenas. No entanto, não procuram manter uma força iónica constante nas experiências que realizaram.

Igual omissão se verifica nos trabalhos de TESTEMALE e GIRAULT [10] que, embora utilizando, como nós, o acetato de isoamilo, apresentam percentagens de extracção que diferem apreciavelmente das que nós achámos.

As duas rectas que figuram no gráfico pouco diferem uma da outra; contudo, o desvio observado não deverá ser atribuído a erros experimentais. A sensibilidade do método de avaliação da concentração do ¹³⁷Cs e a correlação dos valores não deixam dúvidas quanto à influência da força iónica, cujos efeitos são mais fortes para o valor 1,0 do que para o valor 0,5.

Tendo em consideração as condições do sistema em estudo, ou seja que o extractante se encontra na fase orgânica, a espécie a extrair na fase aquosa

e em concentração extremamente pequena podemos admitir o seguinte equilíbrio de troca:



onde $Cs^+ A_{org}^-$ será a única forma sob que estará o Cs^+ na fase orgânica, donde:

$$K_t = \frac{[Cs^+ A_{org}^-]}{[A^-]_{aq} [Cs^+]_{aq}} \quad (2)$$

Considerando que há proporcionalidade entre a actividade, medida sob a forma de imp/min/ml, e a concentração do ião Cs^+ ; e atendendo à expressão (1) podemos relacionar D com K_t

$$D = K_t [A^-]_{aq} \quad (3)$$

Admitindo que na fase aquosa $[A^-]_{aq}$ depende de $[H^+]$ e designando por K a constante de ionização do ácido tetrafenilbórico vem, substituindo $[A^-]_{aq}$ na equação 3

$$D = K_t K_i \cdot \frac{[HA]_{aq}}{[H^+]}$$

donde:

$$\log D = \log K_t K_i + \log \frac{[HA]_{aq}}{[H^+]}$$

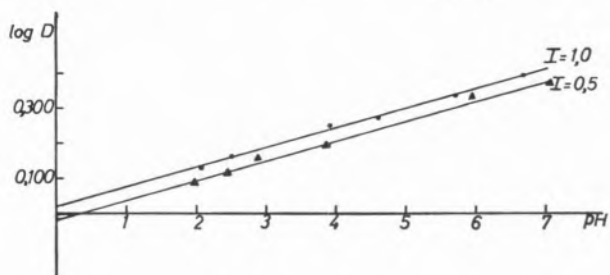


Fig. 1

Variação do log D em função do pH da solução aquosa, às forças iónicas 0,5 e 1,0

relação esta que nos pode traduzir a influência do pH na razão de distribuição do céσιο pelas duas fases.

A extrapolação das rectas (gráfico) pode dar-nos o valor do produto das duas constantes consideradas

$$K_i \cdot K_i = 1,050 \quad \text{para} \quad I = 1,0$$

$$K_i' \cdot K_i' = 0,955 \quad \text{para} \quad I = 0,5$$

De acordo com LEWIS e RANDALL [15] os coeficientes de actividade só são constantes para a mesma força iónica. Ora, quando ela é alterada, provoca-se uma modificação nos coeficientes de actividade das espécies presentes. Na verdade, os valores diferentes dos produtos das constantes acima indicados provam mudanças nos valores numéricos das referidas constantes. Já vários autores [16] têm verificado desvios nas constantes de equilíbrio que atingem várias centenas por cento, o que apoia a nossa afirmação.

Além das causas apontadas há ainda a considerar que a concentração da água livre é grandemente alterada quando sais neutros estão presentes em altas concentrações [17], o que provoca uma diminuição na fracção molar da água livre, e em maior extensão a diminuição da água livre devida à hidratação do sal neutro; assim esta mudança deverá ser considerada no cálculo de constantes de equilíbrio a várias forças iónicas. A reforçar estes efeitos, teremos ainda de atender à influência dos sais usados para manter a força iónica; estes poderão provocar efeitos contrários nos resultados, devido a uns promoverem certas estruturas e a outros quebrá-las [18-19].

No caso concreto deste trabalho não podemos ir mais além nas interpretações teóricas porque faltam dados quanto ao comportamento extractivo do ião sódio e do ião tetrafenilborato nas condições das experiências. Por isso, as investigações continuam no sentido de obter mais esclarecimentos sobre a extracção dos iões alcalinos pelo ião tetrafenilborato em acetato de isoamilo.

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi possível devido ao suporte financeiro concedido pelo Instituto de Alta Cultura, e por ele aqui deixamos consignado o nosso agradecimento.

ABSTRACT

Distribution ratios and extraction percentages of ^{137}Cs were determined in function of pH (1,9 – 7,0) of the aqueous phase at the temperature of $25.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ and at two different values of ionic strength (0.5 and 1.0) when the radionuclide was extracted by an organic solution of sodium tetraphenylborate in isoamyl acetate. Some theoretical considerations are presented.

REFERENCES

- [1] WITTIG, G. e RAFF, P., *Ann.*, **573**, 195 (1951).
- [2] GLASS, G. H., *Chemist-Analyst*, **42**, 50 (1954).
- [3] FLASCHKA, H. e BARNARD, J., «Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation», Vol. 1, John Wiley, New York, 1960.
- [4] HANDLEY, T. H. e BURROS, C. L., *Anal. Chem.*, **31**, 332 (1959).
- [5] FINSTON, H. L., Brookhaven National Laboratory, comunicação particular citada em 4.
- [6] FIX, R. C., «Thesis», Massachusetts Institute of Technology, 1956, citado em 3.
- [7] FIX, R. C. e IRWINE Jr., J. W., Progress Report, Mass. Inst. Tech., Lab. Nuclear Science An., 1956.
- [8] MARQUES, B. E. e GRADE, M. R. S., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 140 (1970).
MARQUES, B. E. e GRADE, M. R. S., «Tendances Nouvelles en Radioprotection», Actas do VI Congresso Internacional de Radioprotecção, Bordéus, 1972, p. 887.
- [9] MARQUES, B. E., GRADE, M. R. S. e RIBEIRO, F. M. R., «Tendances Nouvelles en Radioprotection», Actas do VI Congresso Internacional de Radioprotecção, Bordéus, 1972, p. 921.
- [10] TESTEMALE, G. e GIRAULT, J., *Comm. Energie At. (France)*, *Rappt. CEA-R 3391* (1967).
- [11] MUXART, R., LEVI, M. e BOUSSIÈRE, G., *Compt. Rend.*, **239**, 1000 (1959).
- [12] SEKINE, T. e DYRSSEN, D., *Anal. Chim. Acta*, **45**, 433 (1969).
- [13] LEAF, A. C., «H. W. 72199 UC 4 Chemistry» (TID-4500, 17.^a ed.). Citado em 10.
- [14] «Handbook of Chemistry and Physics», 38.^a ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1956-1957.
- [15] LEWIS, G. e RANDALL, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1140 (1921).
- [16] ADITYA, S., NANDA, R. K. e DAS, R. C., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **48**, 126 (1966).
- [17] BECK, M. T., *Kem. Kazl.*, **26**, 353 (1966).
- [18] CHARTIER, P. e FOTOUHI, B., *J. Chim. Phys.*, **71**, 335 (1974).
- [19] DIAMOND, R. M., *J. Phys. Chem.*, **63**, 659 (1959)

JOAQUIM FRANCO ALMEIDA

BRANCA EDMÉE MARQUES

MARIA REGINA S. SALES GRADE

Centro de Estudos de Radioquímica
Faculdade de Ciências
Lisboa — Portugal



ESTABILIZAÇÃO DO ÁCIDO BETA-SILICOMOLÍBDICO PELO ÁLCOOL BUTÍLICO TERCIÁRIO. APLICAÇÃO AO DOSEAMENTO DO SILÍCIO

Verifica-se por via espectrofotométrica que o álcool butílico terciário é um bom estabilizador do ácido β -silicomolíbico. Com base nesta propriedade, estabelece-se um processo de avaliação de microgramas de sílica, com elevado grau de precisão.

1 — INTRODUÇÃO

Os estudos feitos até 1952 sobre o ácido silicomolíbico, e suas aplicações analíticas, conduziram a resultados algo contraditórios sobre as propriedades químicas e físicas do composto. Nesse ano STRICKLAND [1, 2, 3] notou que no chamado ácido silicomolíbico estão presentes duas espécies que podem ser identificadas por via espectrofotométrica, e que ele designou por ácidos α -silicomolíbico e β -silicomolíbico.

Segundo Strickland quando se junta a solução de um silicato a outra de ácido molíbico forma-se primeiramente o isómero β que espontaneamente se transforma no isómero α , termodinamicamente mais estável; a velocidade da transformação depende do valor do pH do meio [4] e também da força iónica.

SHERLAK [5] verificou que numa mistura de água e álcool etílico, a 50 % em volume, não se dava praticamente a dita passagem de um para o outro isómero. CHALMERS e SINCLAIR [6] reconheceram que outros compostos orgânicos polares, e entre eles a acetona vulgar, possuem análoga propriedade estabilizadora da espécie β .

Em 1973 FLASCHKA e TICE [7] notaram que o sulfolano (di-óxido 1,1 tetra-hidrotiofeno) substituiu com vantagem a acetona na dita acção estabilizadora, quer por ser menos volátil do que ela, quer por provocar uma absorvância maior ao comprimento de onda de 400 nm.

Está provado que a transformação « β -ácido \rightarrow α -ácido» é lenta nas soluções fortemente acidificadas (pH < 1,8), condição esta que é necessária para a preparação do ácido silicomolíbico; e assim os resultados analíticos, espectrofotométricos, baseados nas quantidades do isómero α existente em certo momento, poderão ser inseguros. Por isto nos parece haver vantagem na estabilização da espécie β .

No presente artigo apresentamos alguns dos resultados dos estudos que realizámos sobre a estabilização da espécie β pelo álcool butílico terciário, que escolhemos por ser miscível com água em todas as proporções e ter muito escassas propriedades redutoras.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES

Molibdato de sódio, BDH, AnalaR, com o qual preparámos uma solução 0,5 M.

Sílica purificada pelo processo usual e carbonato de sódio, BDH, puro, AnalaR. Fundimos pequenas quantidades de sílica com a adequada quantidade do carbonato de sódio. A partir do fundido preparámos soluções de silicato de sódio que nunca encerraram mais de 180 μg de sílica por mililitro.

Ácido clorídrico, BDH, AnalaR, com o qual obtivemos soluções 1,5 M.

Álcool butílico terciário Merck, AnalaR.

Todas as soluções, preparadas com água bidestilada, foram guardadas em frascos de polietileno. Usámos material aferido a 25 °C para as medições de volumes de líquidos.

2.2 — EQUIPAMENTO

Nas determinações espectrofotométricas utilizámos um aparelho Beckman DU, tintas de quartzo de 1 cm de percurso óptico, estando o sistema sempre termostatado a $25,0 \pm 0,2$ °C.

Os valores de pH foram obtidos num aparelho digital Radiometer PHM 52, ligado a um par de eléctrodos de vidro e calomelanos.

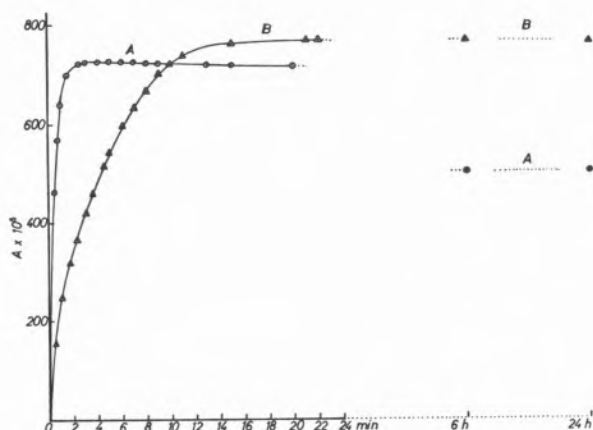


Fig. 1

Curva A: Variação da absorvância do ácido β -silicomolíbido ao $\lambda = 430$ nm, com o tempo, em meio aquoso
Curva B: Idem, em meio alcoólico 45 % v/v

2.7 — PROCEDIMENTO

Como plano de investigações estabelecemos os seguintes grupos de experiências:

- i) Meio exclusivamente aquoso;
- ii) Meio aquoso, com posterior adição de álcool;
- iii) Meio parcialmente alcoólico;
- iv) Verificação da reprodutibilidade de resultados.

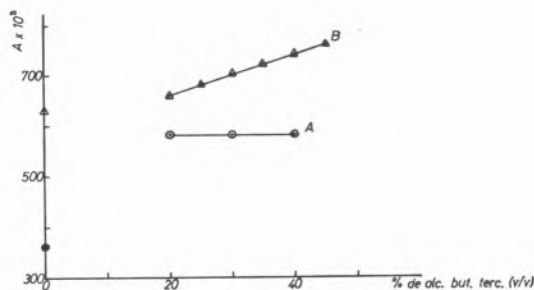


Fig. 2

Absorvâncias 30 min \blacktriangle após o início da reacção e após 24 horas \bullet
A — Estabilização do ácido β -silicomolíbido após a sua formação;
B — Formação do ácido β -silicomolíbido e sua estabilização quando a reacção se processa em presença de álcool.

i) Em meio aquoso preparámos o ácido silicomolíbido misturando 1 ml de solução de molibdato, 1 ml de solução de HCl, e completando o volume de 10 ml com H_2O bidestilada. Desta solução retirámos 2 ml para uma tina do espectrofotómetro e adicionámos 0,5 ml de solução de silicato. Depois de rápida agitação da mistura começámos as leituras da absorvância 15 s após o início da reacção e ao longo do tempo (fig. 1, curva A) ao comprimento de onda de 430 nm.

ii) Neste grupo de experiências obtivemos o ácido silicomolíbido, como no grupo anterior, em meio aquoso. Decorridos os três primeiros minutos de reacção, ao fim dos quais a absorvância atinge o seu valor máximo (curva A, fig. 1), adicionam-se quantidades diferentes de álcool butílico terciário de experiência para experiência, entre as concentrações 20 % a 45 % V/V (fig. 2, gráf. A).

iii) Num outro grupo, o meio parcialmente alcoólico foi constituído por mistura de 1 ml da solução de

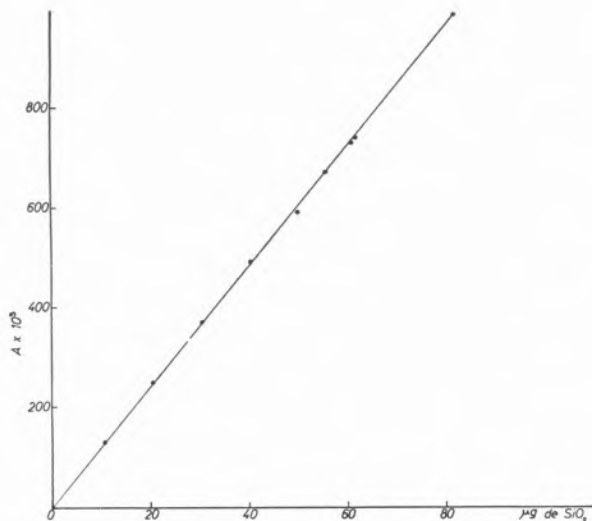


Fig. 3
Verificação do grau de reprodutibilidade

molibdato, 1 ml da solução de ácido clorídrico e volumes variáveis (2,5 a 5,0 ml) duma experiência para outra, do álcool butílico, completando-se sempre 10 ml com água bidestilada (o que leva às concentrações referidas em *ii*). Desta mistura bem homogeneizada foram retirados 2 ml para a tina do espectrofotómetro e adicionados 0,5 ml de solução de silicato de sódio. Em seguida acompanhámos a evolução da reacção por medida espectrofotométrica (fig. 1, gráf. B, e fig. 2, gráf. B) ao mesmo comprimento de onda.

iv) Outra série de experiências teve por objectivo a verificação do grau de reprodutibilidade dos resultados. As amostras de sílica foram fundidas com excesso de carbonato de sódio, o silicato diluído até obtermos soluções de concentrações adequadas às medições espectrofotométricas (fig. 3). Uma solução padrão foi preparada pelo mesmo processo.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode reconhecer-se pela observação directa do gráf. A da fig. 1, em meio somente aquoso a reacção é muito rápida, atingindo-se o máximo da absorvância em cerca de três minutos. Depois, a partir desse valor máximo, começa um lento decréscimo que, em concordância com precedentes

resultados [1, 2, 3], corresponde à progressiva passagem do isómero β para o isómero α . A curva B do mesmo gráfico traduz o andamento da reacção em presença de 45 % do álcool butílico terciário. Nota-se que são necessários cerca de 15 minutos após o início da reacção, para o sistema atingir o equilíbrio.

Comparando as duas curvas A e B devemos concluir que o álcool butílico terciário produz uma longa estabilização do ácido β -silicomolibdico.

Nas experiências do grupo *i*), decorridos 20 minutos após o início da reacção, a absorvância (curva 1) diminuiu de 15 unidades em relação ao valor indicado na curva B e ao fim de seis horas a diferença é de 225 unidades de absorvância. A comparação das curvas A e B do gráfico 1 mostra que há uma diferença bem marcada quanto à velocidade da reacção; na presença do álcool butílico terciário ela é mais lenta, mas a espécie β apresenta-se estabilizada quando decorridos apenas 15 minutos após o início da reacção. Por motivo de segurança podemos considerar que o equilíbrio do sistema se atinge em 25 minutos.

Quadro I

Álcool butílico terciário (% em v/v)	A \times 10 ³ a 430 nm	pH
0	630	1,42
20	660	1,43
25	680	1,43
30	698	1,44
35	725	1,45
40	740	1,46
45	755	1,46

É justificável pensar que surgirão objecções quanto à determinação do momento de início da reacção (tempo zero). Porém, se atendermos a que o intervalo de tempo necessário para fazer a mistura e a homogeneização da fase líquida é muito pequeno quando comparado com o período de semitransformação, podemos desprezar o erro cometido, que de resto se encontrará por extrapolação das curvas.

Os resultados obtidos pelas experiências *iii*) estão reunidos no Quadro I e fig. 2.

Quadro II

Silica no ensaio ($\mu\text{g/ml}$)	Silica encontrada ($\mu\text{g/ml}$)
10,5	11,0
20,1	20,7
30,2	30,1
40,2	40,9
50,0	49,0
55,6	55,6
61,1	60,5
61,7	61,4
81,4	81,3

Quando o álcool foi adicionado em diferentes proporções ao ácido silicomolíbido, 3 min após a sua preparação em solução aquosa, observou-se uma constância no valor da absorvância, confirmando-se assim por outra via as propriedades estabilizadoras do álcool butílico terciário (fig. 2, recta A). No entanto se o ácido silicomolíbido for obtido pela adição do silicato alcalino a um meio já alcoólico contendo o molibdato e o ácido clorídrico, essa constância no valor da absorvância é um facto, para cada concentração em álcool, mas os valores variam linearmente com esta concentração. A absorvância aumenta de 40 unidades por cada 7/1000 de mole de álcool adicionado ao sistema (Quadro I). Portanto o fenómeno revela-se, nestas condições, diferente do que foi atrás referido: parece que uma solvatação inicial do molibdato, ou outro fenómeno a investigar [8], interfere na cor do complexo, alterando o valor da absorvância (fig. 2, recta B).

Os resultados que obtivemos durante as experiências do grupo *iv*) estão reunidos no Quadro II e na fig. 3 onde os valores das absorvâncias estão relacionados com as quantidades de sílica. A função é linear, o que também exprime que a lei de Lambert-Beer é rigorosamente observada dentro dos limites das concentrações dos ensaios que realizámos.

O desvio padrão é $\pm 0,56 \mu\text{g}$ de sílica.

A fig. 3 e o Quadro II mostram ainda a reprodutibilidade dos resultados e a possível aplicação do método ao doseamento de microgramas de sílica, com elevado grau de precisão.

Estão a efectuar-se estudos cinéticos e termodinâmicos dos sistemas aqui apresentados, bem como um processo de separação do ácido β -silicomolíbido, cujos resultados serão oportunamente divulgados.

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi executado no Centro de Estudos de Radioquímica, anexo à Faculdade de Ciências de Lisboa, e no âmbito do «Projecto LQ/2».

Os autores beneficiaram de subsídios concedidos pelo Instituto de Alta Cultura e por isso aqui deixam registada a expressão dos seus agradecimentos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] STRICKLAND, J. D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 862 (1952).
- [2] STRICKLAND, J. D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 868 (1952).
- [3] STRICKLAND, J. D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 872 (1952).
- [4] RINGBOM, A., AHLERS, P. E. e SIITONEN, S., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 78 (1959).
- [5] SHERLAK, T., *Bull. Soc. Chimistes Rep. Populaire Bosnie Herzegovine*, **5**, 27 (1956).
- [6] CHALMERS, R. A. e SINCLAIR, A. G., *Anal. Chim. Acta*, **33**, 384 (1965).
- [7] FLASCHKA, H. e TICE, J. J., *Talanta*, **20**, 423 (1973).
- [8] SOUCHAY, P., «Ions Mineraux Condensés», Masson. Paris 1969 p. 102.

ABSTRACT

*The stabilization of the β -silicomolibdic acid is obtained by a polar organic reagent, the *ter*-butyl alcohol and tested by spectrophotometry. This property is applied to the determination of μg amounts of silica with good results.*

J. W. CARTER

P. G. NEWICK (1)

University of Birmingham
Department of Chemical Engineering
Birmingham B15 2TT, U. K.



MASS TRANSPORT IN ULTRAFILTRATION FLOW SYSTEMS (2)

Preparation of semipermeable porous cellulose acetate membranes is described. These are used to study the ultrafiltration of aqueous solutions of polyethylene glycol (M.W. 15,000-20,000) flowing over the membrane at pressures of 0.05-0.5 MN/m² (5-70 lb/in²) approximately. A model is proposed to describe solvent and solute transfer in the concentration boundary layer and through the membrane which enable transport coefficients to be determined. These give good predictions of product flux and its purity. Concentration polarisation at the membrane surface is found to be extremely high, surface concentrations approaching one hundred times those of the bulk solutions, because of the high fluxes through the membranes. This results in observed solute rejections (based on the bulk solution concentration) of 90-95% although the intrinsic membrane rejection (based on concentration at the membrane surface) is 99.9% approximately.

1 — INTRODUCTION

The earliest mention of the process now known as ultrafiltration appears to have been by SCHMIDT in 1856 [1] who used an animal membrane to filter protein and gum arabic solutions. The first systematic study was apparently made by BECHHOLD [2-4] who prepared membranes of graded porosity by impregnating filter papers with acetic acid collodion. First recognised as a method capable of separating colloids from crystalloids in the laboratory [5], ultrafiltration has now assumed prominence as an industrial process for the concentration, purification, dewatering and fractionation of macromolecular and colloidal species in solution. An ultrafilter has been defined [6] as one whose pores or interstices are capable of distinguishing amongst colloidal or molecular species in the 10 Å to 10 μ size range [7]. A number of different polymer materials are used to make ultrafiltration membranes including cellulose compounds, polyelectrolytes, polyolefines and undisclosed proprietary compositions [8]. Many of the membranes are anisotropic, having a surface «skin» which is presumed to act as the semipermeable filter making them less susceptible to plugging and fouling than those depending on a microporous structure throughout the membrane itself.

The high flux characteristics of these membranes cause rapid transport of solutes to the membrane surface where they are retained causing the phenomenon of concentration polarisation. This surface accumulation can seriously reduce the product flux either by increasing the interfacial osmotic pressure

(1) Presently with H. J. Heinz, Co., Middlesex, U. K.

(2) Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	400
Transport processes	150
Reaction engineering	120
Environmental engineering	120
Management studies	120

This paper was presented at the Transport processes section.

if the concentration is high enough and possibly by offering a hydraulic resistance through the macromolecular boundary-layer. Also, it has been noted that as the product flux increases with rise in pressure across the membrane it eventually levels off at a maximum [7, 9, 10]. This has been attributed to a formation of a limiting concentration, or «gel», layer on the membrane surface. It has been suggested that hydraulic resistance effects through the concentration boundary-layer and such a «gel» layer are the most significant in macromolecular systems [9] although GOLDSMITH [11] and KOZINSKY [12] proposed that osmotic pressure was an important factor.

The objectives of the work reported in this paper were to determine the important controlling mechanisms in the ultrafiltration of aqueous polyethylene glycol solutions, using specially prepared cellulose acetate membranes, and to establish a method of predicting the product flux and its purity. This included determination of the osmotic pressure/concentration dependence of the solutions and modelling the solvent and solute transport through the concentration boundary-layer and the membrane.

2 — SOLUTE TRANSPORT IN THE CONCENTRATION BOUNDARY-LAYER

A simple film-model has been widely used to describe solute mass transfer at the solution/membrane surface in both ultrafiltration and

reverse osmosis under steady state conditions. This is illustrated in fig. 1. The solute conservation equation for this situation is:

$$-D \frac{\partial c}{\partial y} = J_v c - J_v c_p \quad (1)$$

with the boundary conditions $y = 0, c = c_w$ and $y = \delta, c = c_b$. Integration gives

$$J_v = k_1 \ln \left(\frac{c_w - c_p}{c_b - c_p} \right) \quad (2)$$

in which the mass transfer coefficient $k_1 = D/\delta$. This model assumes that J_v and D are constant throughout the concentration boundary-layer. Also, that k_1 is independent of J_v . If the solution pressure is increased sufficiently for constant J_v to occur due to «gel» layer formation then the concentration at the membrane surface may be considered to have reached a constant value c_g so that:

$$J_{vg} = k_1 \ln \left(\frac{c_g - c_p}{c_b - c_p} \right) \quad (2a)$$

The picture at the solution/membrane interface after the formation of this «gel» layer would then be as shown in fig. 2.

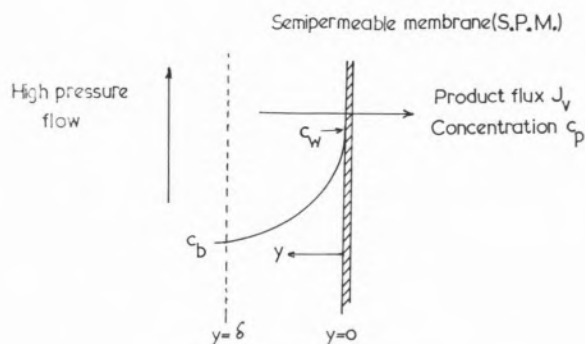


Fig. 1

The concentration boundary-layer in ultrafiltration and reverse osmosis

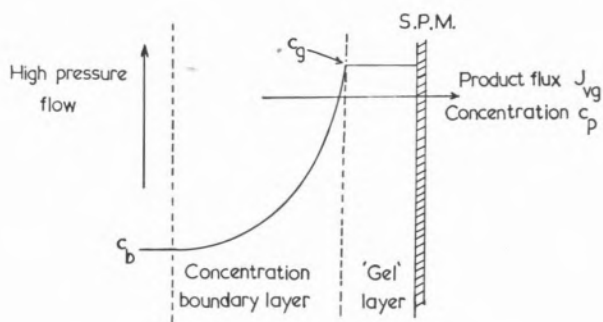


Fig. 2

The solution/membrane interface after formation of the «gel» layer in ultrafiltration

3—SOLUTE TRANSPORT THROUGHOUT THE MEMBRANE

Although it is frequently assumed that the intrinsic rejection $R_i = 1 - c_p/c_w$ of solute by a membrane is constant, this was shown to be incorrect for the reverse osmosis of ionic species (sodium chloride) in solution for which a diffusion model was most accurate [13]. It was proposed [14] that for ultrafiltration membranes a flux-linked mechanism of solute leak through non-rejecting pores would also be important. The solute flux attributable to these two mechanisms can then be described by:

$$J_s = P_s(c_w - c_p) + aJ_v c_w = J_v c_p \quad (3)$$

The permeability P_s is comprised of a solution/membrane partition coefficient for the solute and a diffusion coefficient in the membrane while a is the equivalent fraction of the membrane surface containing non-rejecting, or fully permeable, pores. Using this model the intrinsic rejection is:

$$R_i = 1 - \frac{c_p}{c_w} = \frac{J_v(1-a)}{J_v + P_s} \quad (4)$$

If the solute leakage is essentially flux-linked, and P_s is negligibly low, then $R_i = (1-a)$. The assumption of constant rejection is then justified. Otherwise R_i is a function of the flux J_v .

4—WATER TRANSPORT THROUGH THE CONCENTRATION BOUNDARY-LAYER AND THE MEMBRANE

For steady state product flux through the membrane:

$$J_v = \frac{a\Delta p_m}{R_m} + \frac{(1-a)(\Delta p_m - \Delta\pi_m)}{R_m} \quad (5)$$

and if the concentration boundary-layer has a significant hydraulic residence:

$$J_v = \frac{\Delta p_{bl}}{R_{bl}} \quad (6)$$

a and $(1-a)$ are respectively the equivalent fractions of membrane surface that are fully permeable and semipermeable. Combining these equations:

$$\begin{aligned} J_v &= \frac{\Delta p_{bl} + \Delta p_m - \Delta\pi_m(1-a)}{R_{bl} + R_m} = \\ &= \frac{\Delta p - \Delta\pi_m(1-a)}{R_{bl} + R_m} \end{aligned} \quad (7)$$

The membrane resistance R_m can be determined from the distilled water flux J_d :

$$J_d = \frac{\Delta p}{R_m} \quad (8)$$

5—USE OF THE EQUATIONS TO DETERMINE THE BOUNDARY-LAYER AND MEMBRANE TRANSPORT COEFFICIENTS

The determination of k_p , a and P_s was made using experimental values of J_v and C_p . This was carried out using equations (3) and (7) re-arranged as follows with the assistance of equations (6) and (8):

$$\pi_w = \frac{\Delta p}{(1-a)} \left(1 - \frac{J_v}{J_d} \frac{\Delta p_{bl}}{\Delta p} \right) + \pi_p \quad (9)$$

$$c_p = c_w \left(\frac{aJ_v + P_s}{J_v + P_s} \right) \quad (10)$$

In recent ultrafiltration work DEJMEK [15] found that $\Delta p_{bl}/\Delta p$ was negligibly low so that equation (9) can be simplified to:

$$\pi_w = \frac{\Delta p}{(1-a)} \left(1 - \frac{J_v}{J_d} \right) + \pi_p \quad (9a)$$

Thus knowing osmotic pressure as a function of concentration, a calculated value of c_p can be obtained from experimental values of J_v and J_d for given values of a and P_s . This was done for sets of experimental data using a range of values of a and P_s . These were chosen at suitable increments to form a grid covering the area expected to give the best predictions of the experimental values of c_p . This area was normally first determined using a coarse grid. The best fit values were determined by the method of least squares so that the following criteria were satisfied simultaneously:

$$\frac{\partial}{\partial a} \left[\sum_1^n (c_{p(\text{expt})} - c_{p(\text{calc})})^2 \right] = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial P_s} \left[\sum_1^n (c_{p(\text{expt})} - c_{p(\text{calc})})^2 \right] = 0 \quad (12)$$

where n was the number of sets of experimental values of J_d , J_v and c_p used for the minimisation procedure.

The osmotic pressure data were expressed as a function of concentration in the form:

$$\pi = a_1 c + a_2 c^2 + a_3 c^3 \quad (13)$$

in which a_1 , a_2 and a_3 are the polynomial coefficients. To calculate c_w in equation (10) from π_w calculated by equation (9) a Newton Raphson technique was used. The whole calculation was run on the Nova 2 (Data General) digital computer in the Department of Chemical Engineering of the University of Birmingham.

These calculations were done using values of J_v and c_p determined in the pre-gel polarisation region for various values of Δp over a range of bulk solution velocities. Since c_w was determined in the calculations k_1 could then also be calculated from equation (2). Also, using the value of the product flux, J_{vg} and its purity, c_{pg} , when gel polarisation occurs, the value of c_g would be calculated in the same way. Normally, the experimental value of π_p was used in equation (9a) because it was found to have negligible effect in calculating π_w and thus c_w .

6 — PREDICTION OF RESULTS

First, equations (2) and (3) may be combined to enable the concentration polarisation ratio c_w/c_b to be expressed in terms of J_v , k_1 , a and P_s and thus enable c_w to be calculated:

$$\frac{c_w}{c_b} = \frac{(P_s + J_v) \exp(J_v/k_1)}{(P_s + aJ_v) \exp(J_v/k_1) + J_v(1 - a)} \quad (14)$$

Next, from equations (7) and (8), taking R_{bl} to be negligible:

$$\frac{J_v}{J_d} = 1 - \frac{(\pi_w - \pi_p)(1 - a)}{\Delta p} \quad (15)$$

Using equation (10) to calculate c_p and equation (13) to calculate π_w and π_p from c_w and c_p , a simple iterative technique was used to calculate the values of J_v , c_w , π_w and π_p which satisfied the above equations. The calculations were done for a given concentration c_b at a particular value of k_1 (fixed Reynolds number) for increasing values of Δp until $c_w = c_g$ was reached, at which limiting flux J_{vg} was obtained.

7 — EXPERIMENTAL METHOD

The ultrafiltration experiments were done with solutions of polyethylene glycol, molecular weight 15,000-20,000 (Union Carbide Carbowax 20 M) pumped up to the requisite pressure using a Mono-pump in a circulation loop containing a low pressure reservoir. The pressure in the ultrafiltration cell was controlled by a reducing valve on downstream side and in conjunction with a bypass valve enabled close-control of solution pressure and flow rate to be obtained. The temperature of the solution entering the cell was controlled at $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$. All pipes and valves on the high pressure side were stainless steel with plastic pipe and vessels elsewhere. The ultrafiltration cell itself consisted of two halves each a rectangular Perspex block. A flow channel

3.81 cm wide and 0.096 cm deep was machined in the upper half. Some experiments were also done using upper halves with channel depths of 0.196 and 0.314 cm respectively. The lower half, on which the membrane was placed, had a porous stainless steel collection plate fitted in a machined recess so that it was flush with the surface. A stainless steel hypodermic tube from the low pressure side of the collector plate enabled the product flux rate to be measured and a product sample to be collected for the determination of its purity. The membrane was only permeable above the porous plate. Between this plate and the solution inlet to the channel an entry length enabled the velocity profile to develop. This, and the flow distribution in the channel, were examined by a flow visualisation method. Leakage out of the system was prevented by an O-ring seal on the membrane round the edge of the flow channel and the Perspex blocks were bolted between steel plates to support them against the pressure in the channel.

The membrane was made from cellulose acetate E398-3 (Eastman Kodak) using VAN OSS' [18] formulation. This consisted of cellulose acetate/formamide/acetone in the weight ratios 17.7/40.2/42.1. The solution was cast on a flat glass plate using a chromatography spreader with the casting gap set between 0.125 and 0.25 mm. Drying time was 2-3 seconds before the membrane was precipitated by immersion in distilled water/ice mixture. Some semipermeability data for these membranes has been reported previously [14]. The membranes were conditioned at pressure in the ultrafiltration cell with distilled water until there was no further significant fall in the flux. Initial experiments were done using a high-pressure solution filter prior to the cell. This was found to be unnecessary because no corrosion occurred in the system. No fouling of the membrane surface was subsequently observed. Polyethylene glycol concentrations in solution were measured by absorption spectrophotometry.

8 — OSMOTIC PRESSURE DATA

The ultrafiltration flow apparatus was used to determine the osmotic pressures of polyethylene glycol solutions up to a concentration of 0.1474 g/cc.

Equation (7) was utilised for this because when $J_v = 0$

$$\Delta\pi_m = \pi_w - \pi_p = \frac{\Delta p}{1 - a} \quad (16)$$

The values of π_w can then be determined knowing Δp for zero flux. A heat treated reverse osmosis membrane was used in the flow cell to give a rejection of 100 % so that π_p and a were zero for polyethylene glycol. Thus:

$$\pi_w = \Delta p \quad (16a)$$

Steady state flux readings were taken at increasing values of Δp and to measure them accurately a 0.1 cm bore glass capillary tube was attached to the permeate outlet. This enabled the meniscus to be followed by means of a travelling microscope in the vicinity of $J_v = 0$. The value of Δp and thus π_w , at $J_v = 0$ could then be obtained by graphical interpolation. At $J_v = 0$ no concentration polarisation occurs so that $\pi_w = \pi_b$. Osmotic pressures as obtained at 25 °C were correlated by:

$$\pi = 0.08542 c + 3.303 c^2 + 51.91 c^3 \pm 5\% \quad (17)$$

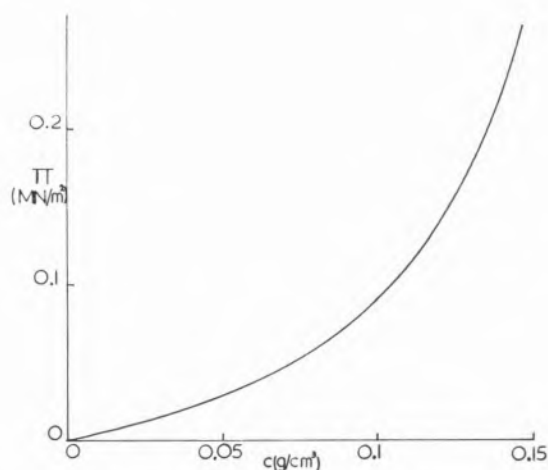


Fig. 3
Osmotic pressure of polyethylene glycol (Carbowax 20M) solutions at 25 °C

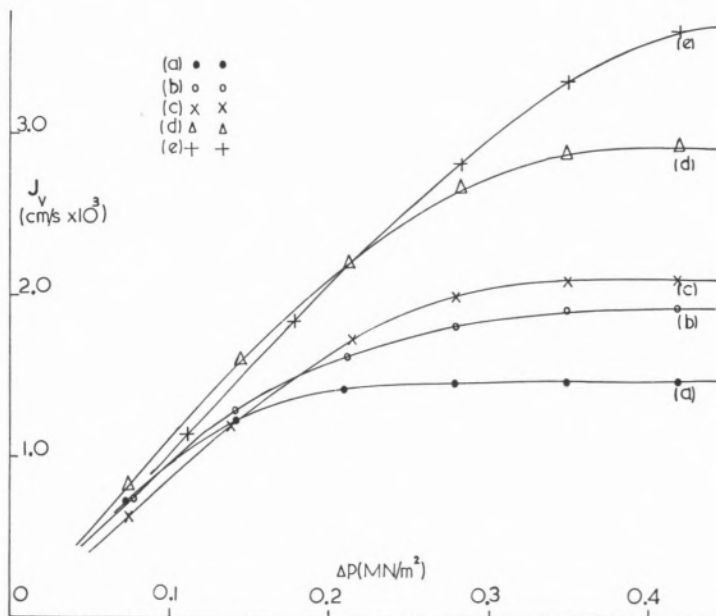


Fig. 4

Product flux (J_v) v. pressure difference (Δp) across the membrane at channel velocities (a) 41 (b) 114 (c) 182 (d) 250 and (e) 333 cm/s. $c_b = 0.0012$ g/cm³. Temperature 25 °C

within the limits given. This expression is plotted in fig. 3 and it should be noted that the rate of increase of osmotic pressure is higher as the concentration rises.

Since $c_p \ll c_w$ and $c_b, \pi_p \ll \pi_m$ and R_{bl} is negligible then:

$$\ln \left(\frac{c_w}{c_b} \right) = \frac{\Delta p - \pi_w(1 - a)}{k_l R_m} \quad (19)$$

9 — EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Experiments were done with 0.0012 g/cm³ polyethylene glycol solutions at various mean channel velocities in the range 40 to 500 cm/s (Reynolds numbers 800-10,000) and pressures from 0.05-0.5 MN/m² approximately. Product fluxes are plotted in fig. 4 for selected velocities in the 0.096 cm channel and clearly show the increase with Δp leading to the characteristic flattening when gel polarisation occurs. If J_v from equations (2) and (7) are equated:

$$J_v = k_l \ln \left(\frac{c_w - c_p}{c_b - c_p} \right) = \frac{\Delta p - \Delta \pi_m(1 - a)}{R_{bl} + R_m} \quad (18)$$

At steady state conditions the solute brought up to the membrane surface by J_v will diffuse back into the bulk solution at a rate proportional to k_l . This is dependent upon the rate of shear at the surface and therefore on the velocity so that for a particular velocity the rate of solute removal should be constant. Thus any increase in Δp after the gel condition has been reached ($c_w = c_g$) will cause an increase in «gel» layer thickness through which the hydraulic pressure loss must balance exactly the pressure increase because if c_g is constant at this point no further increase in osmotic pressure can occur. Equation (19) should then be written:

$$\ln \left(\frac{c_g}{c_b} \right) = \frac{\Delta p - \pi_g(1 - a)}{k_l(R_g + R_m)} \quad (20)$$

in which R_g is the resistance of the «gel» layer. If $\ln(c_g/c_b)$ remains constant it can be deduced from equation (20) that in the pressure independent region:

- (1) For constant feed solution velocity (constant k_1) as Δp increases R_g also increases so that the flux remains constant. R_m and π_g , of course, remain constant.
- (2) For constant Δp an increase in k_1 (higher feed velocity) the «gel» layer thickness will decrease and also the value of R_g , so that the flux increases.
- (3) The onset of the pressure independent region occurs at higher Δp for higher k_1 .

These can all be observed in fig. 4. In addition, at high values of c_b , the onset of the pressure independent region can be expected to occur at lower Δp and the limiting flux to be reduced (because R_g will be greater at constant Δp). This phenomenon has been observed previously [9]. Mass transfer coefficients calculated from experiments at 0.207 and 0.414 MN/m² in the turbulent flow regime for Reynolds numbers 2800-10,000 approximately were correlated as follows within the limits given:

$$k_1 = 0.0310 \times 10^{-4} \bar{u}^{0.96} \pm 4\%$$

$$k_1 = \text{cm/s} : \bar{u} = \text{cm/s} \quad (21)$$

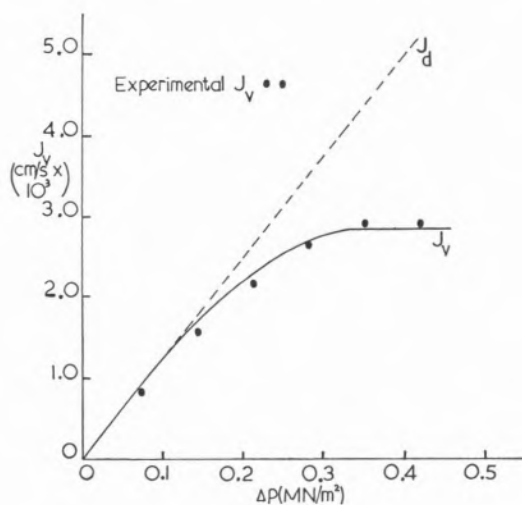


Fig. 5

Comparison of experimental and predicted product (J_v) and distilled water (J_d) fluxes v. pressure difference (Δp). Channel velocity 250 cm/s. $c_b = 0.0012$ g/cm³. Temperature 25 °C

The general form of correlation gives:

$$\text{Sh} = 0.0021 \text{Re}^{0.96} \text{Sc}^{1/3} \quad (22)$$

for $\text{Sc} = 14,770$. This compares reasonably well with Harriot and Hamilton's correlation [17] for which $\text{Sc} = 430-100,000$. However, the polyethylene glycol diffusivity in solution was calculated using the Stokes-Einstein equation [7] and can only be approximate.

Values of the membrane coefficients were calculated from experiments done using three channel depths (0.096, 0.196 and 0.314 cm) over the pressure range 0.05-0.43 MN/m² and for a value of c_b equal to 0.001 g/cm. These and values determined from experiments at $c_b = 0.0012$ g/cm³ using a channel of depth 0.096 cm and Reynolds number upto 3660 ($\bar{u} = 180$ cm/s) are given in Table 1.

From equation (4):

$$R_i = \frac{1 - a}{1 + P_s/J_v}$$

Using both sets of values to calculate R_i gives 0.9985 and 0.9989 respectively for $J_v = 1 \times 10^{-3}$ cm/s. These are very high and virtually identical. The values of P_s are very low, having

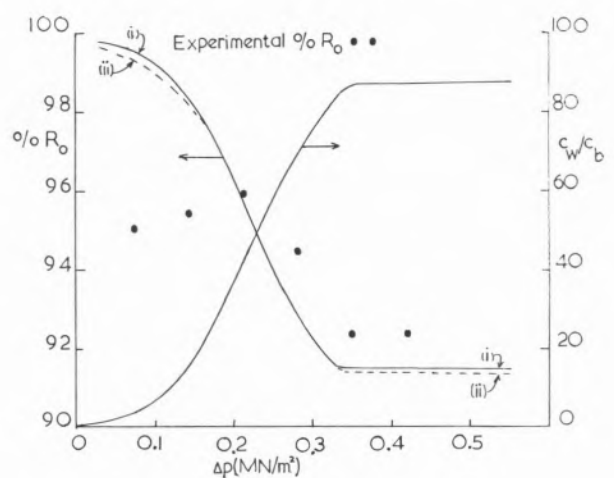


Fig. 6

Comparison of experimental and predicted observed rejections (R_o) and concentration polarisation (c_w/c_b) v. pressure difference (Δp). Channel velocity 250 cm/s. $c_b = 0.0012$ g/cm³. Temperature 25 °C

Table 1

Membrane transport coefficients

Temperature 25 °C		$\Delta p = 0.05\text{-}0.45 \text{ MN/m}^2$	
$c_b \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$d \text{ (cm)}$	a	$P_s \text{ (cm/s)}$
(i) 0.0012	0.096	0.000672	8.50×10^{-7}
(ii) 0.001	0.096, 0.196 0.314	0.000910	2.23×10^{-7}

little effect on R_i , and would only be important at very low fluxes. Thus solute leakage was essentially controlled by the flux linked mechanism in these experiments. Therefore R_i would be constant and not fall as J_v decreases, as in reverse osmosis, except at flux values of $1 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ approximately.

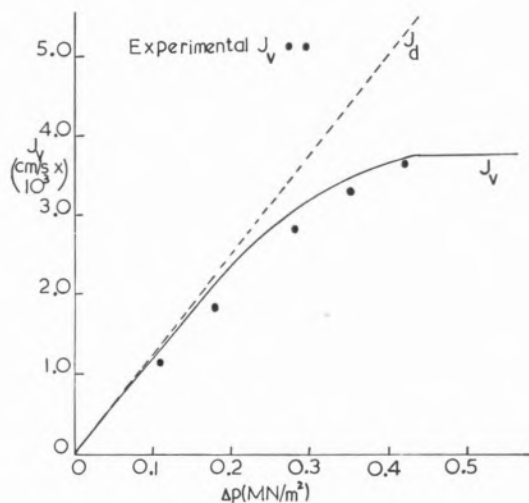


Fig. 7

Comparison of experimental and predicted product (J_v) and distilled water (J_d) fluxes v. pressure difference (Δp). Channel velocity 333 cm/s. $c_b = 0.0012 \text{ g/cm}^3$. Temperature 25 °C

The above membrane coefficients, and mass transfer coefficients calculated from equation (21), were used to predict flux and product purity at bulk flow velocities of 250 and 333 cm/s ($Re = 5030$

and 6680) respectively for the channel height of 0.096 cm. These are compared as J_v and the observed rejection $R_o (= 1 - c_p/c_b)$ with experimental values in figs. 5-8 inclusive. The calculated values are almost identical for each set of a and P_s . They give good predictions of the experimental flux over the range of the experiments and its purity to a lesser extent. The distilled water flux (J_d) is also plotted showing the increasing difference from J_v as Δp increases resulting from the increasing effect of concentration polarisation.

The calculated values of c_w/c_b in figs. 6 and 8 show increases with Δp in the «pre-gel» region. Again they are virtually identical for each value of a and P_s and show that c_w reaches values up to one hundred times greater than c_b . The «gel» concentration c_g was calculated to be 0.105-0.110 g/cm³. The high values of c_w are clearly the reason for the effective rejection, R_o , being significantly lower than the true membrane rejection, R_i , and results from the high fluxes that occur in ultrafiltration. This is an important factor in

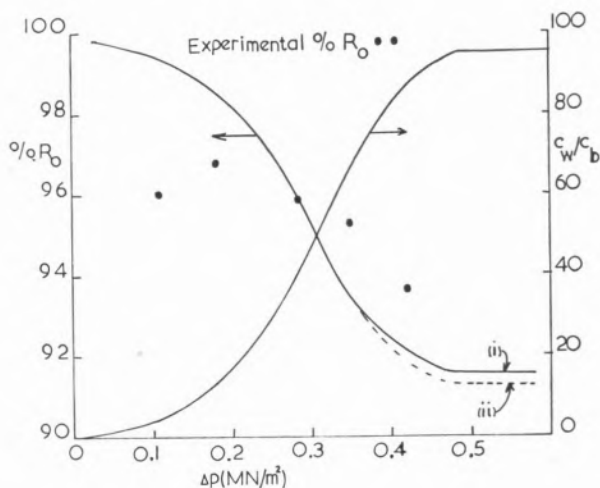


Fig. 8

Comparison of experimental and predicted observed rejections (R_o) and concentration polarisation (c_w/c_b) v. pressure difference (Δp). Channel velocity 333 cm/s. $c_b = 0.0012 \text{ g/cm}^3$. Temperature 25 °C

limiting both high product flux and its purity. Methods of controlling and possibly reducing c_w , for example by means of turbulence promotion, are clearly important.

10 — CONCLUSIONS

1 — Osmotic pressure is the controlling resistance in the «pre-gel» region, hydraulic resistance through the «gel» layer, then being an additional significant resistance after the constant flux condition has been reached. The assumption of negligible hydraulic resistance through the concentration boundary-layer is probably reasonable but might be less so as c_w approaches c_g . Investigation of this by alternative techniques are being carried out.

2 — Because of the high permeability to water of ultrafiltration membranes surface polarisation is very high, even though the bulk solution may be quite dilute.

3 — This high polarisation is a severe limitation of product flux by causing significant interfacial osmotic pressures that are comparable with the total pressure difference used in the ultrafiltration process.

4 — In addition, although the intrinsic rejection properties of the membranes may approach 100 %, significant solute leakage occurs because of the high concentration at the solution/membrane interface. In this work effective solute rejections of only 90-95 % were obtained although the intrinsic rejection was 99.85-99.89 %.

5 — A limiting solute concentration (c_g) at the solution/membrane interface was found above which increases in pressure difference across the membrane did not result in any further increase in product flux. For the polyethylene glycol solutions used c_g was found to be approximately 0.11 g/cm³. This is much less than the solubility limit in solution.

NOTATION

- a — equivalent fraction of area of membrane containing non-rejecting pores
 c — solute concentration in solution
 D — solute diffusivity in solution
 d — depth of flow channel
 J_d — distilled water flux at pressure difference Δp [equation (8)]

- J_s — solute flux [equation (3)]
 J_v — product flux [equation (7)]
 k₁ — solute mass transfer coefficient [equation (2)] = D/δ
 P_s — solute permeability through membrane [equation (3)]
 p — pressure
 R — resistance to solvent flux
 R_i — intrinsic rejection coefficient = 1 - c_p/c_w
 R_o — observed rejection coefficient = 1 - c_p/c_b
 R_e — Reynold number for flow channel = 2 u d/ν
 Sh — Sherwood number = 2k₁ d/D
 Sc — Schmidt number = ν/D
 \bar{u} — average solution velocity in flow channel
 y — distance in channel above membrane surface

SUBSCRIPTS

- b — bulk solution
 bl — concentration boundary-layer
 calc — calculated
 expt — experimental
 g — «gel» layer
 m — membrane
 p — product
 w — solution/membrane interface

GREEK LETTERS

- Δp — total pressure difference
 Δπ — osmotic pressure difference
 δ — equivalent thickness of concentration boundary-layer
 ν — solution kinematic viscosity
 π — osmotic pressure

REFERENCES

- [1] SCHMIDT, W., *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **99**, 337 (1856).
- [2] BECHHOLD, H., *Z. Physik Chem. (Frankfurt)*, **60**, 257 (1907).
- [3] BECHHOLD, H., *Biochem. Z.*, **6**, 379 (1907).
- [4] BECHHOLD, H., *Z. Physik Chem.*, **64**, 328 (1908).
- [5] MARTIN, C. J., *J. Physiol. (London)*, **20**, 367 (1896).
- [6] FERRY, J. D., *Chem. Rev.*, **18**, 373 (1936).
- [7] PORTER, M. C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **11**, 234 (1972).
- [8] LACEY, R. F. and LOEB, S., «Industrial Processing with Membranes», Wiley-Interscience, London, 1972.
- [9] BLATT, W. F., DRAVID, A., MICHAEL, A. S. and NELSON, L., in «Membrane Science and Technology», Ed. J. E. Flinn, Plenum Press, New York, 1970.
- [10] BAKER, R. and STRATHMAN, H., *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1215 (1970).
- [11] GOLDSMITH, R. L., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **10**, 113 (1971).

- [12] KOZINSKI, A. A. and LIGHTFOOT, E. N., *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, **18**, 1030 (1972).
- [13] CARTER, J. W. and DE, S. C., *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **53**, 16 (1975).
- [14] CARTER, J. W., «Membrane Processes», International Association of Water Pollution Research, Continuing Education Conference, University of Birmingham, 1974.
- [15] DEJMEK, P., «Permeability of the Concentration Polarisation Layer in Ultrafiltration of Macromolecules», Symposium «Separation Processes by Membranes, Ion-exchange and Freeze Concentration in the Food Industry», International Union of Food Science and Technology and Fédération Européenne de Génie Chimique, Paris, 1975.
- [16] CARTER, J. W., PSARAS, G. and PRICE, M. T., *Desalination*, **12**, 177 (1973).
- [17] HARRIOT, P. and HAMILTON, R. M., *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 1073 (1965).
- [18] VAN OSS, C. J. and BRONSON, P. M., *Separation Sci.*, **5**, 63 (1970).

RESUMO

Citada pela primeira vez há mais de um século e usada na separação de colóides e cristalóides, a ultrafiltração é hoje aceite como um processo industrial em rápido desenvolvimento

utilizado na concentração, purificação, desidratação e fracionamento de soluções de macromoléculas e solutos coloidais nas indústrias de alimentação, de tratamento de efluentes e outras. As membranas são fabricadas a partir de uma gama variada de produtos que incluem compostos celulósicos, polielectrólitos, poliolefinas e outros materiais não especificados pelos fabricantes. Existem no mercado com tamanhos de poro capazes de distinguir entre espécies coloidais e moleculares na gama dos 10 Å a 10 µm. O trabalho descrito neste artigo envolveu a preparação de membranas porosas, semipermeáveis, de acetato de celulose que foram subsequentemente usadas no estudo da ultrafiltração de soluções aquosas de polietilenoglicol (peso molecular 15000-20000) que se fazem passar sobre a membrana a pressões aproximadas de 0,05-0,5 MN/m² (5-70 lb/in²).

Propõe-se um modelo para descrever a transferência de soluto e solvente na camada limite de concentração e através da membrana que permite determinar os coeficientes de transferência. As previsões de pureza e fluxo do produto baseadas nestes coeficientes foram satisfatórias. Verificou-se que a polarização de concentração à superfície da membrana era extremamente elevada com concentrações de superfície cerca de cem vezes a do grosso da solução, devido aos fluxos elevados através das membranas. Em consequência, foram observados valores de rejeição do soluto (baseados na concentração do grosso da solução) de 90-95 % muito embora a rejeição intrínseca da membrana (baseada na concentração à superfície da membrana) fosse de cerca de 99,9 %.

J. W. CARTER

University of Birmingham, U. K.

H. HUSAIN

Pakistan Institute of Nuclear Science

D. J. BARRETT

Albright and Wilson Ltd., U. K.



THE ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE BY DEEP BEDS OF MOLECULAR SIEVE ADSORBENTS⁽¹⁾

This work was carried out as part of a study of the gas coolant purification system for the High Temperature Nuclear Power Reactor (Dragon Reactor). Carbon dioxide and water vapour occur as impurities in the coolant gas and this combined experimental and mathematical study is concerned with the adsorption of carbon dioxide from flows of nitrogen and helium by fixed beds of granular 4A and 5A molecular sieve adsorbents. Analysis of break-through curves at various partial pressures enabled equilibrium and rate data to be determined which can be used confidently to predict performance. The partial differential equations used for the predictions take into account mass transfer resistances due to the concentration boundary-layer round the granules and solid diffusion in the adsorbed phase in addition to a non-linear (Langmuir) isotherm. The solution of these equations is carried out by an implicit integration procedure so that gas and solid phase concentrations are calculated as a function of bed-length and time. An empirical method is also presented which enables the shape and length of the Mass Transfer Zone (MTZ) to be followed throughout the fixed adsorbent column and can be used to save excessive computing in solving the theoretical equations for deep beds.

1 — INTRODUCTION

Investigations of the adsorption of carbon dioxide from flows of nitrogen and helium by fixed beds of 4A and 5A molecular sieves up to 2 m deep were carried out [1, 2] as part of a study of the coolant purification system for the H.T.R. (Dragon Reactor) [3]. A pore diffusion model for adsorbed phase transport was used to describe some of this work [4] and was also developed to predict the simultaneous adsorption of carbon dioxide and water vapour by fixed beds of 4A molecular sieves [5]. The partial differential equations were integrated by means of a numerical procedure and to speed up the calculation a solid diffusion model of adsorbed phase diffusion was also developed. This is presented in this paper with comparisons of predictions of the time dependent concentration curves with experimental results for beds of 4A and 5A molecular sieves operating under isothermal conditions. In addition, an empirical method [4] is used which shows the development of the mass transfer zone (MTZ) as it moves through the bed.

2 — THEORETICAL ASPECTS

The following partial differential equations can be derived to describe the adsorption of a dilute impurity from a steady gas flow by a fixed bed of adsorbent. These equations include respectively the mass balance, the rates of transport of impurity across the boundary layer and the gas/adsorbent interface and diffusion in the solid phase:

$$-G \frac{\partial y}{\partial z} - \varepsilon_b \rho_b A \frac{\partial y}{\partial t} = \rho_b \frac{\partial \bar{w}}{\partial t} A \quad (1)$$

(¹) Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	400
Transport processes	150
Reaction engineering	120
Environmental engineering	120
Management studies	120

This paper was presented at the Transport processes section.

$$= k_{ya}(y - y_s)A \quad (2)$$

$$= - aD\rho_g \left(\frac{\partial w}{\partial r} \right)_{r=b} A \quad (3)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad (4)$$

These equations can be transformed into the following dimensionless forms for integration and for generalized use:

$$- \frac{\partial u}{\partial Z} = \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial T_i'} \quad (5)$$

$$= u - v_{i,s} K_i/K \quad (6)$$

$$= - N_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial R} \right)_{R=1} \quad (7)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial T_i'} = \frac{N_i}{3} \left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial v_i}{\partial R} \right) \quad (8)$$

The ratio of equilibrium coefficients K_i/K is derived from the Langmuir isotherm equation which was used to correlate the equilibrium data:

$$w^* = \frac{w_m b' p}{1 + b' p} = \frac{(w_m b' P M_b / M_a) y}{1 + (b' P M_b / M_a) y} \quad (9)$$

so that:

$$\frac{K_i}{K} = \frac{1 + (b' P M_b / M_a) u y_i}{1 + (b' P M_b / M_a) y_i} \quad (10)$$

Equations (5) to (8) are coupled hyperbolic and parabolic partial differential equations which were solved by an implicit finite difference method of numerical integration, with equation (10), from the following boundary conditions:

$$\begin{aligned} T_i' = 0, Z \geq 0 : u &= \exp(-Z), \text{ all } v_i = 0 \\ T_i > 0, Z = 0 : u &= 1.0 \end{aligned} \quad (11)$$

These represent an adsorbent bed initially free of adsorbate and a steady gas flow at a constant

inlet composition. The solution began at Z and $T_i' = 0$ and proceeded by discrete intervals in the independent variables Z , T_i' and R to calculate the values of the dependent variables u , \bar{v}_i and v_i . The equations were programmed in Fortran and run on the KDF9 digital computer at the University of Birmingham. Convergence tests were carried out using a range of values of the finite difference intervals. Details of the numerical integration method have been published previously [6] for a similar but more complicated problem.

3 — EXPERIMENTAL EQUIPMENT AND METHODS

A closed loop flow system was used containing two 1.85 m deep by 0.051 m internal diameter adsorber beds and a special diaphragm recirculating compressor. Also pressure and flow measuring equipment for the main and impurity flows to give the required flow rates and concentrations, regenerable molecular sieve purifiers for the circuit gas and temperature control equipment for the gas entering the test adsorbers. Gas sample points at regular intervals along the bed enabled concentration/time measurements to be made at different bed lengths. The adsorbers had a helical pipe coil and a «dead» type electrical heating element wound on the outside. During adsorption water at a controlled temperature was passed through the coil to maintain isothermal operation. Regeneration was controlled at 600-620 °K using the heating element and preheated evaporated liquid nitrogen flowing in the reverse direction to adsorption. Carbon dioxide was measured by an IRGA and water by an electrolytic hygrometer, its concentration being maintained at less than 0.5 v.p.m. Details of the molecular sieves (Grace-Davison) used are given below.

	M. S. 5A	M. S. 4A
Mesh size	8-12	8-12
External granule area m ² /m ³	1572	1572
Granule density kg/m ³	1120	1120
Bed density kg/m ³	729	760
Granule peak pore radius m × 10 ⁶	0.0625	0.050

4 — RESULTS AND DISCUSSION

Fixed bed experiments were carried out at different carbon dioxide partial pressures up to 0.4 mm mercury approximately and a total pressure of 1.20 atmospheres. Isotherm data was obtained by mass balances on these breakthrough curves and also from the velocity of the stoichiometric front,

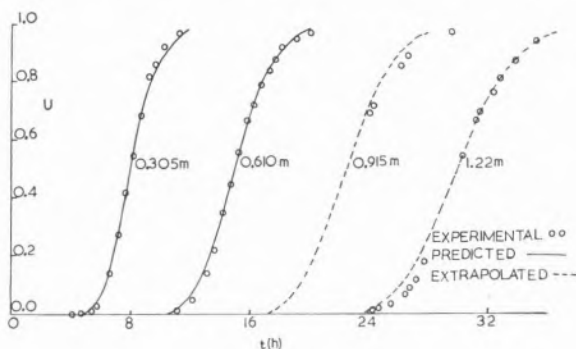


Fig. 1
Breakthrough curves: $N_2/CO_2/MS$ 5A system.
Velocity 5.0 m/min

Experimental fixed bed data for the 5A and 4A systems, at the same bed velocity of 5.0 m/min and at 25 °C, are presented in figs. 1-4 with values predicted by the solution of the previous equations. The CO_2 partial pressures were 0.074 and 0.360 mm mercury respectively. The calculation procedure was to determine the value of D/b^2 (in N_i) which predicted the first breakthrough curve and then

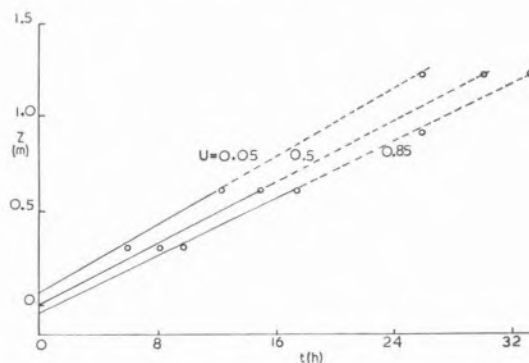


Fig. 2
MTZ development: $N_2/CO_2/MS$ 5A system.
Velocity 5.0 m/min

V_{SF} . The latter was used to calculate the equilibrium adsorption for the bed as follows:

$$w_i^* = G_{CO_2} / (A \rho_b V_{SF}) \quad (12)$$

The velocity of $u = 0.50$ gave the value of V_{sf} and the values of w_i^* from this agreed with the mass balance values to within 1%. The Langmuir isotherm correlations and the rate data were:

	M.S.5A/ CO_2/N_2	M.S.4A/ CO_2/He
w^*	$\frac{0.0275p}{1 + 0.865p} \pm 6\%$	$\frac{0.1124p}{1 + 3.455p} \pm 6\%$
$D/b^2(h^{-1})$	0.402	0.040

Because p is low, the 5A isotherm is almost a straight line whereas the 4A is of a much more favourable shape. Also the 5A capacity is the lower. These differences are considered to be due at least partly to the co-adsorption of nitrogen in the 5A system because it is known to be significantly adsorbed by both 4A and 5A M. A. [7].

use it to predict later curves. This was done very accurately for the second breakthrough curve (figs. 1 and 3) but an extrapolation method was used for the later ones. This is given in figs. 2 and 4 in which the position along the beds of $u = 0.05$, 0.50 and 0.85 are plotted against time. It appears that the velocity of each concentration is approximately constant so that its position at later times may be determined by extrapolation. The breakthrough curves so obtained for the last two bed lengths for the 5A and 4A systems are plotted in figs. 1 and 3 and also show good agreement with experiment. The MTZ in the bed will expand from the start of adsorption until it reaches a steady shape at which the rate of feed of impurity into it is exactly balanced by the rate of adsorption. The higher capacity and more favourable shape of the 4A isotherm shows in fig. 4 that it has effectively reached a stable shape whereas it is still expanding in the 5A system in fig. 2. The bed lengths required to obtain a stable shape calculated by a MTZ model [8] are approximately 1 m and 8 m for the 4A and 5A systems respectively. It may therefore be concluded that a solid diffusion model of adsorbed phase transport can give excellent

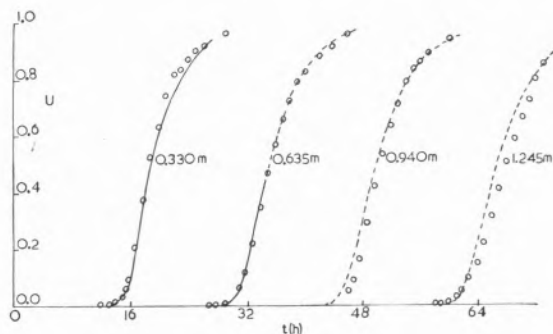


Fig. 3
Breakthrough curves: He/CO₂/MS 4A system.
Velocity 5.0 m/min

predictions although pore diffusion is thought to be the actual mechanism [4]. Also, the assumption of constant velocities of gas-phase concentrations will save computing time but would not anticipate the formation of a stable MTZ. The 4A molecular sieve system had the higher capacity and the shorter MTZ lengths, showing the more effective use of the fixed bed of adsorbent.

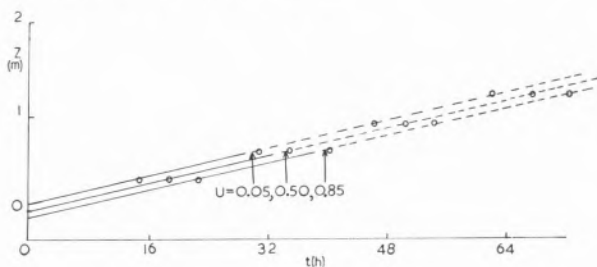


Fig. 4
MTZ development: He/CO₂/MS 4A system.
Velocity 5.0 m/min

NOTATION

- A — fixed bed cross sectional area
- a — external area of granules
- b — mean adsorbent granule radius
- D — effective adsorbate solid diffusion coefficient
- G — inert gas flow rate
- G_{CO₂} — rate of CO₂ feed
- K — linear equilibrium coefficient
- k_y — gas-film mass transfer coefficient
- M_a, M_b — molecular weights of adsorbate and inert gas respectively
- N_i — dimensionless resistance parameter = $\frac{3\rho_b K_i D}{(k_y a b^2)}$
- p — partial pressure of adsorbate
- P — total pressure
- R — dimensionless granule radius = r/b
- r — radius inside adsorbent granule

- T_i' — dimensionless time = $t'k_y a / (\rho_b K_i)$
- t — time from start
- t' = $t - z\varepsilon_b \rho_f A / G$
- u — dimensionless gas phase composition = y/y_i
- V_{SF} — velocity of stoichiometric front
- v_i — dimensionless absorbed-phase composition = w/w_i^*
- w_i* — $K_i y_i$
- y — adsorbate mass concentration in inert gas
- Z — dimensionless fixed bed length = $z k_y a A / G$
- z — fixed bed length
- ε — voidage fraction
- ρ — density
- b' and w_m — constants in the Langmuir isotherm equation
- w — concentration on solid

SUBSCRIPTS

- b — fixed bed
- f — fluid (inert gas)
- g — adsorbent granule
- i — (based on) inlet to fixed bed
- s — granule surface

SUPERSCRIPT

- * — equilibrium value

REFERENCES

- [1] BARRET, D. J., «Ph. D. Thesis», University of Birmingham, 1971.
- [2] HUSAIN, H., «Ph. D. Thesis», University of Birmingham, 1972.
- [3] HARPER, C., *Chem. Engr.*, **263**, 271 (1972).
- [4] CARTER, J. W. and HUSAIN, H., *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **50**, 69 (1972).
- [5] CARTER, J. W. and HUSAIN, H., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 267 (1974).
- [6] CARTER, J. W., *Trans. Inst. Chem. Engrs. (London)*, **44**, T253 (1966).
- [7] CAPP, P. D., «Dragon Project Document DPTN/25», 1970.
- [8] CARTER, J. W. and HUSAIN, H., *Dechema Monograph.*, **73**, 9 (1974).

RESUMO

Apresenta-se parte de um estudo sobre sistemas de purificação do gás refrigerante para o Reactor Nuclear de Alta Temperatura (Dragon Reactor). O CO₂ e o vapor de água aparecem como impurezas do gás refrigerante, tendo os estudos teóricos e experimentais incidido sobre a adsorção do CO₂ existente em fluxos de azoto e hélio por meio de crivos moleculares adsorventes granulares de 4 Å e 5 Å dispostos num leito fixo. Determinaram-se valores no equilíbrio e de velocidade do processo de adsorção que permitem prever, com confiança, a eficiência do processo.

C. McGREAVY

A. NOVAIS

Leeds University
England



SCALE-UP PROBLEMS IN DESIGN OF MIXED-ACID NITRATION PLANTS ⁽¹⁾

Some factors related to the scale-up problems of processes for the two-phase mixed-acid nitration of hydrocarbons are discussed, with particular reference to the design of multipurpose plant. By placing some emphasis on the overall characteristics, the relevance of certain fundamental processes can be evaluated. It is demonstrated that the rate of reaction is the most important factor, and the related mechanisms are discussed in some detail. Particular attention is paid to the question of uncertainty in some of the parameters which are nevertheless important and how this can be taken account of in the design.

1 — INTRODUCTION

It has always been a particular difficulty in the scale-up of process plant that, in utilizing laboratory data, the various rate-controlling processes change, and it is not easy, or even possible in some cases, to say in what manner this will occur. Such a situation arises with the mixed acid nitration of aromatics, where the dispersion characteristics of the phases and the mass transfer effects are greatly influenced by the scale of operation, as well as the degree of agitation. And although this may originate in the reaction section of the full-scale plant, its effect will influence the overall behaviour of the process. An important design consideration, therefore, is the extent to which uncertainty in certain fundamental data must be taken into account. Moreover, it is useful to look at what may be regarded as the inverse problem, namely, the identification of the basic processes which have greatest effect on the gross behaviour of the plant. Such an approach is particularly useful in pointing to those effects which need more detailed study, rather than relying on intuition, which can often be wrong.

This paper is intended to explore some of these problems in relation to the above-mentioned nitration process with special reference to the design of multipurpose plant, suitable for the manufacture of a number of related products. At any one time, using the appropriate feeds and operating conditions and, where necessary with minor rearrangements of the equipment, it is possible to produce one of a group of closely related products. Normally, in such cases, there will be limited production runs, so that at any

(1) Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	400
Transport processes	150
Reaction engineering	120
Environmental engineering	120
Management studies	120

This paper was presented at the Reaction engineering section.

particular time, the plant can be used to manufacture the material in demand. The specific problem to be considered here refers to the mixed acid nitration of benzene, toluene and monochlorobenzene. It will be seen that difficulties can arise in determining the relative magnitude of the kinetic and transport terms in the rate equations and cannot always be resolved even in laboratory scale investigations.

2 — LABORATORY STUDIES OF MIXED ACID NITRATION

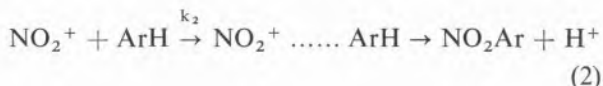
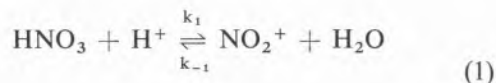
The system is heterogeneous since the acids are essentially immiscible with the hydrocarbon for practical purposes, although there must be a limited distribution between the phases for reaction to occur. To promote the overall reaction, it is important to maximize the exchange interfacial area between the phases to promote mass transfer, as well as the relative concentrations of acids since these also influence the rate of the chemical reaction.

It is still a matter of controversy as to whether the mechanism is diffusion or kinetically controlled. The processes occurring can be described as the following sequence of events:

- a) Transport of the aromatic, ArH, to the interface. For an agitated system, where the organic phase is dispersed in the continuous acid phase, this takes place inside a drop.
- b) Transport of the ArH from the interface to the bulk of the acid phase.
- c) Formation of the nitrating agent, NO_2^+ , in the acid phase.
- d) Electrophilic attack of the NO_2^+ on the ArH to form the nitroderivative.
- e) Removal of the nitroderivative from the acid to the interface.
- f) Transport of the nitroderivative from the interface to the bulk of the organic phase.

A similar scheme could, in principle, take place in respect of the NO_2^+ , which would be transferred to the organic phase. However, the available evidence suggests that this mechanism does not play a very important role [5].

Some disagreement exists as to the relative importance of stages *b*), *c*), *d*). Steps *c*) and *d*) can be described respectively by:



Recently, CHAPMAN, COX and STRACHAN [8] gave evidence that the equilibrium given by (1) can be disturbed and the direct reaction (formation of NO_2^+) can become the rate-limiting kinetic step, leading to very low reaction rates. This requires pure aromatic as the organic phase (so as to allow concentrations in the acid phase of the order of $10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$, in the case of toluene) and high concentrations of sulphuric acid in the acid phase (72-78 wt. %). For the average operating conditions in a typical plant, such levels of concentration are not normally encountered, so it will only be necessary to consider *b*) and *d*).

3 — RATE EQUATIONS

Cox and Strachan have made a particular study of the two phase nitration of toluene and monochlorobenzene. By investigating both the homogeneous and two phase systems they were able to propose a single rate equation that allows for both kinetic and diffusional processes to be taken into account, resulting in an equation of the form:

$$\text{rate} = \frac{k_2[\text{HNO}_3]a'k_{\text{AR}}[\text{Ar}]_a^s}{k_2[\text{HNO}_3] + a'k} \quad (3)$$

In previous work, it has been common practice to explicitly introduce a term for the stirring conditions, reflecting the contacting efficiency [1, 2]. It was assumed that contacting efficiency was a parameter that could be either simply made to approach unity by good agitation, or corrected for in terms of the operating variables. However, the evidence indicates that for the average experimental conditions used by these workers, diffusional effects could not have been negligible [9].

While it has been possible to resolve the rate controlling steps for the nitration of toluene and chlorobenzene, it has proved intractable as far as benzene is concerned. Studies were carried out by BIGGS and WHITE in 1956 [4], and TAUSHAN, KAFAROV and PEROV in 1967 [3]. The former made a very thorough investigation of the kinetics and proposed an empirical correlation having very little theoretical justification:

$$\text{rate} = 1.233 \times 10^8 x_{\text{N}}x_{\text{B}}(V_{\text{A}} + 0.0252V_{\text{A}}^2) \times (x_{\text{N}} + 1.56x_{\text{S}} - 0.23x_{\text{W}}) \exp(8521/T - 13.23) \quad (4)$$

Taushan *et al.* assumed that good agitation would justify the use of a pseudo-first order rate equation, but unfortunately, this is not true.

3.1 — FACTORS AFFECTING THE RATE EQUATION

Cox and Strachan have shown that whether the two phase nitration of toluene is kinetically or mass transfer controlled depends on the relative values of $k_2[\text{HNO}_3]$ and $a'k$ in equation (3). If $k_2[\text{HNO}_3]$ is very much smaller than $a'k$, the rate will be kinetically controlled, whereas if it is very much greater, the rate will depend on mass transfer. It is useful to review how other factors influence these terms [5, 6, 7, 8, 9, 10].

3.2 — TEMPERATURE

As would be expected, the rate of reaction increases with temperature and this dependence has been used as a criterion for justifying the reaction mechanisms. HANSON *et al.* [9] have questioned the validity of this, since temperature affects the distribution coefficients between the phases and the concentration of the nitrating agent. The rate constant k_2 increases with temperature and for an acid phase of 70.2 % sulphuric acid and 0.032 mol. l⁻¹ nitric acid initial concentration, Cox and Strachan found the rate constants shown in Table 1, assuming the nitronium ion is the nitrating agent (expressed in terms of the concentration of nitric acid).

Equation (1) will have an equilibrium constant such that, at a given temperature and acid composi-

Table 1
Influence of temperature on rate constants

	Temperature range °C	$k_2(\text{l.mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
Chlorobenzene	20-35	$1.06 \times 10^{-2} - 4.28 \times 10^{-2}$
Toluene	20-35	2.71 - 10.36

tion, the ratio $[\text{NO}_2^+]/[\text{HNO}_3]$ will remain constant at ca. 10^{-8} (68 % sulphuric acid at 25 °C). Although there is insufficient data available on the aqueous nitric-sulphuric acid system to allow calculation of the nitronium ion concentration, Hanson *et al.* showed that in nitric acid, a 10 °C increase in temperature would cause the concentration to fall by about 10 %.

The saturation concentration of aromatic in the interface will also increase with temperature, as can be seen in Table 2. Assuming that the aromatic and nitroderivative form solutions which deviate only slightly from ideal behaviour, $x_{\text{AR}}[\text{Ar}]_{\text{a}}^{\text{s}}$ will then be the maximum possible concentration of aromatic compound in the acid phase.

Values of $a'k$ were first estimated by Cox and Strachan for toluene and ranged from 0.25 to 0.42 s⁻¹ for temperatures between 15 °C and 35 °C in 70.2 % sulphuric acid. These values are in good agreement with those for mechanically agitated liquid contactors (0.03 to 0.4 s⁻¹). Moreover, it is possible to predict that the value of $a'k$, with efficient stirring, will not exceed 0.5 s⁻¹. More recently, an improved estimate of $a'k$ has been determined (0.069 s⁻¹ in 70.6-71.6 % H₂SO₄ at 25 °C), which should not change much at lower concentrations of sulphuric acid.

As the temperature increases, the coefficient $a'k$ also increases, as is evident from Table 3. This would arise from the fact that k is proportional to $T^{1/2}/\mu$, where T is the absolute temperature and μ is the viscosity of the acid phase; it may be assumed that a' is relatively unaffected by the temperature.

3.3 — CONCENTRATIONS OF ACIDS

The rate constant k_2 should be strongly dependent on the concentration of sulphuric acid present in the acid phase. Cox and Strachan estimated the

Table 2

Solubilities of toluene and chlorobenzene in the acid phase

	70.2 % H ₂ SO ₄ ; 0.032 mol. l ⁻¹ HNO ₃		25° C; 0.56 mol. l ⁻¹ HNO ₃	
	Temp. range (°C)	Solubility (mol. l ⁻¹)	Range % H ₂ SO ₄	Solubility (mol. l ⁻¹)
Toluene	15-35	1.83 × 10 ⁻³ – 2.70 × 10 ⁻³	62.4 – 77.75	2.02 × 10 ⁻³ – 3.19 × 10 ⁻³
Chlorobenzene	15-35	1.7 × 10 ⁻³ – 2.59 × 10 ⁻³	—	—

values of k_2 presented in Table 4 on the basis of earlier work by Schofield *et al.* Sulphuric acid will also influence the solubility of toluene in the acid phase and there will be an effect of nitric acid on the magnitude of k_2 .

3.4 — AGITATION

All workers have recognized that the reaction rate is strongly dependent on the stirrer speed, but it was Hanson *et al.* who cast doubts on the possibility of eliminating diffusional resistances by high stirring speeds. While the rate shows an initial steep rise with agitation rate, followed by a more gradual steady increase, it does not appear to reach a constant value. Stirring does increase the magnitude of $a'k$, as shown in Table 3, and in cases where $k_2[\text{HNO}_3]$ is of the same order of magnitude or less than $a'k$, increasing the agitation

will allow the kinetic mechanism to be rate-limiting. In all other cases, it will tend to be diffusion controlled.

Both a' and k will increase individually with more vigorous mixing, the values depending on whether the reactor is baffled or not [7], with $a'k$ being greater in baffled vessels, as might be expected from the greater dispersion. In fact $a'k \propto N^{2.1}$ for baffled and $N^{1.8}$ for unbaffled vessels. Since a' is usually proportional to $N^{1.2}$, k is approximately proportional to N . This law is not strictly followed since the contribution from a' also reflects the changes in the process associated with the controlling drop size [7].

Table 3

Values of $a'k$ for the nitration of toluene
(69.6 % H₂SO₄; 0.56 mol.l⁻¹ HNO₃)

Temperature (°C)	$a'k$ (s ⁻¹)	N(rpm)	$a'k$ (s ⁻¹)
15	0.068*	1750	0.0172**
25	0.074	2000	0.0444
35	0.087	2250	0.0530
45	0.118	2500	0.0707
		2750	0.0893
		2900	0.0916

* All runs at 2500 rpm.

** All runs at 25 °C [7].

Table 4

Estimated values of the rate constant k_2 (25 °C)

	Range of % H ₂ SO ₄	k_2 (l.mol.s ⁻¹)
Toluene	62.4 – 77.75	1.12 × 10 ⁻² – 2.29 × 10 ³

Hanson *et al.* have also shown that besides its influence on the mass transfer, agitation also determines the relative hold-up of the two phases, and hence the effective residence time. In their work, it was not until the stirrer speed exceeded 3000-4000 rpm that the hold-up became constant. More generally, the size of the vessel has to be taken into account as well [7], since comparing Reynolds numbers for their equipment, as defined by LAITY and TREYBAL [13], it was observed that higher speeds would be required in vessels with larger volume. Consequently, considerably higher

agitation rates should be used in industrial size reactors, and the required degree of agitation may never be reached.

3.5 — OTHER FACTORS

Hanson *et al.* showed that under identical conditions of feed rates, agitation and temperature, dispersion of the organic phase in the acid resulted in higher conversion of chlorobenzene than when the acid was dispersed. This suggests that the mass transfer has been affected by the change in drop size and the direction of mass transfer. Unfortunately, no quantitative analysis has been possible.

Another observation made by COX and STRACHAN [7] is that interfacial tension seems to be of some importance. As the reaction proceeds, the rate should decrease since $x_{AR}[Ar]_a^s$ decreases. That

as can be justified by carrying out sensitivity tests for the whole plant. As far as economic evaluation is concerned, this section contains all the significant relevant variables. Benzene, toluene or chlorobenzene can be used as the organic feed, with two additional reactors being needed for the latter, to produce the corresponding nitroderivative. The operating conditions, particularly temperatures, are different in each case but of the same order of magnitude. Table 5 summarises the specifications of the reactors. A mixture of 80% H_2SO_4 and 96% HNO_3 is admitted to reactor R2, and the molar ratio (nitric acid : organic feed) is kept constant at 1 (stoichiometric ratio) or slightly higher i.e. excess of nitric acid. The scrubber, R1, is essentially a reactor where the pure feed is allowed to react with the excess acid contained in the acid phase recirculated from centrifuge C2.

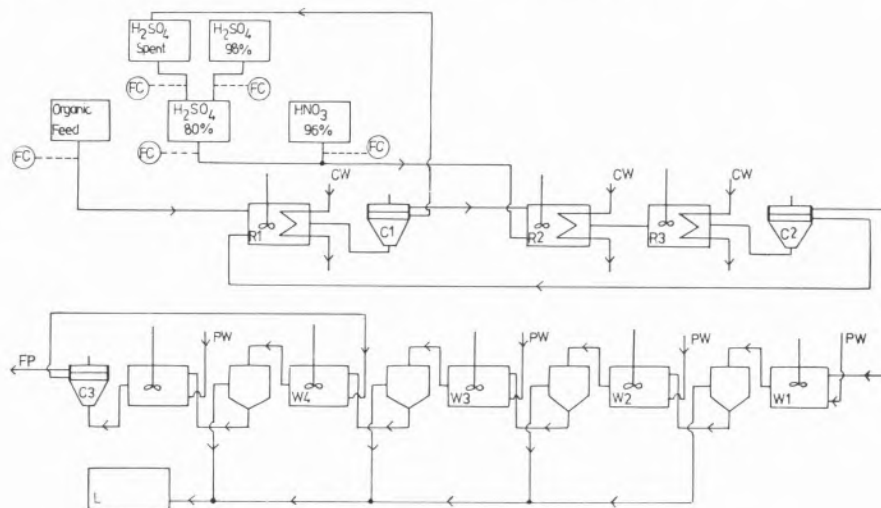


Fig. 1

Process flowsheet of multipurpose nitrating plant

C — centrifuge; CW — cooling water; FC — flow meter;
L — labyrinth; PW — processing water; R1 — scrubber;
R2 — first reactor; R3 — second reactor; W — washer

it does not, appears to be attributable to a compensating increase in a' arising from the lowering of the interfacial tension by the products.

4 — MULTIPURPOSE NITRATING PLANT

The flowsheet shown in fig. 1 is taken from a typical existing plant for manufacture of the products being considered. Attention need only be given to the first part of the process involving the reactors,

5 — PROCESS ANALYSIS

Detailed examination of the characteristics of the process is conveniently realized by using a simulation program [15, 16], where details of the reacting system can be incorporated into the unit computations associated with the reactors. Thermodynamic properties, must also be provided to cover the appropriate range of variables, as well as suitable mathematical routines (CONBW) to monitor the

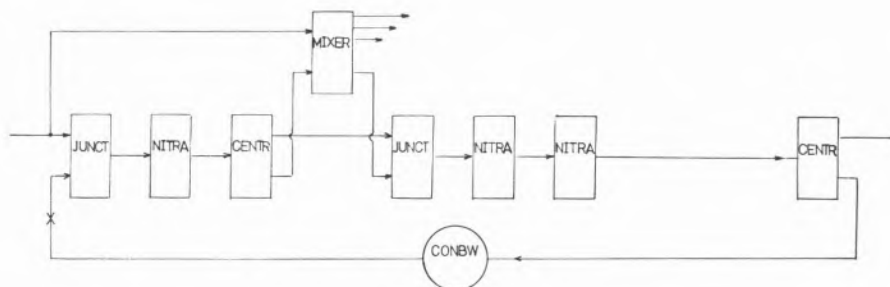


Fig. 2

Information flowsheet of first part of plant, for computer simulation

CENTR — subroutine for the simulation of the centrifuge

CONBW — subroutine for testing the numerical convergence of the recycle loop

JUNCT — subroutine for adding two streams with different composition and temperature

MIXER — subroutine for the mixing of the acids

NITRA — subroutine for the simulation of the reactors and scrubber

computational procedures involved in carrying through mass and energy balances. The corresponding information flow diagram describing the relationship between the unit computations is shown in fig. 2, each unit being computed in the performance mode i.e. given the input streams, the output-streams can be calculated using the parameters of the unit and mathematical model [16].

6 — CASE STUDIES

The most satisfactory rate expression for the simulation of the reactors is clearly equation (3), and it certainly applies to the heterogeneous nitration of toluene and chlorobenzene. It could also be expected to apply to benzene because:

- i) As far as electrophilic attack by the nitronium ion on the aromatic is concerned, benzene should show a reactivity intermediate between that of toluene and chlorobenzene, and the mechanism of attack by the nitrating agent must be similar. This is justified by the structural similarity of the aromatics and the presence of the substitution groups. The methyl- and chloro- groups, compared with hydrogen, should show respectively, a greater and less stabilizing influence on the carbonium ion.
- ii) Because of the structural similarity and the identical composition of the acid phase, the transport

and thermodynamic properties for benzene should be of the same order of magnitude as those for toluene and chlorobenzene.

This suggests that some sort of interpolation method for estimating the parameters might be feasible, the ultimate test being that the predictions should agree with plant data. To reach this stage, it is convenient to make some preliminary evaluations on the toluene system since a reasonable amount of information on this is available in the literature, as well as operating data. Confirmation of any success can then be made with chlorobenzene before trying to apply it to benzene.

6.1 — NITRATION OF TOLUENE

6.1.1 — LABORATORY STUDIES

HANSON *et al.* [10] measured the rate of nitration of toluene in a bench-scale CSTR using an initial molar composition of 15 % HNO_3 , 30 % H_2SO_4 , and 55 % H_2O . For a feed phase ratio of 1 : 1 and a space time of 2.41 min. they obtained curves of overall reaction rate against agitation rate in rpm at different temperatures over the range 2-48 °C. A sharp rise was noted up to about 3000 rpm and above this there was a small but constant increase.

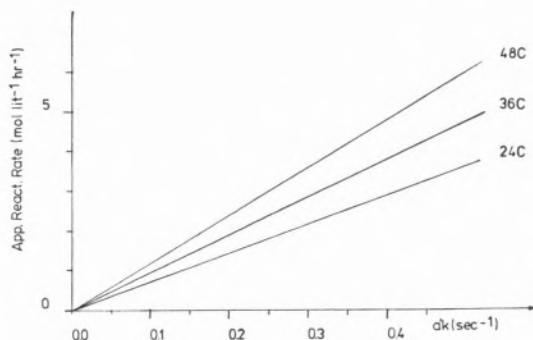


Fig. 3

Predicted overall reaction rates for toluene as a function of the kinetic parameter $a'k$ (sec^{-1}) at 24 °C, 36 °C and 48 °C for toluene

Using the simulation program and Cox and STRACHAN'S data for k_2 [6] in equation (3), predictions of the above runs can be made assuming that:

$$\begin{aligned} \text{reactor volume} &= 43.44 \times 10^{-3} \text{ l} \\ \text{toluene flow rate} &= 0.1227 \text{ Kmole/day} \\ \text{acid} &= 0.4027 \text{ Kmole/day} \end{aligned}$$

A correction to k_2 to allow for the temperature (at 70.2 % H_2SO_4) can be predicted from the following equation [6]:

$$\log k_2 = 12.421 - \frac{3.541 \times 10^3}{TC + 273.2} \quad (5)$$

It is, of course, impossible to predict $a'k$, but a number of different values can be tried over the

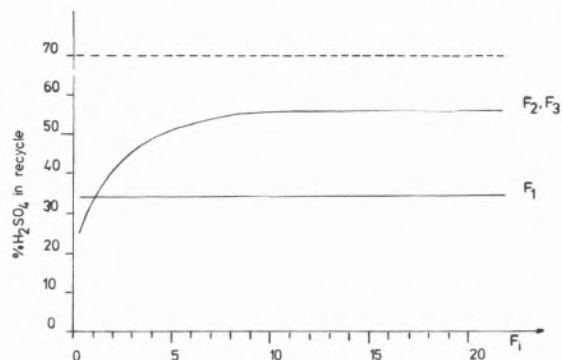


Fig. 4

Effect of empirical correction factors (F_i) in rate equation on the concentration of sulphuric acid in the cycle

feasible range ($0-0.5 \text{ s}^{-1}$) to see if any special behaviour is observed. The predicted production takes in the reactor [10] for temperatures of 24, 36, 48 °C are shown in fig. 3. Note that no points of inflexion are found, as might be expected, from the dependence of $a'k$ on N .

6.1.2 — COMPARISON WITH PLANT DATA

Typical data for 6½ days production are:

Materials used: toluene 123.4 tonnes
nitric acid 90.4 tonnes
Mononitrotoluene produced (96.6 % yield) = 177.7 tonnes
Sulphuric acid (80 %) gave 70 % spent acid
Reactor temperatures (°C) 30 (Scrubber), 40 (R1) and 45 (R2).

Equation (5) can be used to estimate k_2 , and for the figures quoted above, the flowrate of toluene may be taken as 206 Kmole/day and the acid ratio as 1.18. It is possible with this information to carry out a simulation of the process assuming a

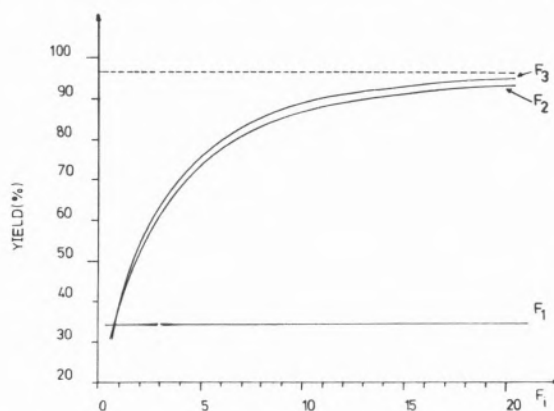


Fig. 5

Effect of empirical correction factors (F_i) in rate equation on the yield

minimum yield of 96.6 % and 70 % sulphuric acid in the recycle. However, to estimate the rate, equation (3) has been modified as follows:

$$\text{rate} = \frac{k_2[\text{HNO}_3]F_1 \cdot a'k F_2 \cdot x_{\text{AR}}[\text{Ar}]_a^s F_3}{k_2[\text{HNO}_3]F_1 + a'k F_2} \quad (6)$$

with $a'k$ being taken as 0.5 s^{-1} , and parameters F1, F2 and F3 are introduced in association with each of the groups $k_2[\text{HNO}_3]$, $a'k$ and $x_{\text{AR}}[\text{Ar}]_a^s$. The intention is to allow for some flexibility in matching the plant data with extrapolation based on Cox and Strachan's equation.

It is necessary to carry out a search procedure to find the best values of the values of F1, F2 and F3, and the effect on sulphuric acid recycle composition is shown in figs. 4 and 5. On the basis of equation (3), it is clear that mass transfer is the rate-limiting process, since the overall plant mass and energy balances are insensitive to $k_2[\text{HNO}_3]F1$.

The effects of both F2 and F3 are similar, but F2 cannot be much greater than unity because of the upper limit on the magnitude of $a'k (= 0.5)$, as noted earlier. In fact $F2 < 1$ is a more likely

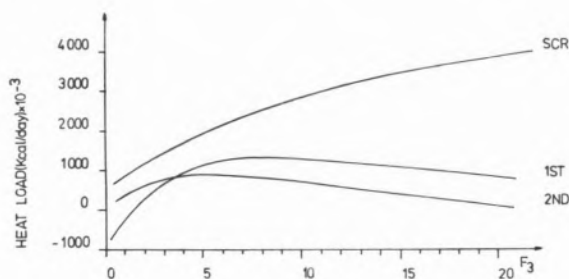


Fig. 6

Heat load as a function of empirical factor F_3 in rate equation for toluene for the scrubber and reactors 1 and 2

possibility, since for large volumes, stirring efficiencies should be lower than the corresponding speeds in laboratory-scale equipment (Table 5).

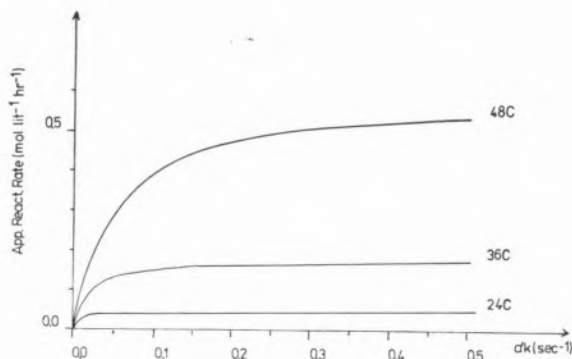


Fig. 7

Predicted overall reaction rates for toluene in terms of the kinetic parameter $a'k$ after allowing for sulphuric acid concentration, 24 °C, 36 °C, 48 °C

F3 is the only parameter which could reasonably be used to apply a correction to the rate equation, although it is still not possible to reach the prescribed conditions for values of F3 as high as 20.

Plots of heat load against F3 (fig. 6) reveal that as F3 increases, the reaction is displaced from the first reactor, R2, to the scrubber, R1. This is not found in practice for the acid ratio being used, and in fact it is usual for the bulk of the reaction to occur in the first reactor. Nor would this be explained in terms of the heat of solution of toluene in aqueous sulphuric acid ($3430 \text{ cal.mol}^{-1}$ in 70.2% H_2SO_4 [7]), which has been neglected, compared with the heat of reaction ($24.17 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ at 25 °C).

The evidence seems to indicate that the rate constant k_2 depends on the concentration of sulphuric acid, as can be seen from Table 4, so it is useful to explore this further.

Table 5

General specifications of the reactors (toluene, benzene)*

Reactor	Type	Vol. [l]	Heat transfer area (m^2)	Stirrer speed rpm	Dia. of stirrer (mm)
R1 \equiv A	calandria	289	24.4	720	286
R2 \equiv B	calandria	488	46.0	960	286
R3 \equiv C	cooling coil	405	2.1	710	187

* For chlorobenzene four reactors are used (type: BBCC).

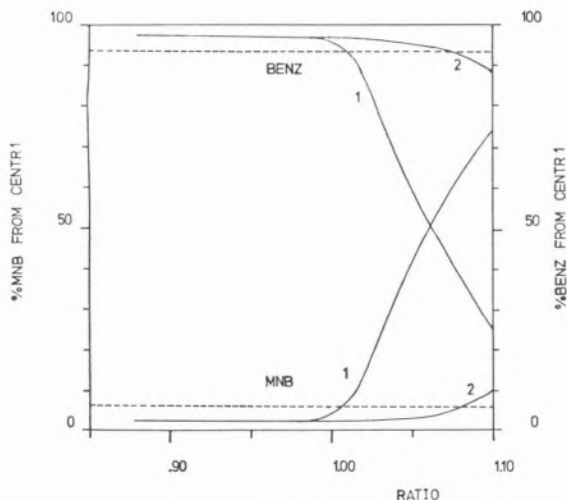


Fig. 8

Percent of mononitrobenzene (MNB) and benzene from centrifuge 1, as a function of the molar ratio (nitric acid: organic feed) for 1% (1) and 5% (2) overconversion

6.1.3 — INFLUENCE OF SULPHURIC ACID CONCENTRATION

From the available information, it is possible to correct the value of k_2 to allow for different concentrations of sulphuric acid [7]. At 25 °C, this takes the form:

$$\log k_2 = -23.676 + 0.347(\%H_2SO_4) \quad (7)$$

Assuming the effects of temperature and sulphuric acid concentration to be independent, equation (5) and (7) can be combined to give:

$$\log k_2 = -11.870 - \frac{3.541 \times 10^3}{273.2 + TC} + 0.347(\%H_2SO_4) \quad (8)$$

from which fig. 7 can be obtained for the overall reaction rate of the laboratory data in *a*) can be seen in terms of $a'k$. In general, these rates are very low, because of the low acid concentration.

6.1.4 — APPLICATION OF ADJUSTED RATE CONSTANTS TO PLANT DATA

Taking equation (8), the plant data considered in 6.1.2 can be re-examined to allow for the low

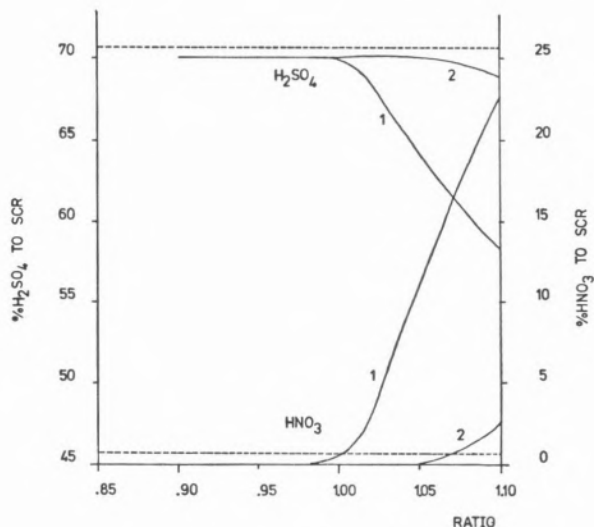


Fig. 9

Percent sulphuric and nitric acid to scrubber as terms of the molar ratio (nitric acid: organic feed) for 1% (1) and 5% (2) overconversion of benzene

value of sulphuric acid concentration. Even for wide variations in F1, F2 and F3, negligible conversion is obtained, since equation (8) predicts very low values for k_2 . The amount of H_2SO_4 added depends on the amount of HNO_3 and on the composition of the spent acid from centrifuge C1, which proves to be constant at 14.4% H_2SO_4 . For the case of chlorobenzene k_2 is smaller (Table 1) and the solubility is of the same order of magnitude (Table 2), so similar results can be expected.

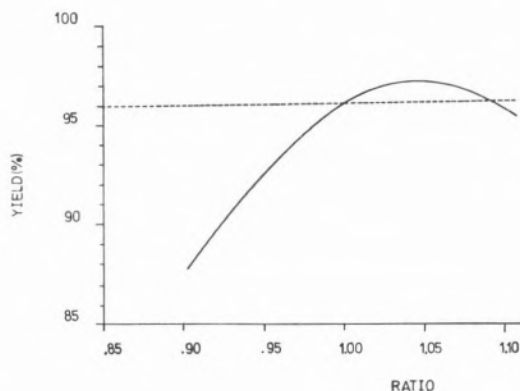


Fig. 10

Overall yield of MNB as a function of molar ratio (nitric acid: organic feed)

6.2 — NITRATION OF BENZENE

Typical data for a benzene nitration plant are:

Consumption of benzene = 120 gal./h \equiv 147 Kmol/day

Composition of organic phase leaving centrifuge C1 = 6.4 % mononitrobenzene (MNB)
93.6 % benzene

Composition of acid phase leaving centrifuge C2 = 70.7 % H_2SO_4
0.74 % HNO_3

Yield = 96 %

Molar ratio \approx 1

Phase ratio in R2 = 1.17

Temperatures in the reactors °C = 33 (R1)
62.5 (R2)
68 (R3)

In view of the uncertainty in predicting rates from Cox and Strachan's equation, it is useful to investigate the effectiveness of Biggs and White's equation (4). This can be done for a range of acid ratios (0.85-1.10) assuming a constant amount is over-nitrated. For 1 % and 5 % overconversions, curves 1 and 2 in figs. 8, 9, 10 are obtained. Satisfactory agreement with plant data is obtained for an acid ratio slightly greater than unity. Fig. 11 also shows that for a phase ratio of approximately 1, the first reactor remains well within the range found in the plant.

An important question concerns the heat load, and fig. 12 shows the profile to be expected for the three reactors as a function of the acid ratio.

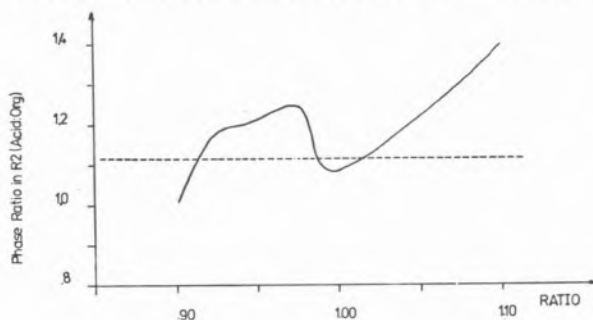


Fig. 11

Influence of acid feed ratio on phase ratio (acid : org) in first nitrator

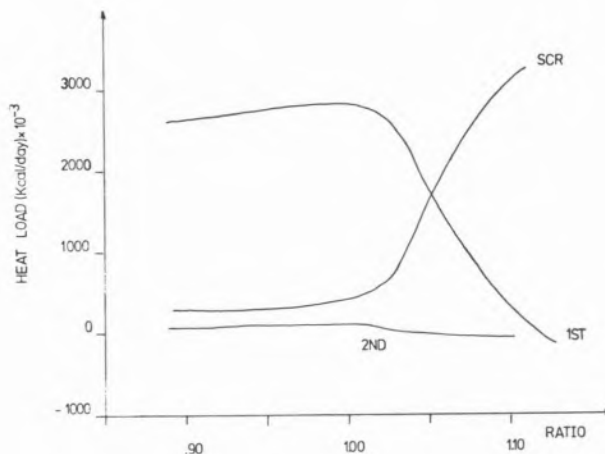


Fig. 12

Effect of acid feed ratio (nitric : sulphuric) on heat load for the scrubber, and first and second nitrators

As the ratio increases, the reaction is displaced from the first reactor (R2) to the scrubber (R1) which would consequently require good temperature control.

7 — GENERAL OBSERVATIONS

In principle, equation (3) provides a general model for all three processes. For industrial operating conditions, the various factors previously discussed are all potentially significant, but unfortunately cannot be predicted quantitatively *a priori*. The use of correction factors (F_i) to compensate for this does not appear to be feasible. Although it is possible to fix the factors from existing operating conditions, it is not possible to use them to predict other states, since the values would change. Even if extensive investigations were carried out, this is partly self-defeating, because scale-up and plant design generally call for predictions rather than interpolation.

Ironically, rate equation (4) for benzene appears to be more reliable than the more fundamental form represented by equation (3). It is certainly satisfactory for exploring some of the interesting characteristics of plant behaviour e.g. how the distribution of heat load is affected by the acid ratio. As already noted, Biggs and White resorted to the empirical form of (4) after attempting a linear correlation assuming efficient stirring. The satisfactory predictions are rather surprising in

view of the fact that this may not be satisfied in the full-scale unit.

Exploring the problems of scale from simulation of plant behaviour can give considerable insight as to the importance of the various fundamental processes. There is no necessity of knowing exactly what effects are actually important in a given situation, only that when they are, the overall behavioural characteristics follow a certain pattern. This enables adequate safeguards to be taken, so that in designing the plant, the uncertainties can be allowed for. Thus, the way in which the heat load distribution changes with certain parameters can be taken into consideration in the design of the reactors, so that there is adequate flexibility.

In addition, it is possible to indicate where effort can be most effectively applied so as to provide information leading to better scale-up. Concentrating on the microscopic events does not necessarily give an accurate indication of what will be important in the overall system design, as various cases in the literature will confirm. An intangible benefit which does derive from this approach is the very considerable insight it gives to the appreciation of the process, which could often only be gained by extended experience on a plant, but with the advantage of being able to explore a very wide range of alternative possibilities.

NOTATION

a'	— interfacial area per unit volume of acid phase, cm^{-1}
$[\text{Ar}]_a^s$	— saturation concentration of aromatic in acid phase, mol l^{-1}
$[\text{HNO}_3]$	— concentration of nitric acid in acid phase, mol l^{-1}
k	— overall mass transfer coefficient, cm sec^{-1}
k_1	— second order rate constant, direct reaction, $\text{l mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$
k_{-1}	— <i>idem</i> , reserve reaction
k_2	— second order nitration rate constant, $\text{l mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$
N	— stirring speed, rev/min
T	— absolute temperature, $^{\circ}\text{K}$
TC	— temperature, $^{\circ}\text{C}$
V_A	— volume percentage of acid phase
x_{AR}	— mole fraction of aromatic in organic phase
x_B	— mole fraction of benzene in organic phase, acid-free basis
x_N	— mole fraction of nitric acid in acid phase
x_S	— mole fraction of sulphuric acid in acid phase
x_W	— mole fraction of water in acid phase
ratio	— molar ratio of nitric to organic feed

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the Calouste Gulbenkian Foundation for the support it provided to enable Mr. A. Novais to participate in the present work.

REFERENCES

- [1] HOUGHEN & WATSON, «Chemical Process Principles», Vol. 3, John Wiley, New York, 1947, p. 1053.
- [2] BARDUHN, A. J. and KOBE, K. A., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1305 (1956).
- [3] BIGGS, R. D. and WHITE, R. R., *A. I. Ch. E. (Am. Inst. Chem. Engrs.) J.*, **2**, 26 (1956).
- [4] TAUSHAN, F. Kh., KAFAROV, V. V. and PEROV, V. L., *Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst.*, **56**, 5 (1967).
- [5] COX, P. R. and STRACHAN, A. N., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1013 (1971).
- [6] COX, P. R. and STRACHAN, A. N., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 457 (1972).
- [7] COX, P. R. and STRACHAN, A. N., *Chem. Eng. J.*, **4**, 253 (1972).
- [8] CHAPMAN, J. W., COX, P. R. and STRACHAN, A. N., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1247 (1974).
- [9] HANSON, C., MARSLAND, J. G. and WILSON, G., *Chem. Ind. (London)*, **65**, 675 (1966).
- [10] HANSON, C., MARSLAND, J. G. and WILSON, G., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1513 (1971).
- [11] HANSON, C., MARSLAND, J. G. and NAZ, M. A., *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 297 (1974).
- [12] COOMBES, R. G., MOODIE, R. B. and SCHOFIELD, K., *J. Chem. Soc. B*, 800 (1968).
- [13] LAITY, D. S. and TREYBAL, R. E., *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, **3**, 176 (1957).
- [14] BRENNECKE, H. M. and KOBE, K. A., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1296 (1956).
- [15] JOHNSON, A. I. and Associates, «GEMCS: A General Engineering and Management Computation System», McMaster University, Hamilton (Ontario), 1970.
- [16] FLOWER, J. R., and WHITEHEAD, B. D., *Chem. Engr.*, no. 272, 208 (1973).

RESUMO

Discutem-se alguns factores relacionados com escala de processos químicos. O sistema utilizado é uma planta de múltiplo efeito para nitrção de hidrocarbonetos em fase heterogénea e com mistura de ácidos. Atrvés do conhecimento de algumas características globais do sistema é possível avaliar a importância relativa de processos nele representados. A velocidade da reacção surge como o factor mais importante. É feita uma reviso dos mecanismos reaccionais propostos e sugerido um método para investigar a incerteza associada a alguns dos seus parâmetros.

D. H. ALLEN

Department of Chemical Engineering
University of Nottingham
U. K.



PREDESIGN CAPITAL COST ESTIMATING BY ANALOGY ⁽¹⁾

Estimates of plant investment are needed at the predesign stage of a project for screening process and plant alternatives. A suitable method should produce estimates of acceptable accuracy from a minimum amount of design information and with a minimum of computation. This paper, after a brief review of earlier methods, describes how such a method can be structured. In applying it, the reference data as well as the method itself must be reliable. To ensure this, the reference data is best provided by the user from earlier plants in his same industry.

Rev. Port. Quím., 16, 105, (1974)

1 — INTRODUCTION

Capital investment estimates are usually made at the development, process design, engineering design and construction stages of a project and are used for project evaluation and control and for making appropriate choices between processes, designs and equipment. The first estimate is often a rough calculation based on very limited information and this eventually evolves into a comprehensive detailed estimate based on a complete plant design and specification.

The principal categories of capital investment estimates for chemical plants are given in Table 1, together with their expected accuracy. Some information on the cost of preparing estimates is given in Table 2 [1]. It can be seen that, irrespective of the size of a project, the cost of preparing an estimate increases about five-fold as the allowable error is reduced from $\pm 30\%$ (study) to $\pm 10\%$ (definitive). It is therefore important to try to balance the desired accuracy of an estimate with the cost of producing it and to avoid wasting money (and time) in preparing an estimate to a greater degree of accuracy than is really necessary. Similarly, there is an incentive to decrease the cost of producing an estimate of a given level of accuracy by reducing the amount of data needed or by simplifying the estimating procedure.

The early stages of a project usually involve investigating alternative processes, configurations of plant and types of equipment. At this so-called «pre-design» stage several estimates corresponding to different possible plants are normally required. Their level of accuracy should be sufficient for appropriate choices to be made but, since they

(1) Presented at CHEMPOR' 75 held in Lisbon, 7-12 September 1975 at the Calouste Gulbenkian Foundation Center.

Papers presented at this International Chemical Engineering Conference can be purchased directly from Revista Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa 1, Portugal) at the following prices per volume sent by surface mail, postage included (in Portuguese Escudos):

Whole set	400
Transport processes	150
Reaction engineering	120
Environmental engineering	120
Management studies	120

This paper was presented at the Management studies section.

Table 1
Categories of chemical plant capital investment estimates

Type of estimate	Other names	Basis	Usual range of error
Order of magnitude	Ratio estimate	Previous similar cost information	> $\pm 30\%$
Study	Factored estimate	Knowledge of flowsheet and major equipment items	$\pm 30\%$
Preliminary	Initial budget estimate, scope estimate	Sufficient data for budget preparation	$\pm 20\%$
Definitive	Project control estimate	Detailed data, but not complete drawings and specifications	$\pm 10\%$
Detailed	Firm estimate, contractor's estimate	Complete engineering drawings and specifications	$\pm 5\%$

will not be used for actual budgeting purposes, greater accuracy is not necessary. Study or preliminary estimates are usually adequate for this purpose and the methods used commonly depend on estimating by analogy. This involves comparing the new plant under consideration with earlier plants and drawing conclusions about their relative investments by such approaches as exponential adjustment for capacity (e.g. sixtenths rule) factoring (e.g. Lang, Miller factors) and conversion of delivered equipment cost to the total investment (percentage factors). Analogous estimating is discussed by reference to some methods which are, or have been, widely used, and a recent improved method is described.

2 — ANALOGOUS METHODS

An early one was HILL's method [2] for low pressure fluid processes. In this, major items of equipment identified from the process flowsheet are classified as being equivalent to one or two «units», depending on their type and construction.

Simple items, e.g. carbon steel towers, are single units and more expensive or complex ones, e.g. furnaces, stainless steel towers, are double units. A list of single and double units is provided. Extra units are added as appropriate for storage, and the number of units for an item operating at over 100 psig is multiplied by a factor dependent on pressure. Thus the total equivalent number of

Table 2 [1]
Typical costs for preparing chemical plant capital investment estimates (based on 1970 information)

Type of estimate	Cost of project		
	Less than \$1 million	\$1-5 million	\$5-50 million
Study	\$2,000-6,000	\$5,000-12,000	\$8,000-16,000
Preliminary	\$6,000-15,000	\$12,000-25,000	\$20,000-40,000
Definitive	\$10,000-25,000	\$25,000-50,000	\$45,000-100,000

units for the plant as a whole is determined. Hill worked out that for a petrochemical plant producing 10 million lb/year of total product, each unit has an installed cost of \$30,000 at a reference date corresponding to a Marshall and Stevens equipment cost index of 185. The installed equipment cost so obtained is adjusted to the actual capacity by a capacity exponent of 0.6. This is then converted to the plant grass-roots investment by applying appropriate CHILTON percentages [3] for other direct and indirect costs and the final up-dated investment is obtained using the Marshall and Stephens index. Hill claimed that the method gave results accurate mostly to within $\pm 25\%$. This method illustrates several significant features of analogous estimating methods:

- 1) The number of major «components» (units in this case) in the process is assessed.
- 2) Allowance is made for the effect on cost of operating conditions and materials of construction.
- 3) A reference cost for a «unit» of a reference plant of known capacity is provided.
- 4) A capacity exponent method is used to adjust cost for capacity.
- 5) A «percentage factor» is used to convert the equipment cost to total cost (either grass roots or battery limits).
- 6) A cost inflation index is applied to update from the time of the reference plant cost.

Returning to Hill's method, the allowances made for equipment complexity and material of construction (1 or 2 units) and for the effect of pressure (multiplying by psi/100 if above 100 psi) are somewhat crude. An invariant capacity exponent of 0.6 is used which does not apply to all plants. Also, plant capacity is measured in terms of the output of the main process stream, which may not be realistic if for instance the process includes significant recycling. On the credit side for ease of calculation at the predesign stage, full plant mass balance information is not required before the method can be used.

In 1963 ZEVNIK and BUCHANAN [4] proposed a method for fluid-type chemical plants in which investment depends on process capacity, process «complexity» and the number of «functional units»

in the plant. A process complexity factor takes account of materials of construction and extreme temperature and pressure. It is defined as:

$$CF = 2 \times 10^{(f_t + f_p + f_m)} \quad (1)$$

where f_t , f_p and f_m are the individual temperature, pressure and material (alloy) factors for which data is provided. A functional unit is defined as all the equipment necessary to carry out a single process function, and the direct investment per functional unit is obtained from a log-log correlation relating it to production capacity for different values of CF.

The total plant investment is estimated as:

$$I_g = 1.33N_f \cdot IFU(ENR/300) \quad (2)$$

where

I_g = grass-roots plant investment (\$)
 N_f = number of functional units
 IFU = direct investment/functional unit (\$)
 ENR = Engineering News Records construction cost index, based on 1939 = 100.

The factor 1.33 is to allow for allocated utilities and general facilities and (ENR/300) updates the plant investment. In Zevnik and Buchanan's illustrations of the method, an accuracy to within $\pm 25\%$ or better was achieved.

This method appears to be more systematic and comprehensive than Hill's, while still requiring only a minimum of information. The major difficulty is in deciding the correct number of functional units in a plant, as the original paper gives little guidance. This method also uses the output of the main stream as the measure of capacity. In the original paper, there is an inconsistency in the correlations relating IFU to capacity and CF which casts doubt on its validity. Referring to equation (1), for a «normal» base case plant (carbon steel at ambient temperature and pressure), f_t , f_p and f_m are all zero, so $CF = 2$, its minimum possible value. In the correlation, however, Zevnik and Buchanan show a line for $CF = 1$ and the lines for other higher values of CF are parallel to it.

It looks as if the correlation may be the result of speculation rather than calculation! The slopes of the correlations for different values of CF correspond to a capacity exponent of 0.6, changing to 0.5 at its lower end. Thus all plants are assumed to scale their costs in the same way.

STALLWORTHY'S method [5] is based on Courtauld's data and was originally intended only for internal company use on mainly petrochemical fluid-type plants. Similar in some respects to Zevnik and Buchanan's method, it modifies functional units into «process steps» and attempts to take account of the influence of side-streams and recycles. Stallworthy's equation is:

$$I_b = \frac{0.0075}{A} \sum_1^s (N_s \cdot F_t \cdot F_p \cdot F_m \cdot R) \quad (3)$$

where

- I_b = battery-limits plant investment (£)
 A = cost-capacity factor
 s = number of main and other process streams
 N_s = number of significant process steps in a stream
 F_t, F_p, F_m = temperature, pressure and material of construction factors for a stream, obtained as number-weighted average values from constituent process steps
 R = ratio, stream flow to output stream.

The value of the constant in the original paper, 0.075, is an error. Data for finding F_t, F_p and F_m are not given in his paper, but WILSON [6] provides correlations based largely on information from Stallworthy. The cost-capacity factor is correlated by Stallworthy with production capacity on a log-log plot whose slope is equivalent to a fixed capacity exponent of 0.66. A full mass balance is necessary to calculate the ratio R for each stream. Finally a cost index correction is applied to I_b to allow for inflation. Stallworthy claimed an accuracy of within $\pm 15\%$ of a detailed estimate for this method.

In this method, like in Zevnik and Buchanan's, what constitutes a process step is not always clear, and again a fixed capacity exponent is used. It does however, attempt to overcome the weakness

of ignoring the effects of recycles and sidestreams, but in a way that requires detailed material balance information. For this either considerable computation or assumptions are necessary, in order to derive the flow ratios of each process stream to the main output stream. The use of flow ratios is still not entirely satisfactory as they are calculated relative to the main output stream which may not be similar to the flowrates through individual plant items making up the main stream process steps. Defining the main stream can also sometimes be difficult.

WILSON'S method [6], published in 1971, is a modification of Stallworthy's. His equation is:

$$I_b = f \cdot N_m \cdot AUC \cdot F_t \cdot F_p \cdot F_m \quad (4)$$

where

- I_b = battery-limits plant investment (£)
 f = investment factor
 N_m = number of main plant items
 AUC = average unit cost of main plant items
 F_t, F_p, F_m = Stallworthy temperature, pressure and material factors, number-weighted from values for main plant items.

Main plant items include all major equipment except pumps. AUC is correlated with the average throughput of main plant items. The investment factor f is related to AUC by the Lang factor categorisation into solids, solids/fluids and fluids plants and by applying MILLER'S approach [7] that the factors are themselves functions of plant size, and hence of throughput or AUC . In this method also, a cost index correction is applied to I_b . Wilson considered data from sixteen plants in formulating his method and for these plants it has an accuracy mostly to within $\pm 30\%$.

Wilson's use of main plant items is more straightforward than either the functional unit or process step approaches. The method involves knowing the throughput of each main plant item, calculated as the sum of all entering streams, and then finding the average plant throughput from this. While being an improvement on Stallworthy's stream ratios in representing the effect of process stream complexity, it still requires full mass balance information. Wilson specifically excludes pumps

from being main plant items but then says that ten pumps are perhaps equivalent to one main plant item. However, the number of pumps in a plant can also affect the amount and cost of pipework, so ignoring them may tend to lead to underestimates. The AUC average plant throughput correlation is a straight log-log plot passing through a scatter of sixteen points with a fixed slope of 0.675.

In a recent study [8, 9] the application of these four methods to the costing of four different processes each at two different capacities has been investigated, taking care to put their comparison on an equitable basis. The average equivalent errors for each method, compared with the actual costs, were: Hill 88.2 %, Zevnik and Buchanan 72.9 %, Stallworthy 23.4 % and Wilson 92.3 %. Thus only Stallworthy's method produced acceptable results but it should be remembered that it requires full material balance data and involves considerable computation. Stallworthy's method is also based on a more extensive range of equipment and plant cost data than the other methods.

3 — CAN ANALOGOUS ESTIMATING BE IMPROVED?

It may be wondered whether analogous estimating is worthwhile. To be useful for the predesign screening of alternatives it needs to be reliable to within about + 25 % to - 20 % and detailed process design information such as full material balances should not be needed. From a study of earlier methods it appears that any improved analogous estimating method is likely to possess the following features:

- 1) The main components of the process should be defined on a clear consistent basis.
- 2) Due allowance should be made for the effects on cost of operating temperatures and pressures and the materials of construction required.
- 3) The reference costs should be defined with the aim of reducing errors with respect to the types and sizes of plants expected.
- 4) The capacity exponent used should take account of the type of plant being estimated.

- 5) The plant capacity should be defined realistically with respect to internal flow rates and equipment size.
- 6) The delivered equipment cost should be obtained and converted into total battery limits or gross roots investment by a suitable factor for the type of plant considered.
- 7) Recent cost data should be incorporated to reduce errors in updating.
- 8) The amount of design information and computation required should be kept to a minimum consistent with reasonable accuracy.

4 — AN ALTERNATIVE ANALOGOUS ESTIMATING METHOD

A method that has been developed with these features in mind will now be described. An account of the problems met during its development is given elsewhere [8, 9].

The components of a process are defined as main plant items. All major items of equipment are considered, including pumps and tanks, and the number of these, N , can usually be obtained from the process flowsheet. A state factor SF makes allowance for the effect of operating temperatures and pressures and materials of construction:

$$SF = (F_t)_{\max} \cdot (F_p)_{\max} \cdot (F_m)_{\text{mean}} \quad (5)$$

where F_t , F_p and F_m are cost factors correlated against temperature, pressure and material of construction respectively. Only in the case of F_m

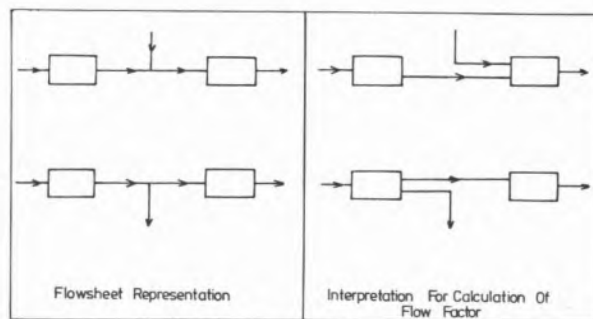


Fig. 1
Interpretation of flowsheet for calculation of flow factor

was it found that there is any significant advantage in calculating a number-weighted mean for all items. For F_t and F_p the simpler procedure of using the F_t and F_p values corresponding to the most extreme conditions appears to be adequate.

A «basic item cost» BIC is obtained as described below. This is converted to the total delivered equipment cost DEC by multiplying it by the number of items and the state factor:

$$\text{DEC} = N \cdot \text{SF} \cdot \text{BIC} \quad (6)$$

BIC is a function of a throughput variable TP which in turn is the total plant feedrate CAP adjusted by two factors:

$$\text{TP} = \text{CAP} \cdot \text{FF} \cdot \text{PF} \quad (7)$$

The aim of including a flow factor FF and a phase factor PF is to make TP into a realistic measure of overall plant capacity. Since if possible the need for material balance information is to be avoided, a new approach is needed for the flow factor. It is in fact defined as:

$$\text{FF} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\text{number of input plus output process streams for main plant item } j) \quad (8)$$

This takes account of all process streams when splitting and combining streams are interpreted as entering or leaving a plant item as illustrated in fig. 1. The minimum value of FF, for a single stream plant, is 2.

To take into account the phase of process streams in main plant items, the latter are classed either as volume items (gas or vapour phase) or mass items (liquid phase). Calculation shows that the presence of more than about 2% by mass of gas phase in a mixed phase plant item results in a greater volumetric gaseous than non-gaseous throughput for typical processes. Volume items are therefore extended to include those with mixed gas/liquid phases. The phase factor in equation (7)

is a function of the proportion of volume items, VI, in a plant:

$$\text{PF} = 0.0075 + \frac{\text{VI}}{N} \quad (9)$$

The constant 0.0075 represents the ratio of the densities of a typical hydrocarbon stream in the gas and liquid phases. It ensures that in the limiting case of a plant with no volume items the value of TP would be reasonable.

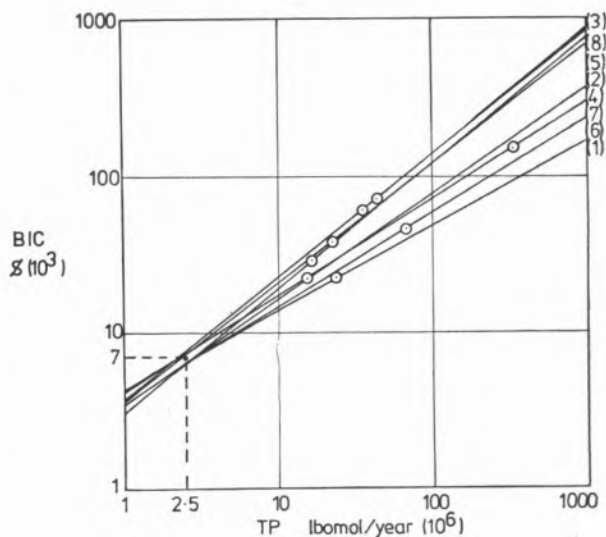


Fig. 2
Correlations of basic item cost against throughput

To obtain a linking relation between basic item cost and adjusted capacity, cost data from actual plants are needed. This is illustrated by considering data from eight fluid-type petrochemical processes. Their actual battery-limits capital costs are first brought to a common reference date using the Marshall and Stevens equipment cost index and these are then transformed to delivered equipment costs by using an appropriate percentage factor (see later). Knowing N for each process and with information to calculate SF, the BIC for each process is obtained from equation (6).

Starting from the other end, for each process, CAP, FF and PF are calculated and TP is found from equation (7). Now knowing BIC and TP for each process, these are plotted as points on a log-log correlation of BIC and TP. These particular

Table 3

Main plant equipment item capacity exponents and relative costs

Equipment item	Capacity exponent, e_i	Relative base cost, c_i
Process Furnace	0.85	135
Direct Fired Heater	0.85	103.5
Boilers (industrial) — 15 psig.	0.5	92
150 psig.	0.5	101.2
300 psig.	0.5	115
600 psig.	0.5	138
Packaged Boiler Unit	0.7	60
Shell & Tube Exchanger	0.65	6.5
Kettle, Reboiler Exchanger	0.65	8.8
U Tube Exchanger	0.65	5.5
Cooler	0.66	6.8
Cooling Tower Facilities	0.6	9.9
Tower with Trays	0.73	33.5
Tower with Packing	0.65	35.2
Pressure Vessel — Vertical	0.65	7.6
Horizontal	0.6	5
Storage Tank	0.3	6
Horizontal Pressure Storage Vessel	0.65	4.8
Spherical Pressure Storage Vessel	0.7	8
Centrifugal Pump — Centrifugal/motor	0.52	1.5
Centrifugal/turbine	0.52	3
Reciprocating Pump — reciprocating/motor	0.7	6
reciprocating/steam	0.7	1.1
Process Gas Compressor — 1000 psig.	0.82	85
Air Compressor — 125 psig.	0.28	36.5
Crushers — Cone	0.85	12
Gyratory	1.2	3
Jaw	1.2	4.7
Pulverisers	0.35	23.4
Mills — Ball	0.65	4.4
Roller	0.65	40
Hammer	0.85	8
Evaporators — Forced Circulation	0.7	270
Vertical Tube	0.53	37.2
Horizontal Tube	0.53	30.4
Jacketted Vessel	0.6	32
Hoppers — Conical	0.68	0.1
Silos	0.9	0.4
Blowers and Fans	0.68	9.5
Crystallisers — Growth	0.65	385
Forced Circulation	0.55	276.5
Batch	0.7	32.5
Filters — Plate and Press	0.58	4.3
Pressure Leaf (wet)	0.58	5.3
Pressure Leaf (dry)	0.53	15.1
Rotary drum	0.63	17.5
Rotary disk	0.78	31
Dryers — Drum	0.45	30
Pan	0.38	12.5
Rotary Vacuum	0.45	43.4

plants produce the scatter of points shown in fig. 2.

In comparable previous correlations one line of fixed gradient has in effect been drawn through such a scatter of points. In this type of correlation the gradient is the capacity exponent relating cost to capacity. Since it is well known that this is not the same for all plants, the separate exponents for each plant should be found from the individual equipment exponents for the main plant items making up each plant, so that a separate line with an appropriate gradient can be drawn through each point.

The exact equation for a plant capacity exponent in terms of the individual exponents for its constituent main plant items is complicated and so an approximation with acceptable accuracy is used in the estimating method:

$$\text{EXP} = \frac{\sum_{i=1}^N (c_i \cdot e_i)}{\sum_{i=1}^N (c_i)} \quad (10)$$

where

EXP = plant capacity exponent

e_i = capacity exponent of main plant item i

c_i = relative base cost of item i

A list of this data for a variety of equipment, based on GUTHRIE [10], is given in Table 3. Equation 10 has been tested under a variety of conditions and has been found to be a satisfactory approximation.

The values of EXP for each of the eight plants are found using its flowsheet, Table 3 and equation (10), and are given in Table 4 along with other information. Lines with these gradients are drawn through the appropriate points on the BIC-TP correlation as indicated in fig. 2. The lines converge and all pass close to the point: TP = 2.5×10^6 lbmol/year; BIC = \$7,000. Working back, the greatest errors incurred in BIC by scaling up from this reference point with the appropriate exponent are 14.8 % and -9.1 % for the Arofining and Alpha-olefins plants respectively, i.e. well within the acceptable range. This reference point may be compared with Hill's use of a reference

Table 4
Plant parameters in development of BIC-TP correlations

Plant	DEC \$1000	N	(F _i) _{max}	(F _p) _{max}	(F _m) _{mean}	SF	BIC \$1000	CAP, 10 ⁶ lbmol/yr	FF	VI	PF	TP, 10 ⁶ lbmol/yr	EXP
Isopropanol (1)	706.6	22	1.09	1.31	1.0	1.43	22.5	14.1	3.09	12	0.55	24.0	0.57
Alpha-olefins (2)	1220.4	26	1.09	1.08	1.0	1.18	39.8	9.1	3.08	21	0.81	22.7	0.75
Unionfining (3)	846.2	11	1.10	1.16	1.0	1.28	60.1	18.5	2.64	8	0.73	35.7	0.79
Cyclohexane (4)	433.6	17	1.07	1.06	1.0	1.13	22.6	9.5	2.71	10	0.59	15.2	0.66
Arofining (5)	595.6	17	1.09	1.14	1.0	1.24	28.3	9.3	2.82	11	0.65	17.0	0.80
Adip (6)	533.7	10	1.06	1.06	1.05	1.18	45.2	39.6	2.80	6	0.61	67.6	0.61
SNPA-DEA (7)	2751.8	13	1.08	1.17	1.11	1.40	151.2	222	2.85	7	0.54	341.7	0.61
Houdriforming (8)	1222.3	14	1.11	1.11	1.0	1.23	71.0	19.8	2.79	11	0.79	43.6	0.80

point of \$30,000 for a «unit» of a 10×10^6 lb/year plant. In this revised method, however, plant throughput and plant items are interpreted more realistically and scaling up from the reference point uses an exponent specific to the plant in question instead of an invariant universal exponent. A procedure has now been established for finding BIC for a new plant from a knowledge of its feed rate, number of main plant items, flow configuration and proportion of vapour processing items, and for adjusting this for operating conditions to find the plant DEC. This is then converted into the total plant investment by a percentage factor to take account of all the other direct and indirect costs involved. HASELBERTH and BERK [11] provide a breakdown of this factor into constituent other costs and give an indication of its value for different types of plant. As an example, an average value for DEC as a percentage of battery limits cost is 31 %. The last step is to apply a cost index factor to adjust from the date of the plant data used in establishing the reference capacity-cost point.

5 — SUMMARY OF THE PROCEDURE

The initial information required is:

- 1) Process flowsheet identifying main plant items and process streams.
- 2) Total process stream input, lbmol/year.
- 3) Extreme process temperature and pressure conditions encountered.
- 4) Material of construction of main plant items.
- 5) Operating phases of each main plant item.
- 6) Whether any unusually high or low direct or indirect initial costs are expected.

The order of the estimating procedure is:

- 1) CAP: total process input, lbmol/year.
- 2) N: number of main plant items from flowsheet.
- 3) FF: calculate flow factor from flowsheet and equation (8).
- 4) PF: obtain number of volume items from operating phase data and calculate phase factor from equation (9).
- 5) TP: calculate plant throughput from equation (7).

- 6) EXP: calculate cost-weighted plant capacity exponent from knowledge of main plant items, Table 3 and equation (10).
- 7) BIC.TP: using the reference point on a log-log plot (as in fig. 2), construct the line through the point with slope EXP.
- 8) BIC: read off basic item cost from plant line, knowing plant TP.
- 9) SF: determine plant $(F_t)_{\max}$ and $(F_p)_{\max}$ from extreme conditions and an appropriate correlation. Calculate $(F_m)_{\text{mean}}$ for main plant items using suitable data and derive SF from equation 5.
- 10) DEC: calculate using equation (6).
- 11) Investment: divide DEC by a suitable percentage factor for grass-roots or battery-limits capital cost.
- 12) Updating: use a suitable equipment cost index to update from the reference cost date.

6 — SOME RESULTS OF APPLYING THE METHOD

For comparison the method has been applied to the same processes mentioned earlier in studying other methods. In doing this the cost reference point established in the illustration (TP = 2.5×10^6 lbmol/year, BIC = \$7,000) at a reference date of June 1972 corresponding to a Marshall and Stevens equipment cost index value of 331) was used. The correlations used for F_t , F_p and F_m were those of Stallworthy as given by WILSON [6]. A «normal» percentage factor of 21 % was used. The results are shown in Table 5. They are all of acceptable accuracy with only one (— 23.2 % error) being marginal, and compare favourably with the corresponding results using Stallworthy's method. However, the latter requires detailed material balance information and this method does not.

7 — USING THE METHOD

The use of an analogous estimating method requires firstly a logical procedure which is not inherently prone to appreciable errors, and secondly suitable reference data preferably obtained from previous

Table 5

Application of revised method to earlier examples

Product	Plant Capacity, 10 ⁶ lb/yr	Percentage error in estimate
Hydrogen cyanide	17.5	+ 16.9
	70	- 7.2
Acetylene	25	+ 18.6
	100	- 2.3
Ammonia	42	- 10.1
	70	- 23.2
Phthalic anhydride	30	- 15.5
	80	- 15.1
Average equivalent error (positive)		15.3

closely related plants. The method described is such a procedure requiring only minimal knowledge of the process being estimated. To have confidence in the method the user also must have confidence in the data it relies on. With this in mind the industrial user may well be able to improve and extend the data in Table 3 on capacity exponents and relative costs of main plant items and also provide his own data for the F_p , F_d and F_m factors.

He should certainly provide his own data from recent plants to establish the reference BIC-TP point. The extent to which the reference lines converge is an indication of the similarity of the plant types for estimation purposes and the resulting selection of the reference point indicates the limiting accuracy to be expected. When the user provides the data for the reference point himself he also overcomes any difficulty in deciding what constitutes a main plant item. As long as his reference plants are similar enough to enable a reference point to be found, he only needs to be consistent in continuing to identify main plant items in new processes in the same way as that used in working up the data for the reference plants.

The least satisfactory part of the method is converting DEC to total plant investment using a percentage

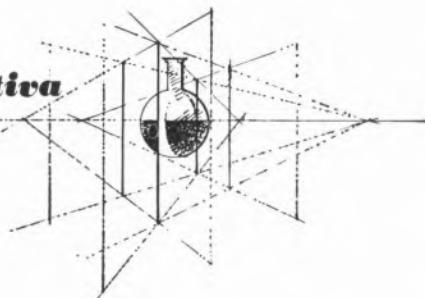
factor. It is vital that the user establishes this factor for the types of plants he is concerned with, again by reference to other similar or earlier plants.

Used sensibly, a properly structured analogous estimating method based on reliable data can provide rapid estimates of acceptable accuracy from a minimum of design information about the process being estimated. There should thus continue to be a place for this approach to estimating where cost information about a process is needed before any real design work is done.

REFERENCES

- [1] PERRY, R. H. and CHILTON, C. H., Ed., «The Chemical Engineers Handbook», 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1973, p. 25-14.
- [2] HILL, R. D., *Petrol. Refiner*, **35**, 106 (Aug., 1956).
- [3] CHILTON, C. H., *Chem. Eng.*, **56**, 97 (June, 1949).
- [4] ZEVNIK, F. C. and BUCHANAN, R. L., *Chem. Eng. Progr.*, **59**, 70 (Feb., 1963).
- [5] STALLWORTHY, E. A., *Chem. Engr.*, **239**, CE182 (1970). STALLWORTHY, E. A., Private Communication, 1972.
- [6] WILSON, G. T., *Brit. Chem. Eng. Proc. Technol.*, **16**, 931 (1971).
- [7] MILLER, C. A., *Chem. Eng.*, **72**, 226 (Sep. 13, 1965).
- [8] PAGE, R. C., «Ph. D. Thesis», Nottingham University, 1973.
- [9] ALLEN, D. H. and PAGE, R. C., *Chem. Eng.*, **82**, 142 (Mar. 3, 1975).
- [10] GUTHRIE, K. M., *Chem. Eng.*, **76**, 214 (Mar. 24, 1969).
- [11] HASELBERG, J. E. and BERK, J. M., *Chem. Eng.*, **67**, 158 (May 16, 1960).

Na fase inicial do projecto em que há que seleccionar alternativas de fabrico ou de processo é necessário dispor-se de estimativas do investimento inerente às unidades de produção. Um método (de estimação) será tanto mais adequado quanto mais fornecer estimativas, com um grau de precisão aceitável, a partir do mínimo possível de informação de projecto ou de cálculos. No presente artigo, após uma revisão breve de métodos anteriores, descreve-se a forma de estruturar um tal método de estimação. Ao aplicar o método, quer os dados de referência quer o próprio método devem ser de confiança. Assim, os dados de referência a usar deverão ser fornecidos pelo utente a partir de unidades já existentes.



PRODUÇÃO DE GÁS DE CIDADE

A. HERCULANO DE CARVALHO

Instituto Superior Técnico
Lisboa — Portugal

1 — INTRODUÇÃO

O sistema, que vigora desde há cerca de 15 anos, de produção de gás de cidade para abastecimento de Lisboa tem originalidade bastante para que mereça referência um pouco desenvolvida.

Essa originalidade evidenciou-se ainda mais a partir dos primeiros meses de 1971 quando o sistema foi adaptado ao fabrico de um produto apenas de muito leve toxicidade, o que constitui, para a população da capital, um notável melhoramento em relação à situação anterior. Esta, aliás, mantém-se semelhante em muitas cidades, pelo menos na Europa (1). Tradicionalmente o gás de cidade

(a que, durante os primeiros tempos, houve razão para chamar «gás de iluminação») tinha 15 a 20 % de um composto eminentemente venenoso, o monóxido de carbono (CO), cujos efeitos tóxicos são, além de tudo, muito dificilmente remediáveis, dado que a estabilidade do composto que a hemoglobina do sangue forma com ele (carboxiemoglobina) é maior que a do correspondente composto oxigenado (oxiemoglobina). Está averiguado que o homem não pode resistir a concentrações de carboxiemoglobina que excedam, durante tempo apreciável, 5 %; mas o teor normal deve ser ainda inferior a este valor.

O gás que actualmente é vendido a Companhias Reunidas Gás e Electricidade para distribuição ao público tem concentração de CO à volta de 3 % (anteriormente 18 %), valor que frequentemente não é atingido e nunca pode exceder 4 %. É o que chamamos gás de cidade «destoxicado»; só em condições excepcionalíssimas se podem dar com este gás os acidentes graves, algumas vezes mortais, que são apanágio do gás tradicional, fabricado inicialmente a partir de hulha por destilação e, depois, pela gaseificação de combustíveis sólidos e líquidos. Actualmente as matérias-primas com que é preparado o gás para Lisboa são a gasolina pesada (também chamada «nafta») e o gás de refinaria, produzido como subproduto do tratamento do petróleo bruto na refinaria da Sacor, em Cabo Ruivo.

Foi esta empresa que, em 1958, teve a ideia de associar a produção de gás de cidade à do amoníaco, para a síntese do qual é necessário produzir, transformar e purificar um gás cujos componentes principais são inicialmente óxido de carbono e hidrogénio e, por fim, hidrogénio e azoto.

O gás de cidade resulta da mistura, em proporções convenientes, do gás correspondente a certas fases do processo com gás de refinaria proveniente directamente da Sacor e cujo papel é elevar o poder calorífico da mistura para o nível das 4100-4200 kcal/m³ (2).

Já existia um contrato com a entidade distribuidora para venda desse gás de refinaria, também com o

(1) A tendência europeia, que se vem acentuando nos últimos anos, é a substituição do gás tradicional pelo gás natural — o que implica a modificação dos aparelhos de utilização.

(2) Poder calorífico superior.

mesmo fim de «carburar» (como se diz em gíria técnica) o gás fabricado por C.R.G.E. a partir do coque e do fuel, por gaseificação, venda essa que se processou durante alguns anos.

Após o novo contrato, o abastecimento de um gás completo passou a fazer-se por intermédio da Sociedade Portuguesa de Petroquímica, cujas instalações fabris se situam precisamente entre a refinaria da Sacor e a fábrica da Matinha de C.R.G.E.

Esta empresa, que, além de distribuidora, era ao tempo também fabricante do gás de cidade, mostrou louvável compreensão perante a iniciativa da Sacor que trazia, sob o aspecto económico, uma imediata e substancial diminuição de gasto de divisas, correspondente à hulha importada para o fim em vista.

O primeiro acordo — que vigorou praticamente durante a década 1960-70 — dizia respeito a um gás muito próximo do que até então era fabricado por C.R.G.E. mas, a partir de Fevereiro de 1971 e com base em novo contrato — posteriormente aprovado pela C.M.L. —, a qualidade do gás foi modificada, no sentido atrás indicado da «desintoxicação» (1), e assim se tem mantido.

Não parece agora ter interesse real descrever os pormenores da preparação de gás de composição tradicional; as misturas a fazer na S.P.P., se bem que diversas nas proporções dos vários efluentes do processo da preparação do gás de síntese, apenas diferem fundamentalmente em não se utilizarem agora, senão em baixa percentagem, os efluentes em cuja composição entre, em proporção considerável, o monóxido de carbono.

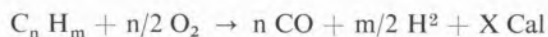
2 — A PRODUÇÃO DE GÁS

Actualmente o gás fornecido a C.R.G.E. pela S.P.P. tem, além do gás de refinaria, cuja composição média será adiante indicada e que eventualmente é substituído por quantidades convenientes de propano ou butano, a contribuição de vários efluentes processuais, cuja contribuição individual varia consoante a natureza do gás de carburação (gás de refinaria leve ou normal, propano, butano) e consoante o processo de síntese donde esses efluentes se vão aproveitar.

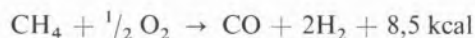
Com efeito, trabalham actualmente na instalação da S.P.P. dois esquemas diferentes de preparação do gás de síntese do amoníaco, correspondendo o segundo (de maior capacidade) a ampliação mais recente.

2.1 — PROCESSO TEXACO

O esquema inicial é de um processo de patente Texaco (2), cujo princípio se costuma chamar «de oxidação parcial». A matéria-prima é a nafta, injectada num reactor juntamente com oxigénio puro e vapor de água. A reacção-base do processo, realizada à pressão de cerca de 30 atmosferas, pode resumir-se assim:

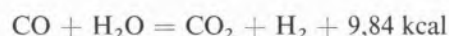


Por exemplo, para o metano, ter-se-á:

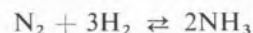


O gás saído do reactor (*gás bruto* — B₁) (3) é, como se vê, essencialmente constituído por hidrogénio + monóxido de carbono.

A seguir, o gás vai à «conversão», que se faz em presença de catalisador e tem a finalidade de aproveitar o potencial energético de CO para aumentar a produção de H₂ na mistura, a partir da água:



O gás vai então para a secção de eliminação de CO₂ (por absorção, a quente, com lexivias de K₂CO₃) e sofre depois depuração final destinada a eliminar os restos de CO e CO₂ que ainda contém (passagem por lexívia cupro-amoniacal) adicionando-se, a seguir, ao hidrogénio praticamente puro que o constitui, azoto na devida concentração para a síntese:



(1) Talvez, com mais correcção: «desintoxicação».

(2) O processo da Shell é muito semelhante e tem exactamente a mesma base.

(3) As letras A₁, A₂, B₁, etc., mencionadas no texto referem-se aos efluentes indicados nas figs. 2 e 3.

Quadro I

Exemplos de composição dos efluentes do ciclo processual utilizados para o gás de cidade

Componente	B Gás bruto		C Gás convertido		D Gás descarbonatado		
	1	2	1	2	1	2	
	Texaco	ICI	Texaco	ICI	Texaco	ICI	
H ₂	52,25	51,58	65,59	57,92	97,60	73,53	% (vol/vol)
CO	39,20	15,45	0,31	0,40	0,46	0,51	% (vol/vol)
CH ₄	0,35	0,40	0,25	0,37	0,38	0,44	% (vol/vol)
CO ₂	7,40	10,12	33,27	21,85	0,70	0,70	% (vol/vol)
N ₂ + A	0,80	22,45	0,58	19,46	0,86	24,82	% (vol/vol)
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	% (vol/vol)
P. cal. sup.	2 816	2 078	2 037	1 804	3 032	2 300	kcal/m ³
Peso específico	0,5397	0,5606	0,5655	0,5696	0,0953	0,3108	/ar
Peso específico	0,698	0,725	0,731	0,737	0,123	0,402	g/dm ³

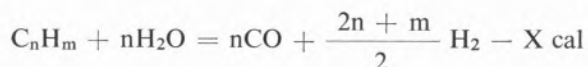
O azoto provém de uma instalação de «separação de ar» (liquefacção com fraccionamento de O₂ e N₂) que fornece também o oxigénio puro para a reacção inicial.

2.2 — PROCESSO ICI

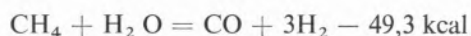
A reacção-base e, em certos pontos, o esquema processual do sistema ICI (1) (a instalação de maior capacidade) diferem do que acima foi descrito (Texaco).

Em primeiro lugar, não é necessária a secção de separação do ar, porquanto não se emprega oxigénio puro mas sim ar, introduzido na segunda fase da operação inicial, e portanto dispensando-se também o azoto puro. Assim, uma das características do fluxo gasoso do processo ICI é conter logo desde o princípio simultaneamente hidrogénio e azoto que, após a conversão, ficam já existindo nas convenientes proporções.

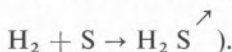
A reacção-base do processo ICI, chamada vulgarmente reforma pelo vapor («steam reforming»), pode representar-se assim:



que, para o metano é:



A reacção efectua-se em presença de catalisador, que é extremamente sensível ao enxofre, o que obriga a prévia dessulfuração da nafta (por hidrogenação:



A nafta usada na S.P.P. tem à volta de 0,03 % de S que, após a purificação, se reduz a cerca de 2 p.p.m. (0,0002 %).

A operação do «reforming» faz-se em duas fases, sendo na segunda que se introduz o ar, não somente para adicionar azoto mas ainda para queimar o metano que sempre se forma na primeira fase e que é veneno do catalisador de conversão.

O gás bruto assim obtido passa depois sucessivamente pela conversão, descarbonatação e purificação final, como no processo Texaco, mas sem necessidade de adicionar-lhe, antes da síntese, azoto puro.

3 — COMPOSIÇÃO MÉDIA DO GÁS

O Quadro I dá composições médias dos vários efluentes usados na mistura que constitui o gás

(1) Abreviatura de Imperial Chemical Industries.

de cidade. Do seu exame, várias conclusões se podem imediatamente tirar:

- Os efluentes B₁ e B₂, dada a sua elevada concentração em CO, serão usados em proporção bastante baixa (cerca de 7 % para B₁ e 17 % para B₂).
- O poder calorífico de todos os efluentes do ciclo processual é muito inferior ao exigido para o gás de cidade (4200 kcal/m³); é pois necessário adicionar um gás de carburação, isto é, com elevado poder calorífico.
- O componente D₁ (gás descarbonatado do Texaco) é praticamente hidrogénio e portanto tem densidade muito baixa e simultaneamente poder calorífico mais alto; há assim necessidade, quando o gás é fabricado com efluentes Texaco, de adicionar azoto puro, proveniente da secção de separação do ar.

Na realidade, as proporções relativas de cada componente podem variar simultaneamente, consoante utilizam os efluentes (1) ou (2) ou simultaneamente (1) + (2).

Mas, além disso, também essas proporções variam com o gás de carburação que tem de se utilizar.

O Quadro II dá exemplos de composições de quatro qualidades fornecidas pela refinaria da Sacor, de

acordo com as respectivas disponibilidades e o Quadro III apresenta três exemplos de composição do gás fornecido à cidade de Lisboa.

4 — PROPRIEDADES DO GÁS

É pois necessário que a secção de mistura dos vários efluentes possua características permitindo grande maleabilidade de funcionamento. A natureza e a quantidade relativa dos diversos componentes do gás final deverão poder variar-se simultaneamente com facilidade e precisão, sendo as soluções possíveis em número muito elevado. Como propriedades *obrigatórias* da mistura, qualquer que seja a solução adoptada, temos:

- a) *poder calorífico médio*: 4200 kcal/m³, só se consentindo como limites externos e a título *meramente accidental* 4000 e 4400 kcal/m³;
- b) *teor de CO*: $3 \pm 0,3$ % e o máximo de 4 %, como acidente excepcional;
- c) *densidade* em relação ao ar não superior a 0,60 (0,776 g/dm³);
- d) *interpermutabilidade* com o gás tradicionalmente fornecido por C.R.G.E., isto é, condições de combustibilidade que permitam usar sem qualquer modificação os aparelhos de queima anteriormente em uso.

Quadro II

Composições médias dos gases de carburação usados para gás de cidade

Qualidade	Gás de refinaria		Propano	Butano	
	Leve R ₁	Normal R ₂	R ₃	R ₄	
Tipos					
Componentes					
H ₂	22,0	11,0	—	—	% (vol/vol)
CH ₄	41,0	32,5	—	—	% (vol/vol)
C ₂ H ₆	12,0	12,2	1,0	2,0	% (vol/vol)
C ₃ H ₈	4,0	10,8	32,0	3,0	% (vol/vol)
C ₄ H ₁₀	—	0,5	3,0	76,0	% (vol/vol)
C ₂ H ₄	18,0	19,4	—	—	% (vol/vol)
C ₃ H ₆	3,0	13,6	63,0	—	% (vol/vol)
C ₄ H ₈	—	—	1,0	19,0	% (vol/vol)
	100,0	100,0	100,0	100,0	% (vol/vol)
P. cal. sup.	10 980	14 200	23 500	30 500	kcal/m ³
Densidade	0,684	0,890	1,54	2,014	/ar
Densidade	0,8844	1,151	1,991	2,6	g/dm ³

Quadro III

Exemplos de composição do gás de cidade de Lisboa, com gás de base do processo Texaco

Componentes e características	Gás de carburação		
	Gás de refinaria normal	Propano	Butano
CO	3,00	3,00	3,00
H ₂	48,37	54,21	60,51
CH ₄	6,30	0,23	0,24
C ₂ H ₆	2,30	0,80	0,15
C ₃ H ₈	2,03	3,30	0,22
C ₄ H ₁₀	0,34	0,32	5,57
C ₂ H ₄	3,64	0,00	0,00
C ₃ H ₆	2,55	6,48	0,00
C ₄ H ₈	0,00	0,11	1,40
N ₂	19,20	19,30	16,60
CO ₂	12,00	12,00	12,00
A	0,22	0,25	0,31
<hr/>			
P.C.S.	4 207	4 192	4 215
Índice de Wobbe	5 323	5 261	5 397
Pot. de combustão	77,51	84,24	88,85
δ (ar = 1)	0,601	0,601	0,569

Além destes requisitos há outros secundários, como seja o teor de CO₂, que não deve ultrapassar 12 %, o de oxigénio que deve ser $\leq 0,6$ % (vol/vol), o de NH₃ ≤ 10 mg/m³, etc.

Como é de calcular, a questão de interpermutabilidade do novo gás com o tradicional é aspecto de importância decisiva e foi satisfatoriamente resolvido desde o princípio, continuando a sê-lo para o actual gás destoxicado.

5 — INTERPERMUTABILIDADE

Ainda hoje existem inúmeras fórmulas e sistemas para a decisão sobre a interpermutabilidade de gases combustíveis.

Mas é o sistema seguido por Gaz de France, que é conhecido por «diagrama de Delbourg» — o engenheiro dessa empresa que especialmente estudou o assunto —, que se decidiu adoptar.

Vou apenas referir-me às linhas gerais do método, que se encontra descrito em pormenor na bibliografia da especialidade.

A definição de interpermutabilidade, dada pelo próprio Delbourg, é:

«Dois gases (combustíveis) dizem-se interpermutáveis quando se possa substituir um pelo outro, sem precauções especiais e com resultados praticamente equivalentes, nos aparelhos de utilização.»

Diga-se desde já que tal propriedade — de fundamental importância, pois a substituição ou mesmo a modificação da regulação dos aparelhos utilizadores de uma rede urbana de distribuição acarretaria despesas incomportáveis — é função de variadas características, desde a composição à densidade, etc. No sistema de Gaz de France adoptam-se dois índices que reflectem as características de cada gás e que vão servir de coordenadas ao diagrama de Delbourg, domínio plano, dentro do qual se situam os gases intermutáveis com um determinado gás-padrão. Uma dessas coordenadas (eixo das ordenadas) é o chamado «índice de Wobbe corrigido», dado pela expressão:

$$W' = k_1 + k_2 \times \frac{P}{\sqrt{\delta}}$$

onde P é o poder calorífico superior (kcal/Nm³), δ a densidade em relação ao ar e k₁ e k₂ parâmetros, funções da concentração, que se calculam na prática usando ábacos apropriados.

Em abcissas, inscrevem-se os «potenciais de combustão (C)» funções da composição e ainda da densidade do gás, onde entram três parâmetros — U, V e a — cujo cálculo se pode fazer usando ábacos ou tabelas.

A fórmula pode escrever-se:

$$C = U \times \frac{H_2 + 0,3CH_4 + 0,7CO + V \sum a C_n H_m}{\sqrt{\delta}}$$

onde as fórmulas químicas representam os teores, em centésimos, dos gases respectivos, sendo de notar que C_nH_m é qualquer dos hidrocarbonetos componentes com excepção de CH₄.

a: é um coeficiente próprio de cada hidrocarboneto (por ex. para o etano: a = 0,95 e para o butano a = 1,10), dado numa tabela;

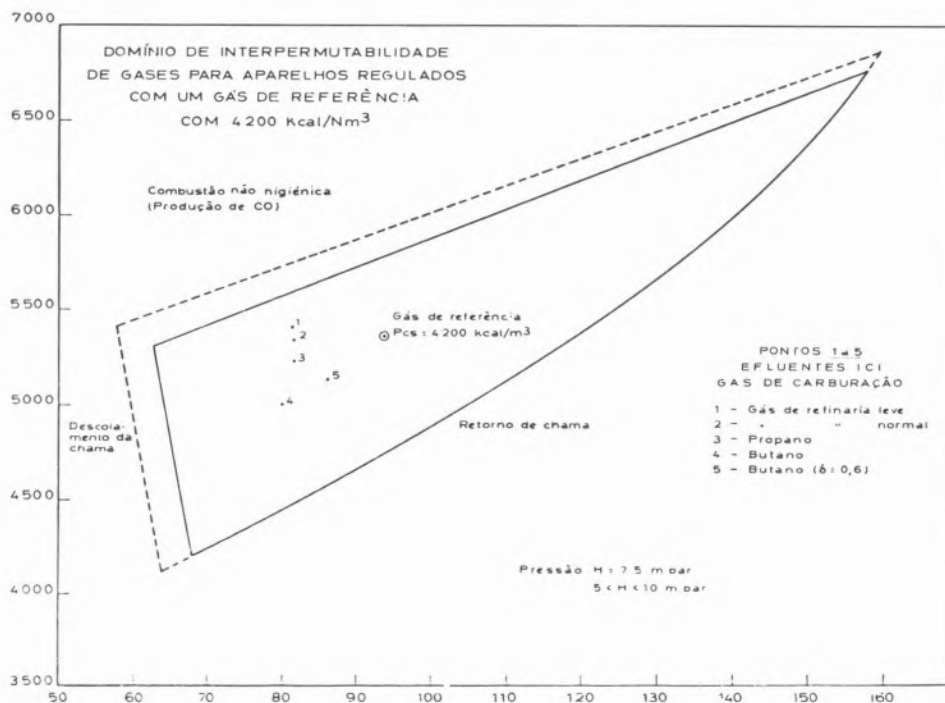


Fig. 1

Diagrama de Delbourg (zona restrita)

U : coeficiente que é função dos teores de O_2 , de H_2 e do P.C.S.;

V : uma outra função do teor de H_2 .

Além propriamente do diagrama, Delbourg define ainda certos «índices secundários», como o índice de «pontas amarelas», e o de «fuligem» («charbonnement»).

Em qualquer caso, a composição completa do gás tem de conhecer-se e os diagramas são estabelecidos para determinados valores da pressão de alimentação (geralmente entre 5 e 10 mbar) (1).

Actualmente tem interesse considerar duas «famílias» distintas de gases de cidade, uma que tem como modelo o gás natural e outra o gás tradicional, ordinariamente com 4200 kcal/kg. A cada uma destas duas famílias corresponde o seu diagrama.

Na fig. 1 indica-se precisamente o correspondente ao gás tradicional. Para a família do gás natural são muito mais altos os índices de Wobbe (fig. 1-A). Como se vê, os domínios de interpermutabilidade são limitados por triângulos, um dos lados dos quais é curvo.

As zonas exteriores ao domínio estão assinaladas com designações que se referem aos fenómenos anormais que denunciam, num aparelho utilizador

regulado para funcionar normalmente com um gás-padrão, a não permutabilidade: para cima, a zona da *combustão incompleta* (ou «não higiénica»); em baixo e à direita o *retorno de chama* e, à esquerda, o *sopramento* ou *deslocamento da chama*. Dentro do diagrama representou-se a posição do gás-padrão (ou de referência). Os pontos numerados de 1 a 5 correspondem a várias hipóteses de carburação com mistura proveniente dos efluentes do processo ICI, situando-se também na sua vizinhança as hipóteses referentes à mistura-base, Texaco e Texaco-ICI, que não se assinalou na figura para não a complicar.

A prática tem cabalmente demonstrado a excelência do método do Gaz de France, de quem aliás a S.P.P. inicialmente recebeu auxílio técnico sobre o assunto por intermédio da firma francesa STEC, um dos empreiteiros de «engineering»

A originalidade da solução portuguesa para a fabricação do gás de cidade de Lisboa não está

(1) É sem dúvida trabalhoso o cálculo de W e C para cada amostra de gás e, por isso, estudou-se na S.P.P. um método de cálculo das coordenadas de Delbourg que economiza tempo, usando um computador.

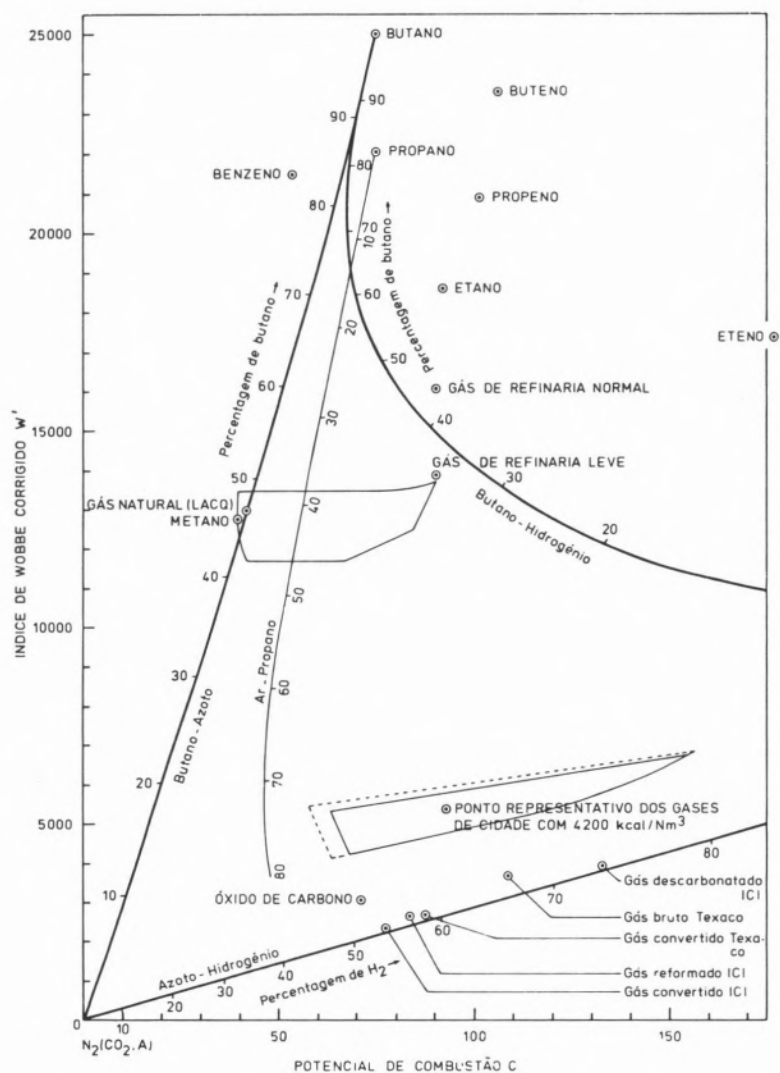


Fig. 1-A
Diagrama de Delbourg

propriamente no uso, para tal fim, dos processos de oxidação parcial ou de reforma pelo vapor dos hidrocarbonetos líquidos. Foi provavelmente Lisboa a primeira cidade da Europa a fazer gás de cidade a partir da nafta. Hoje porém o problema está na ordem do dia.

Dado que o gás natural começa a escassear nos E.U.A., o problema da produção de um gás natural ... sintético (SNG) preocupa o mundo da técnica e, bem assim, a de um gás de cidade que seja independente desse gás natural.

Dos variados processos propostos para este fim destaca-se o que foi estudado em Inglaterra pela Gas Council (CRG), que emprega a nafta como matéria-prima e uma reforma catalítica pelo vapor

a temperatura relativamente baixa, obtendo-se um gás da primeira «família» acima citada, com cerca de 5700 kcal/m³.

A verdadeira originalidade do caminho seguido pela S.P.P. em Lisboa (1) consiste em aproveitar, da oxidação parcial ou da reforma catalítica pelo vapor da nafta, apenas um gás-base, que aparece como simples subproduto da síntese do amoníaco, gás cujo poder calorífico é convenientemente aumentado pela mistura com outro subproduto da refinaria que fornece a nafta e que é o gás de refinaria, o propano ou o butano.

(1) V. o relatório de 1967 da «Comissão Económica para a Europa» da O.N.U. (ST/ECE/GAS22) a pp. 22.

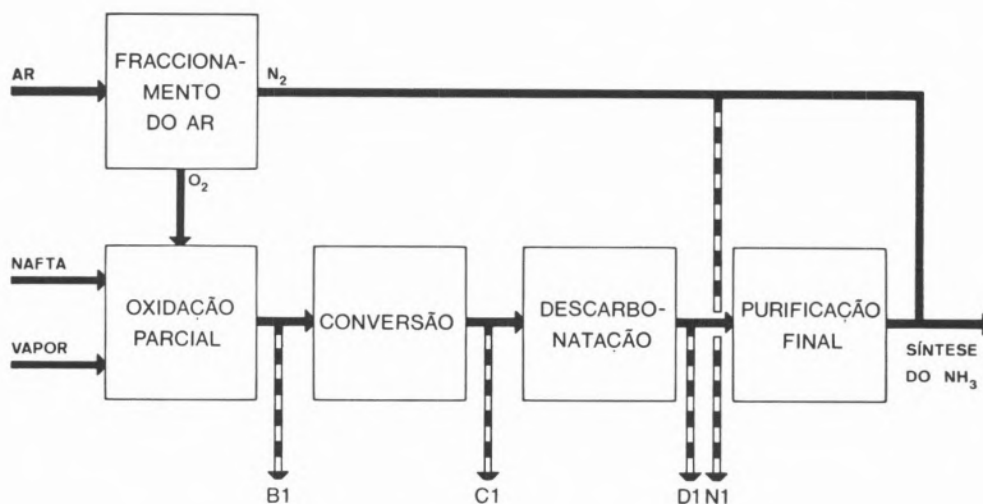


Fig. 2

Efluentes do Sistema Texaco (ver Quadro I)

Nas figs. 2 e 3 vêem-se os fluxogramas, muito simplificados, dos processos Texaco e ICI, respectivamente, pondo em evidência os pontos de tomada dos vários efluentes da mistura base, para gás de cidade, tal como hoje se pratica em Lisboa.

Os pontos correspondentes a qualquer destas misturas caem dentro do diagrama de Delbourg, como aliás acontece com as que têm como base os efluentes do processo ICI (fig. 1).

Como os efluentes constituintes do gás-base vêm sobre pressão, eles seguem primeiro para uma turbina de expansão onde é recuperada a energia correspondente, transformando-a finalmente em energia eléctrica.

Um sistema de bombas circuladoras, recipientes intermédios, um arrefecedor, válvulas, etc., completam a instalação de mistura, cujas dimensões são relativamente exíguas.

Este sistema, que, como dissemos, é usado com eficácia em Lisboa há cerca de 15 anos (à parte a destoxicação, que é mais recente), pertence à categoria dos chamados processos ou fabricos «integrados», que hoje começam a ser contemplados, pelos especialistas, como excelentes sob os pontos de vista técnico e económico (1).

No caso da Sociedade Portuguesa de Petroquímica a associação é mais numerosa, pois que, além do gás de cidade, se vende hidrogénio puro, azoto, oxigénio e di-óxido de carbono. Simplesmente, como houve que aumentar consideravelmente a produção de amoníaco, o peso económico das outras fabricações é ainda relativamente pequeno

(1) Veja-se, a este propósito, o artigo de O. J. Quartulli em *The Oil & Gas Journal*, de 30/I/1972, p. 53, e a nota publicada em *Chem. Eng. News*, de 21/IV/1975, p. 15.

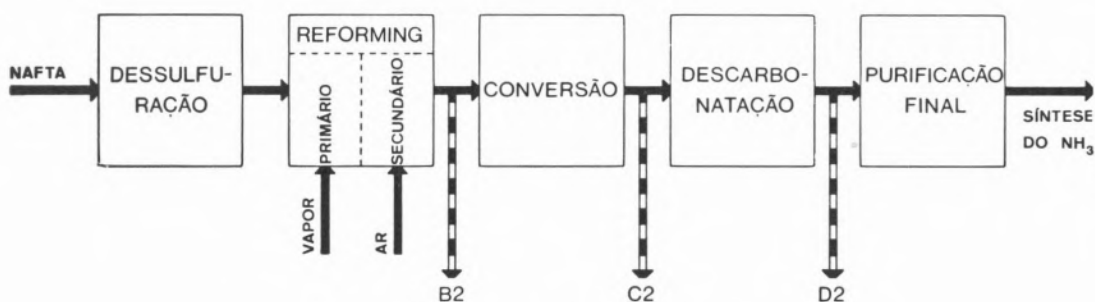


Fig. 3

Efluentes do Sistema ICI (ver Quadro I)

e assim não se consegue tirar todo o partido do princípio da «integração».

Já foi dito ter sido a Sacor que tomou a iniciativa dessa associação de fabricos até então inédita. Como foi também original para a época o uso da nafta como matéria-prima para fabrico de amoníaco. Hoje há uma verdadeira corrida à nafta e, dada a escassez de gás natural nos Estados Unidos da América, até aqui se pensa recorrer em larga escala aos derivados líquidos do petróleo, inclusivamente — como já se frisou — para a preparação de um gás combustível que substitua o gás natural (SNG). Simultaneamente desenha-se a tendência, nos meios técnicos americanos, para reservar o gás natural para a queima nas grandes centrais. Isto, que, sob certo aspecto, é um retrocesso (o gás natural é matéria-prima excelente, por exemplo, para a indústria petroquímica), explica-se pelas exigências legais, cada vez maiores, quanto à poluição do ar. Neste caso é especialmente visado o poluente SO_2 , que é produzido em quantidades enormes pela queima de combustíveis sulfurados. Se em certos casos se justifica, por fácil tecnicamente e viável economicamente, o tratamento dos produtos gasosos da combustão com recuperação de S^0 ou H_2SO_4 , na maior parte dos casos assim não sucede e a solução é usar combustíveis muito pouco sulfurados. Nalguns estados dos E.U.A. já está indicada, para entrar em vigor dentro de pouco tempo, a proibição de empregar «fuel» com mais de 0,5 % de S (1 % é o limite já em vigor em muitos estados). Como se compreende, é grande o esforço despendido pelas refinarias no sentido de encontrarem o caminho menos dispendioso para conseguir um resíduo com tão baixo teor de enxofre. De qualquer modo, é inevitável que o «fuel» dessulfurado (ou directamente ou no decurso do processo refinador) há-de encarecer. No entretanto, pensa-se em substituí-lo por gás natural que, na maioria dos casos, apenas tem vestígios de compostos de enxofre. Esta solução, porém, também trará consigo um encarecimento, talvez mais sensível ainda, da energia produzida.

A matéria-prima usada na Sociedade Portuguesa de Petroquímica, a nafta, tem, como já se indicou, à volta de 0,03 % de S. Mesmo assim, como o catalisador de reforma pelo vapor é extremamente sensível ao envenenamento pelos compostos desse

elemento, há que fazer-lhe, como também se disse acima, dessulfuração prévia. Daqui resulta, pelo que respeita à questão que nos ocupa, que o gás fornecido a C.R.G.E. não necessita de dessulfuração (1).

AGRADECIMENTOS

Para a elaboração desta notícia, prestaram valiosas informações, mais directamente, os engenheiros Machado da Silva, Carlos Beaumont e Vladimiro Ricardo, aos quais por isso muito se agradece.

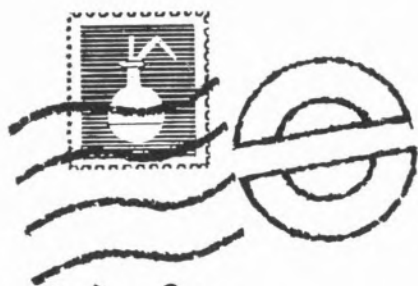
Merece relevo especial o facto de que a acção zelosa e a competência de todo o pessoal técnico da S.P.P., desde os engenheiros aos operadores, operários, etc., teve influência decisiva no êxito da realização de um projecto industrial que constitui notável empreendimento, não somente à nossa escala mas à escala internacional, pelas suas dimensões, pela sua técnica de vanguarda e pela originalidade de certas soluções adoptadas. Presta-se ainda saudosa homenagem à memória do Dr. Jorge Koromzay, o qual em grande parte concebeu e acompanhou a realização das instalações fabris da S.P.P., cuja «engenharia» foi especialmente da responsabilidade da firma Uhde e, na primeira fase, também da Stec.

BIBLIOGRAFIA

Encontra-se uma descrição pormenorizada do método de Delbourg, com exemplo de aplicação, na publicação da Association Technique de l'Industrie du Gaz de France (Collection des Techniques Gazières), denominada *Interchangeabilité des Gaz*, por Paul Delbourg e Jean Lafon — 1971 (Société du Journal des Usines à Gaz — 62, rue de Courcelles, Paris, VIIIème).

Quanto aos processos *Texaco-Shell* e *ICI*, qualquer bom compêndio de química industrial moderno os descreve e, nas revistas da especialidade, é frequente encontrarem-se referências desenvolvidas ao assunto, principalmente porque eles constituem actualmente os caminhos mais económicos para produzir hidrogénio (ou gases combustíveis) a partir das misturas naturais de hidrocarbonetos.

(1) Os gases de carburação usados também são praticamente isentos de S.



Noticiário e Informações

REUNIÕES INTERNACIONAIS

«USEFUL PREPARATIVE ASPECTS OF PHOTO-CHEMISTRY»

CONFERÊNCIA DE INVESTIGAÇÃO N.º 69, DA EUCHEM

Realizou-se na Universidade de Ghent, de 1 a 5 de Setembro de 1975, uma conferência sobre os aspectos preparatórios úteis da fotoquímica, patrocinada pela European Photochemical Association, pela Fundação Nacional Belga de Investigação Científica, pelo Ministério belga da Educação e pela Sabena.

A conferência foi dividida em várias sessões agrupadas consoante os assuntos. Cada sessão era iniciada com uma conferência plenária proferida por oradores convidados. Foram focados os seguintes assuntos:

- Prospects of Photochemistry
- Organometallic Photochemistry
- Photochemical Aromatic Substitutions
- Photocycloadditions
- Photochemical Syntheses of Heterocyclic Compounds
- Photochemistry in the Synthesis of Natural Products
- Industrial Applications of Photochemistry
- Photoreactions in the Crystalline State
- Photo-Oxidations

Informações:

Dr. D. De Keukeleire
State University of Ghent
Laboratory of Organic Chemistry
Krijgslaan, 271 (A-4)
B-9000, Ghent, Bélgica

DOIS SIMPÓSIOS SOBRE EDUCAÇÃO QUÍMICA

Realizaram-se em Madrid, de 6 a 8 de Setembro de 1975, dois simpósios sobre a tecnologia educacional no ensino de química e educação química na Europa.

O 1.º Simpósio que se realizou nos dias 6 e 7 foi organizado pelo Comité sobre o Ensino da Química, da IUPAC, e abrangeu todos os campos da tecnologia educacional no ensino da química, assim como ensino programado, instrução individual, televisão, rádio, assistência a computadores, etc.

Seguiu-se o 2.º Simpósio nos dias 7 e 8, cuja organização esteve a cargo da Federação das Sociedades Europeias de Química e teve como objectivo a discussão das tendências, problemas e inovações.

Informações:

TRANS WORLD CONFERENCE ORGANIZATION
LTD
23-25 Procter Street, London WC1V 6LD,
Inglaterra

6.º SIMPÓSIO EUROPEU SOBRE «TECNOLOGIA E QUALIDADE DOS ALIMENTOS»

Cambridge, 8 a 10 de Setembro de 1975

Participaram neste Simpósio os especialistas interessados na evolução científica e técnica das indústrias alimentares. O tema do simpósio foi:

Aspectos físicos e mecânicos dos processos industriais alimentares e suas consequências sobre a qualidade dos produtos.

Este tema foi tratado e dividido em três partes:

1. Aspectos físicos
2. Aspectos mecânicos
3. Consequências dos tratamentos físicos e mecânicos sobre a qualidade

Informações:

The Conference Secretary
Society of Chemical Industry
14 Belgrave Square
London, SW1X 8PS, Inglaterra

INELTEC 75

Basileia, 9 a 13 de Setembro de 1975

O conjunto da INEL, Feira Internacional de Electrónica Industrial, e INELTEC, Feira de Electrónica Industrial e Engenharia Electrotécnica, foi muito bem recebido no

círculo dos expositores. A nova combinação de feiras foi aceite, de um modo geral, como uma solução racional para o mercado e informação dos expositores e visitantes.

A área ocupada foi além daquela que se previa, 20 000 m², e assim foi facultado mais espaço à INELTEC.

O programa da INELTEC abrangeu os seguintes domínios:

1. Ciência e investigação
2. Produção de energia
3. Distribuição de energia
4. Aplicação de energia
5. Componentes
6. Técnica de medida e de controle
7. Aparelhos e sistemas de comando, regulação e automação
8. Equipamento de medida, controle e automação
9. Electrónica
10. Comunicações e transmissão de informações
11. Equipamento para fabrico de produtos electrónicos
12. Organização de serviços técnicos

Participaram na INELTEC os fabricantes e agentes gerais suíços e estrangeiros.

Informações:

INELTEC
c/o Schweizer Mustermess
Postfach, CH-4021, Basileia, Suíça

XVIII COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE

Grenoble, 15 a 19 de Setembro de 1975

Organização de:

GAMS — Groupement pour l'Avancement des
Méthodes Spectroscopiques et
Physico-Chimiques d'Analyse

Programa científico:

O domínio abrangido pelo programa científico compreende todos os ramos da espectroscopia, em particular:

- A espectroscopia dos raios electromagnéticos (emissão, absorção, fluorescência, difracção)
- A espectroscopia das radiações corpusculares (massa, espectroscopia fotoelectrónica, ESCA)
- A espectroscopia γ , a espectroscopia Mossbauer
- A ressonância magnética nuclear, a ressonância paramagnética electrónica
- A espectroscopia molecular (IR, UV, visível, RAMAN)

A realização do programa científico revestiu diferentes aspectos: conferências plenárias, conferências de sessões, mesas-redondas e comunicações. Uma exposição de instrumentos teve lugar durante o colóquio, assim como visitas técnicas.

Os temas das mesas-redondas foram:

1. Análise de traços nas amostras minerais e geológicas
2. Análise das superfícies
3. Interações em absorção atómica sem chama
4. Aplicação da espectroscopia molecular à determinação das estruturas orgânicas

Informações:

Monsieur le Directeur du G. A. M. S.
XVIII, C. S. I.
10, Rue du Delta
75009 Paris, França

3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOELECTROCHEMISTRY

Juelich, República Federal da Alemanha, 27 a 31 de Outubro de 1975

Este simpósio foi patrocinado pela International Society of Electrochemistry (ISE) e organizado pelo Kernforschungsanlage Jülich GmbH (Centro de Investigação Nuclear de Juelich).

O programa científico abrangeu as seguintes secções:

- Electroquímica de substâncias de interesse biológico (ex. porfirinas, flavinas, nicotinamidas, pirimidinas, purinas, etc., ácidos nucleicos e outros biopolímeros, enzimas)
- Fenómenos e processos electroquímicos nas membranas biológicas e nas ultra-estruturas
- Bioelectroquímica da função muscular, nervosa e visão
- Bioelectroquímica da cadeia respiratória
- Estimulação electroquímica do crescimento dos tecidos e reparação da diferenciação celular
- Energia bioelectroquímica

O objectivo deste simpósio foi estimular o diálogo interdisciplinar entre electroquímicos, biólogos, médicos e cirurgiões sobre a situação actual e progresso, no campo interdisciplinar, da bioelectroquímica. Neste contexto, este simpósio foi a continuação lógica dos dois anteriores, de 1971 em Roma e de 1973 em Pont-a-Mousson.

Informações:

Prof. Dr. H. W. Nürnberg
Institute of Applied Physical Chemistry
Nuclear Research Centre Juelich
D-517 Juelich, República Federal da Alemanha

4.º SIMPÓSIO SOBRE QUÍMICA DA RADIAÇÃO

Keszthely, Lake Balaton, Hungria, 1 a 6 de Junho de 1976

Este simpósio foi organizado pela Sociedade de Química da Hungria e teve lugar em Lake Balaton.

Programa científico — o simpósio abrangeu os três seguintes assuntos:

- A Química da radiação de a) Materiais orgânicos
b) Polímeros
c) Soluções aquosas

As línguas oficiais foram o russo e o inglês.

Informações:

Fourth Symposium of Radiation Chemistry
Mrs. Agnes Somogyi
c/o Hungarian Chemical Society
H-1368 Budapest, P. O. Box 240

ICCS — INTERNATIONAL CONFERENCE ON COLLOIDS AND SURFACES

San Juan, Porto Rico, 21 a 25 de Junho de 1976

Esta conferência realizou-se por ocasião do 50.º aniversário da Fundação da Divisão e do 50.º Simpósio Nacional de Colóides, sendo patrocinada por:

- The Division of Colloid and Surface Chemistry of the American Chemical Society
e
— International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

Lista das conferências plenárias:

1. Rheology of disperse systems
2. Atomic and molecular processes at solid surfaces
3. Aerosol science and atmospheric physics
4. Membranes
5. Stability and instability in disperse systems
6. Liquid crustals
7. Catalysis
8. Surface thermodynamics
9. Water at interfaces
10. Forces at interfaces

Informações:

Milton Kerker
Clarkson College of Technology
Potsdam, New York 13676, U. S. A.

5.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE FERMENTAÇÃO

Berlim, 28 de Junho a 3 de Julho de 1976

A comissão organizadora deste simpósio tem o prazer de convidar todas as pessoas interessadas no desenvolvimento

da tecnologia da fermentação, bem como nos recentes progressos relacionados com a ciência e tecnologia. Este simpósio será patrocinado pela Secção de Indústrias de Fermentação, da IUPAC, suportado pelo Ministério Federal da Investigação e Tecnologia, pelo Senado de Berlim e pelas indústrias de fermentação alemãs, e a sua organização é da responsabilidade das seguintes entidades:

— DECHEMA

- Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie e.V.
— Gesellschaft für Biologische Chemie
— Gesellschaft Deutscher Chemiker

O programa científico, bastante variado, incluirá conferências plenárias por oradores convidados que se ocuparão dos seguintes assuntos:

1. Fermenter Operations
2. Instrumentation for Process Control
3. Process Design and Product Recovery
4. Mass and Energy Transfer and Scaling up
5. Growth Kinetics and Mathematical Models
6. Continuous Culture
7. Fermentation of Hydrocarbons und Unconventional Substrates
8. Metabolic Regulation and Physiological Fundamentals of Industrial Microorganisms
9. Isolation and Maintenance of Industrial Useful Strains
10. Genetics Applied to Process Improvement
11. Microbial Biomass Production
12. Improvements of Known Fermentation Processes
13. New Microbial Products and Processes
14. Microbial Enzymes of Industrial Interest
15. Immobilized Enzymes
16. Tissue Cell Culture
17. Transformation of Compounds by Microorganisms
18. Improved Microbial Waste and Sewage Treatment
19. Recent Progress in Traditional Food Production by Fermentation
20. New Aspects in Brewing and Distilling
21. Education in Biochemical Engineering
22. Standardization of Fermentation Terminology, Equipment and Raw Materials
23. Patents and Strain Deposition

Chama-se a atenção dos interessados para o facto de que na semana anterior, 20 a 26 de Junho de 1976, se realizará, em Frankfurt, a Reunião Europeia de Engenharia Química e a AICHEM 76, havendo facilidades de transporte de Frankfurt para Berlim.

Secretariado:

Fifth International Fermentation Symposium
c/o Institut für Gärungsgewerbe und Biotechnologie
D-1000 Berlin 65
Seestrasse 13, Alemanha

SIXTH INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS

Londres, 12 a 16 de Julho de 1976

Confirma-se o que já foi anunciado no Calendário das reuniões da Federação Europeia de Engenharia Química e pode-se indicar neste momento os temas que serão apresentados neste Congresso. Os mesmos focarão o campo geral da catálise heterogénea e com alguns aspectos da engenharia química e da catálise homogénea.

São eles:

1. Catalytic activity and surface topography
2. Catalyst preparation and characterization
3. Modelling of catalytic reactions
4. Surface composition of reacting systems
5. Organic and metallo-organic catalysts
6. Two-component systems as selective catalysts
7. Electrocatalysis
8. Asymmetric catalysis and stereospecific catalysis
9. Hydrocracking, hydroforming and hydrodesulphurisation
10. Applications of catalysis to problems of current industrial importance

Este Congresso é patrocinado pela IUPAC e pela Chemical Society.

Todas as informações podem ser pedidas para:

Sixth International Congress on Catalysis

Dr. John F. Gibson

The Chemical Society

Burlington House, London, England W1V 0BN

CONFERÊNCIAS EUCHEM

18.^a Conferência Internacional sobre Química de Coordenação

Realizar-se-á em S. Paulo, de 18 a 23 de Julho de 1977, mais uma conferência sobre química de coordenação. Terá o patrocínio da IUPAC, mas é organizada pela EUCHEM Conferences.

Quaisquer informações podem ser obtidas através de:

Professor Paschoal Senise

Instituto de Química

Universidade de São Paulo

Caixa Postal 20780, São Paulo, Brasil

INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE

A ISEC'77 terá lugar em Toronto, Canadá, de 10 a 17 de Setembro de 1977. Será patrocinada pela Canadian Institute

of Mining and Metallurgy, em conjunto com a Society of Chemical Industry e o Chemical Institute of Canada. Segue-se às outras manifestações que obtiveram grande êxito, ISEC'71, que teve lugar na Holanda, e ISEC'74, em França.

Espera-se que participem nesta conferência pessoas ligadas à indústria, governo e universidades com um interesse comum na extracção de solventes.

Salientar-se-ão as aplicações metalúrgicas, mas os usos da extracção de solventes noutros campos, tais como petroquímica e indústrias farmacêuticas, serão também objecto de discussão, assim como novos desenvolvimentos em equipamento e investigação fundamental.

Informações:

Dr. M. H. Baird

Dept. Chem. Eng.,

McMaster University,

Hamilton, Ontário, Canada L8S 4L7

PUBLICAÇÕES

PUBLICAÇÕES DA ROYAL SOCIETY

	Preço
— Record of the Royal Society (4th edition)	£2.60
— The Royal Society: Its origins and founders	£2.70
— A brief history of the Royal Society	£1.45
— The Royal Society International Geophysical Year Antarctic Expedition, Halley Bay, Coasts Land, Falkland Island Dependencies, 1955-1959. Volumes I a IV. Cada	£9.75
	£37.95
— A Symposium on Continental drift	£11.50
— A glossary of technical terms in cartography	£1.45
— Marine science in the U.K.	£0.55
— Metrication in schools	
Report of conference: March 1968	£0.40
Report of conference: September 1968	£0.50
— Metrication in secondary education	£0.10
— Metric units in primary schools	£0.15
— Education in cartography	£0.50
— New developments in electron microscopy	£13.10
— Architectural Aerodynamics	£8.15
— Volcanism and the structure of the Earth	£7.43
— Building technology in the 1980's	£5.58
— Ship technology in the 1980's	£5.94
— The Physics and Chemistry of Surfaces	£2.30
— United Kingdom Marine Science Directory 1972	£2.25
— Evolution of the Precambrian Crust	£8.10
— Recent Developments in Vertebrate Smoot Muscle Physiology	£11.70
— Biological Studies of Yemenite and Kurdish Jews in Israel and other groups in southwest Asia	£5.25
— Agricultural productivity in the 1980's	£6.85
— Energy in the 1980's	£8.25

- The electron microscopy and composition of biological membranes and envelopes £13.55
- The Planets Today £2.85
- The origin and treatment of noise in industrial environments £7.37
- Recent research in air pollution £6.29
- Petrol and pollution £2.30
- Airborne microbes: their significance and distribution £2.30
- The physiology of algal nuisance £2.30
- Freshwater and estuarine studies of the effects of industry £2.30
- Living corals £1.50
- Ocean currents and their dynamics £3.97
- Pesticides: benefits and dangers £1.50
- Plant breeding for crop improvement in Britain methods, achievements and objectives £1.50
- Results of the Royal Society. Expedition to the British Solomon Islands Protectorate, 1965 £17.40
- The structure and the evolution of the Red Sea and the nature of the Red Sea, Gulf of Aden and Ethiopian Rift Junction £18.00
- The biology of an equatorial lake: Lake George, Uganda £2.95
- Assessment of the environmental impact of chemical substances £2.95

Editora:

The Royal Society
6 Carlton House Terrace
London, SW1Y 5AG — Inglaterra

NOVAS PUBLICAÇÕES DA IUPAC

Indicam-se a seguir os títulos de cinco importantes publicações recentes da IUPAC:

- *Recommendations on Nomenclature for Chromatography*
Publicada no «Pure and Applied Chemistry» (Vol. 37, No. 4, 1974) e editada também como separata (ii + 16 páginas) pelo Secretariado da IUPAC. Preço \$1.20 (£0.40) incluindo correio ou \$1.80 (£0.60) correio aéreo.
- *Electrochemical Nomenclature*
O presente documento constitui o Appendix III do «Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units» (Butterworths: 1970 e Pure Appl. Chem. 21, No. 1, 1970) preparado pela Comissão on Physicochemical Symbols, Terminology, and Units, em 1969. Publicada no «Pure and Applied Chemistry» (Vol. 37, No. 4, 1974) e editada também como separata (ii + 16 pá-

ginas) pelo Secretariado da IUPAC. Preço \$1.20 (£0.40) incluindo correio ou \$1.80 (£0.60) correio aéreo.

- *Quantities and Units in Clinical Chemistry*
Publicada no «Pure and Applied Chemistry» (Vol. 37, No. 4, 1974) e editada também como separata (ii + 28 páginas) pelo Secretariado da IUPAC. Preço \$1.80 (£0.60) incluindo correio ou \$2.40 (£0.80) correio aéreo.

- *List of Quantities in Clinical Chemistry*
Publicada no «Pure and Applied Chemistry» (Vol. 37, No. 4, 1974) e editada também como separata (ii + 24 páginas) pelo Secretariado da IUPAC. Preço \$1.80 (£0.60) incluindo correio ou \$2.40 (£0.80) correio aéreo.

- *Atomic Weights of the Elements — 1973*
Publicada no «Pure and Applied Chemistry» (Vol. 37, No. 4, 1974) e editada também como separata (ii + 13 páginas) pelo Secretariado da IUPAC. Preço \$0.90 (£0.30) incluindo correio ou \$1.35 (£0.45) correio aéreo.

CHEMICAL INDUSTRY NOTES

O Chemical Abstracts Service e a Division of Public Affairs and Communication, da American Chemical Society, publicam, em conjunto, a revista semanal «Chemical Industry Notes».

Trata-se de uma compilação de extractos curtos e informativos de artigos publicados nos periódicos do comércio e indústria e fornecem uma ampla perspectiva sobre a indústria química em matéria de direcção, investimento, mercado ou produção.

Os extractos CIN são organizados dentro de oito categorias gerais: produção, preços, vendas, facilidades, produtos e processos, actividades corporadas, actividades a nível governamental e pessoas.

Em 1975 a CIN publicou aproximadamente 50 000 extractos. Descrição geral da publicação:

- Publicação impressa
- Escrita em inglês
- Número estimado de artigos publicados em 1975: 50 000
- Um volume — Volume 4: Dezembro de 1974 a Dezembro de 1975
- Publicações semanais: 52
- Preço: \$383, com correio incluído
- Pedidos a: Chemical Abstracts Service
Accounting Department
Box 3012
The Ohio State University
Columbus, Ohio 43210, U. S. A.

