

Director Tècnic  
JOSEP I. MIRABET  
Enginyer Industrial

Director Delegat  
JAUME FONT I MAS

Administració  
VIA LAIETANA, 39  
Telèfon 12425



Es publica  
el dia 15 de cada mes

Número solt  
1'50 ptes.

Subscripció anual  
12 ptes.

Demaneu  
la tarifa d'anuncis

Any LVI - Núm. 173

Adherida a l'Associació Espanyola de la Premsa Tècnica

Juny de 1933

## SUMARI:

EDITORIAL: Enginyers Industrials en sèrie, per *Josep I. Mirabet*. — SECCIÓ TECNICA: La catàlisi en la indústria de l'àcid sulfúric, per *Francesc Salsas*. — Las economías de la producción en serie para pequeñas industrias, por *K. B. White*.  
CRÓNICA. — BIBLIOGRAFIA.

# EDITORIAL

## ENGINYERS INDUSTRIALS EN SÈRIE

Per obra i gràcia d'un Ministre molt documentat en les seves disciplines, però incompetent en les qüestions tècniques, ja tenim resolt el problema de la producció d'Enginyers.

Les fàbriques d'enginyers industrials (diguem-ne Escoles), tenen ja limitat l'ingrés de les primeres matèries (diguem-ne alumnes) en les següents proporcions: L'escola de Madrid ingressarà fins 25 alumnes; l'Escola de Barcelona ingressarà fins 20 alumnes; l'Escola de Bilbao ingressarà fins a 15.

Pràcticament veurem com cada escola utilitzarà totalment el cupus assignat, i en aquestes condicions, donada la varietat de materials i vàlua dels materials aplegats, (diguem-ne densitat en fòsfor de llurs cervells) variables fins a l'arbitrarietat d'un any a l'altre i fins en cada contrada, obtindrem un producte (diguem-ne Enginyers) d'una vàlua també molt variable i a voltes deficient.

Tot aquest enrenou ha estat promogut per la tendència avui imperant a les *altas* esferes de que a cada *títol* oficial, correspongui una *nòmina* oficial o particular, sense tenir en compte que en tots els oficis tenen lloc, molt remarcable, els *aficionats* que no esperen ni volen cap remuneració per llurs coneixements, però que amb tot honoren la professió.

Hi ha també la pretensió en el legislador d'unes dots de previsió realment admirables, ja que resultant difícil, (amb tot i les estadístiques de malalties) preveure les necessitats de metges que sentirà la Humanitat en l'esdevenidor, tenint en compte les naturals i conegudes variacions demogràfiques; o d'advocats proporcionals al número d'articles de les lleis que surten a la Gasetta; resulta encara més difícil preveure el desenvolupament de la Indústria en un termini de set anys, temps en que tardaran les noves promocions d'alumnes ingressats a obtenir el títol professional corresponent.

Així mateix és un atemptat a la nostra incipient Autonomia, que l'Estat no sols intervingui en el sentit *determinatiu* de la nostra cultura, sinó que ho faci en el sentit *limitatiu* al número d'alumnes que li plagui establir.

Potser vindrà dia en què degut als efectes de l'extensió donada a l'ensenyament primari, per les disposicions recents, es cregui convenient, limitar també el nombre dels privilegiats que puguin aprendre de llegir i escriure, i ho motivin en la necessitat de retornar a l'home a les pràctiques del treball manual degut a la competència que els obrers de la intel·ligència (encara no sindicats) es facin entre ells.

Josep I. Mirabet

# SECCIÓ TÈCNICA

## LA CATÀLISI EN LA INDÚSTRIA DE L'ÀCID SULFÚRIC

per Francesc Salsas

Curset professat a l'Associació d'Alumnes de l'Escola d'Enginyers Industrials de Barcelona

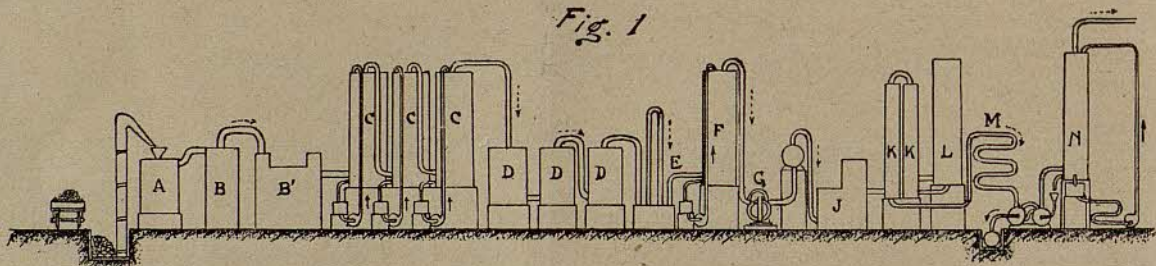
L'àcid sulfúric es fabrica per dos procediments: El procediment o sistema de les cambres de plom, amb el qual pot produir-se àcid sulfúric fins una concentració de 60° B<sub>e</sub>, i el procediment de contacte, que permet obtenir sulfúric de tota mena de concentracions i sulfúric fumant (oleum). Els dos procediments entren de ple dins la catàlisi industrial, puix que en els dos la velocitat d'oxidació de l'anhidrid sulfurós és accelerada per la presència de determinats cossos, la intervenció dels quals dins la reacció de formació de l'anhidrid o àcid sulfúric no ha estat encara establerta d'una manera clara, però del fet de llur intervenció resten del tot o gairebé

inalterats sense que existeixi una relació estequiomètrica entre llurs masses i les dels cossos que integren la reacció principal.

Essent la finalitat que persegueixen els organitzadors del curset dins el qual figura aquesta conferència, l'estudi de la Catàlisi em limitaré, en el que fa referència al cas particular de les fabricacions de l'àcid sulfúric, a exposar-ne amb detall els fenòmens catalítics, amb algunes de les explicacions teòriques més destacades, procurant completar l'explicació amb suggestions encaminades a subratllar determinats aspectes de possible desenvolupament ulterior.

### I PROCEDIMENT DE CONTACTE

Fig. 1



#### Esquema de fabricació [I]

L'esquema de la figura 1 indica les fases successives, d'aquest procediment de fabricació. Les pirites, constituïdes sobretot pel sulfur de ferro  $S_2 Fe$ , són torrades a dins de forns mecànics amb pisos A. Els gasos que contenen generalment 7% de  $SO_2$ , són desembrassats de llur pols dins de cambres Cottrell B, B' sota l'acció d'un camp elèctric de 40 a 50,000 volts.

Després la depuració continua per via humida i els de cok molt fi i molt ben calibrat en les caixes D. Aquestes operacions tenen per objecte evitar que arribi gens de pols a la cambra de contacte, on perjudicaria l'acció del catalitzador i podria produir obstruccions. A més, hom cerca eliminar completament l'arsènic que contenen els gasos, puix és un verí molt actiu pels catalitzadors de platí i si bé no altera l'activitat d'altres catalitzadors, interessa sovint obtenir àcid exent d'arsènic.

Els gasos depurats són secats en la torre F, per mitjà de sulfúric concentrat, essent prèviament refredats en E. La dilució que experimenta l'àcid del secat és corretgida per renovació parcial amb àcid

més fort. Els gasos secs són aspirats per un ventilador G, que assegura el moviment dels gasos en tot el sistema.

El gas sulfurós, depurat i sec, ha d'ésser prèviament escalfat a la temperatura que convé a la transformació catalítica. Per a la posta en marxa hom empra un rescalfador J; després el calor produït per la reacció és suficient per a proporcionar la temperatura als gasos, mitjansant un intercanvi de calor en el recuperador K entre els gasos que han d'entrar i els que surten de la cambra de contacte L. Dins d'aquesta cambra té lloc l'oxidació del  $SO_2$  a gasos són rentats dins de les torres C, regades amb àcid diluït; i després filtrats curosament a través  $SO_3$  i els gasos que surten, després de passar pel recuperador on comencen a refredar-se, acaben d'ésser-ho més intensament per mitjà de refrigerants M i finalment el  $SO_3$  és absorbit per sulfúric concentrat dins la columna d'absorció N.

#### Masses catalítiques

L'oxidació de l'anhidrid sulfurós  $2 SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 SO_3$  és enormement accelerada per la presència de

determinades substàncies de contacte, dins un marge de temperatures que corresponen, d'una banda a les lleis d'equilibri químic i de velocitat de reacció, i d'altra a les característiques essencials del cos catalitzador.

Entre totes aquestes substàncies, la més important és el platí, en l'estat finament dividit, obtingut per reducció d'una de les seves sals damunt d'un determinat suport. Ho és en la pràctica, puix fins fa poc temps era gairebé l'únic emprat en les instal·lacions industrials on s'obtenia un rendiment elevat de transformació, i ho és en la teoria d'aquest procés catalític, puix que per mitjà d'ell es poden obtenir els rendiments teòrics, i la seva actuació està d'acord, sobretot en el referent a l'equilibri químic, amb els principis de la termo-dinàmica i la llei d'acció de masses. Aquesta singularitat ha fet que hom l'hagués emprat amb èxit per a la determinació experimental de la constant d'equilibri.

En la pràctica, però, l'augment cada dia més alt del seu preu, ha donat lloc, primer a cercar la manera de treure el màxim partit possible de la seva eficàcia, i després a trobar substituïts que resultessin a un preu avantatjós. L'estudi de l'eficàcia del platí ha motivat que hom profunditzés dins el coneixement de l'equilibri de la reacció a diferents temperatures i que hom cerqués també el règim òptim de temperatures per a obtenir la màxima velocitat de reacció. I a més ha donat lloc a que hom assaigés, amb èxit, diferents suports pel catalitzador. L'eficàcia del conjunt format pel suport i el platí, que és el que hom anomena la massa catalítica, pot dependre, no sols d'una més o menys perfecta distribució del platí en la superfície, sinó d'altres propietats característiques del suport, tals com el seu poder adsorbent per als gasos que han de reaccionar i una determinada acció catalítica pròpia del suport. Les masses que més s'han emprat en la indústria han estat l'amiant platinat, i el sulfat de magnèsia o el gel de sílice [II] recoberts o embeguts per una sal de platí, posteriorment reduïda. L'explicació de llur diferent activitat està íntimament lligada amb el coneixement de la naturalesa del fenomen catalític, sobre les hipòtesis actuals de la qual donaré una breu referència al final.

Els substituïts del platí que s'han emprat industrialment són l'òxid de ferro i l'àcid vanàdic. L'òxid de ferro permet d'obtenir, en el millor dels cassos, un rendiment de transformació de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  d'un 70 %. L'òxid de ferro no ha d'ésser pur, sinó que donen millors resultats els òxids complexos i impurs que constitueixen els residus de la combustió de la pirita. Per a obtenir una conversió elevada, cal completar la reacció per mitjà del platí.

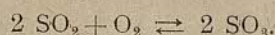
L'anidrid vanàdic  $\text{V}_2\text{O}_5$  i l'òxid de vanadil  $\text{V}_2\text{O}_4$ , semblen els dos compostos oxigenats del vanadi que juguen un paper més important en el procés catalític a base d'aquest metall. La massa es prepara de diferents maneres segons les firmes que exploten aquest procediment i en ella el suport juga un paper gairebé tan considerable com el catalitzador pro-

piament dit. El rendiment que pot obtenir-se és molt elevat i del mateix ordre que el de les masses amb platí. A més a més les masses preparades amb àcid vanàdic presenten damunt les del platí, avantatges molt importants per la notable resistència que ofereixen a l'acció pertorbadora de determinades substàncies, que amb les masses platinades actuen com a veritables verins de la catàlisi.

El fet d'ésser els òxids de ferro i els òxids de vanadi els compostos actius, i no els metalls corresponents, a diferència del platí, que és el metall reduït el que actua com a catalitzador, ha fet pensar que l'acció dels primers és d'un ordre diferent que la del darrer. Ja es veurà com s'ha intentat explicar llur acció per mitjà de la formació de compostos intermitjos inestables, talment com ho fan les diverses teories de la formació de l'àcid sulfúric dins les cambres de plom.

### Equilibri químic i constant d'equilibri

La reacció d'oxidació del  $\text{SO}_2$ , és una reacció reversible que té per expressió



Segons la llei d'acció de masses, en l'equilibri es compleix

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \times p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2}, \quad \text{on } p_{\text{SO}_2}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{SO}_3}$$

són pressions parcials (en atmòsferes) i  $K_p$  una constant que té una valor determinada per cada temperatura.

$K_p$  té, però, valors molt petites i difícils de recordar. Per això Haber ha proposat la forma

$$k_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}}, \quad \text{és a dir, } k_p = \frac{1}{\sqrt{K_p}}$$

Les valors de  $k_p$  en funció de  $T$  han estat determinades en una sèrie de mesures, essent les més satisfactòries les que han fet *Bodenstein i Pohl*. Els resultats de les seves investigacions, fetes amb tota escrupulositat, estan d'acord amb les deduccions teòriques obtingudes aplicant l'equació de Wan t'Hoff [III]

$$\frac{d \log K}{dt} = \frac{Q}{RT^2}$$

que suposant constant el calor molecular  $Q$  entre les dos temperatures que es consideren — la qual cosa és certa si aquestes temperatures no són lluny l'una de l'altre, — dona

$$\log K_{T_2} - \log K_{T_1} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Les valors trobades per aquests investigadors estan expressades per la curva V del gràfic 1 on es veu que  $k_p$  minva molt ràpidament quan augmenta la temperatura. La disminució de  $k_p$  implica la de la relació entre el  $\text{SO}_3$  format i el  $\text{SO}_2$  restant, demostrant com la temperatura és el factor que més influeix en el rendiment. La pressió parcial d'equilibri de l'oxígen, en molta menys proporció, influeix tam-

bé a l'augmentar, fent que augmenti la proporció de SO<sub>2</sub> en l'equilibri.

L'equació esdevé més operable si considerem les concentracions inicials dels gasos que reaccionen. Si-gui *a* la proporció inicial del SO<sub>2</sub> en el volum total i *b* la de l'oxigen, *x* la fracció que expressa la con-versió. Quan s'ha atès l'equilibri  $\frac{ax}{2}$  volums d'oxí-gen han desaparegut i les presions parcials són

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{a(1-x)}{100 - \frac{ax}{2}}, p_{\text{SO}_3} = \frac{ax}{100 - \frac{ax}{2}}, p_{\text{O}_2} = \frac{b - \frac{ax}{2}}{100 - \frac{ax}{2}}$$

$$k_p = \frac{x}{1-x} \sqrt{\frac{1}{b - \frac{ax}{2}} \cdot \frac{100 - \frac{ax}{2}}{2}} \quad (1)$$

donant valors a *a*, *b* i *x*, trobem la valor correspo-nent *k<sub>p</sub>* que ens donarà la temperatura en la qual la conversió *x* és obtinguda.

Aquests resultats figuren en la corba III que con-sidera una composició de gasos en volum de 7 % SO<sub>2</sub> 10,4 % O<sub>2</sub>, obtinguda en la combustió de la pi-rita. En l'obra «Manufacture of Sulfúric Acid (Con-tact process)» de F. D. Miles, d'on trec aquestes da-des, hi són dibuixades en la mateixa figura dos cur-ves més, I—5 % SO<sub>2</sub>—15,9 % O<sub>2</sub> i II de 7 % SO<sub>2</sub>—13,9 % O<sub>2</sub>, corresponents a gasos de combus-tió de sofre, i donen per les mateixes temperatures rendiments més alts, la II que la III, fent veure l'a-vantatge que hi ha en cremar sofre en lloc de pirita, i la I que la II, demostrant com l'augment d'oxígen permet d'obtenir rendiments d'equilibri més ele-vats [IV].

L'influència de la proporció de l'oxigen es veu d'una manera patent en les següents taules de Bo-denstein i Pohl:

TAULA N.º 1

Rendiments d'equilibri de SO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>

N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	400°	500°	600°	700°	800°	900°
—	66,67	33,33	98,1	91,3	76,3	51,5	30,1	16,0
—	33,33	66,67	99,7	97,3	88,5	66,6	40,4	22,0
—	14,00	86,00	99,8	97,9	90,3	69,8	43,9	24,4
—	7,00	93,00	99,8	98,1	90,5	70,7	44,9	25,3
—	2,00	98,00	99,8	98,2	90,8	71,2	45,5	25,6

TAULA N.º 2

Rendiments d'equilibri de gas de combustió diluït amb aire

N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	400°	500°	600°	700°	800°	900°
84,85	10,10	5,00	96,2	83,2	59,1	31,9	15,0	7,00
83,00	7,00	10,00	99,3	93,4	73,3	42,5	20,5	9,80
81,40	4,00	14,60	99,4	94,9	78,3	48,1	24,2	11,70
80,00	2,00	18,00	99,5	95,6	80,5	51,3	26,3	12,90

El cas particular de la composició 7 % SO<sub>2</sub> 93 % O<sub>2</sub> està expresat en la curva IV del gràfic 1.

També s'ha estudiat la influència de l'addició de gasos inactius com N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>, que actuen com a di-luents, i del vapor d'aigua. Aquest, però, té un efec-te altament nociu que el fa actuar — igual que altres substàncies — com un verí de la catàlisi.

La influència de la presió és d'acord amb la llei de masses.

#### Velocitat de reacció

Fins ara s'ha explicat el que fa referència a l'e-quilibri de la reacció i s'ha vist la influència deci-siva de la temperatura en l'obtenció dels rendiments teòrics. Veritablement les valors de transformació en l'equilibri, corresponents a cada temperatura, han

d'ésser considerades, àdhuc en presència del millor catalitzador, com uns límits als quals pot arribar-se amb un temps de contacte infinitament gran. En la pràctica, però, la transformació màxima que s'obté depèn de molts factors: De la temperatura o règim de temperatures del procés catalític, de la composi-ció inicial dels gasos, del temps de contacte, de la quantitat i activitat de la massa catalítica i de la for-ma i dimensions de la cambra de contacte, etc.

Prescindint ara dels dos darrers factors, és inte-ressant estudiar la marxa de la transformació en fun-ció de la temperatura, de la composició dels gasos i del temps (1).

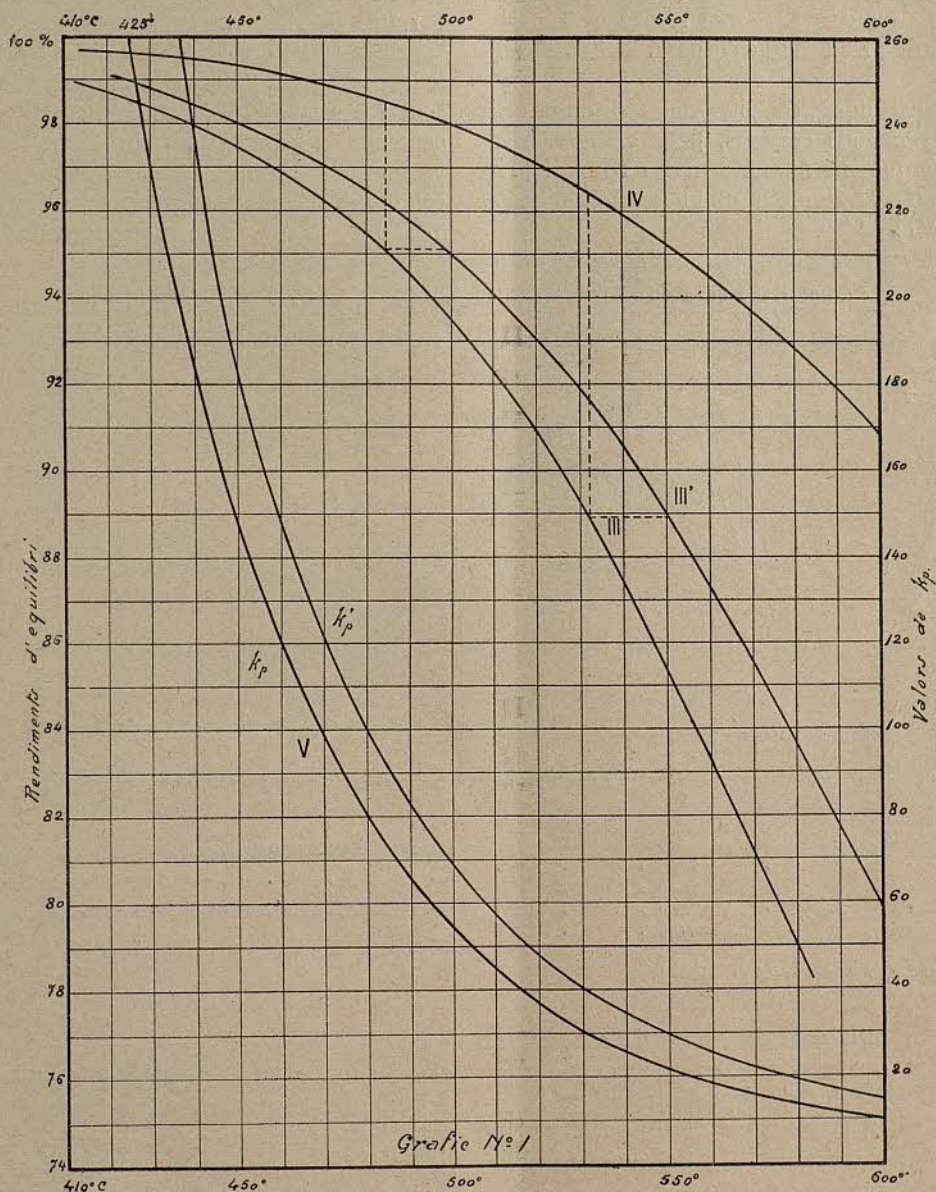
(1) D'aquí en endavant, al parlar de temps ens referirem a un complex del temps propiament dit i de l'activitat catalítica.

\*\*\*

Knietsch va ésser el primer que va treballar en aquest sentit, fent una sèrie d'assais memorables que han estat el punt de partida d'importantes investigacions d'un alt interès teòric, i l'inici del desenvolupament industrial d'aquest procediment [V].

Les experiències fonamentals de Knietsch estan condensades en el gràfic II que ell anomena curves

convenient. Primerament va fer passar la barreja gasosa per un tub de porcellana completament buit, i va apreciar, a diferents temperatures la formació de petites quantitats de  $\text{SO}_3$ . Es el que representa la corba P. Plena la segona meitat d'amiant platinat, va repetir l'assaig començant per temperatures baixes, i va observar que ja començava a formar-se  $\text{SO}_3$  a una temperatura un xic superior a  $200^\circ$ . A mesura que augmentava la temperatura creixia ràpidament



issòcrones de la reacció  $2 \text{SO}_2 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3 + 2 \text{O}_2 + 22600$  calories. És important explicar com va trobar el seu autor els punts de les diferents corbes. En una primera sèrie d'experiències es va servir d'una composició gasosa ( $2 \text{SO}_2, 3 \text{O}_2$ ) semblant a la que donen els forns per combustió de pirita. Feia circular els gasos per un tub de porcellana escalfat en un forn elèctric. La primera meitat, buida, servia perquè els gasos tinguessin, a l'entrar a l'altra meitat, que contenia el catalitzador, la temperatura

la velocitat de reacció, en forma que a  $380^\circ - 400^\circ$  l'oxidació del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  era gairebé total. Però, augmentant la temperatura, es formava una descomposició molt neta del  $\text{SO}_3$ , i la corba descenia encara que amb menys inclinació que en la part ascendent. Cap als  $700 - 750^\circ$ , encara es transformava un 50 a 60 % de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  i cap als  $1000^\circ$ , ja no reaccionava el  $\text{SO}_2$  amb l'oxigen.

Aquesta primera experiència, feta amb una velocitat de gasos prou petita per a que els rendiments

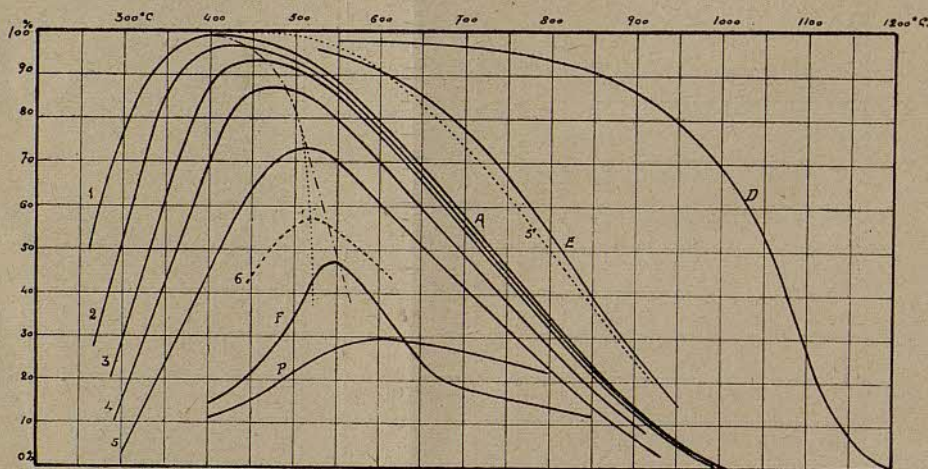
obtinguts a diferents temperatures puguin pràcticament considerar-se com a rendiments d'equilibri és expressada en el gràfic per la corba límit A, nomenada per Knietzsch, de l'equilibri estable, i és per tant la que pot servir per a determinar la constant d'equilibri corresponent a cada temperatura. Els resultats obtinguts per Knietzsch difereixen quelcom dels de Bodenstein com pot veure's si es compara aquesta corba A amb la corba III del gràfic nº 1 que fou obtinguda per una composició de gasos equivalents a la presa per Knietzsch. La corba III' és la transposició dins aquest gràfic de la corba A del gràfic de Knietzsch.

S'han explicat aquestes diferències discutint els mètodes experimentals emprats, però això no serà exposat ara perquè ens prendria massa temps i perquè, en general, els resultats obtinguts són bastant concordants [VI].

prés veurem com això no és cert, sinó que pel platí tendeix cap als 520° C.).

La reunió, cada vegada més íntima de les corbes de descomposició, fa creure a Knietzsch que la dissociació de l'anhidrid sulfúric esdevé, quan la temperatura s'eleva, sempre més independent de la quantitat o naturalesa de la substància de contacte, és a dir, cada vegada en més grau solament en funció de la temperatura. Per a verificar aquesta suposició Knietzsch va repetir l'experiència sense catalitzador, portant prèviament la barreja gasosa a un estat veí de la transformació total del SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>. Aquesta experiència va donar el resultat sorprenent representat per la corba D. Aquesta corba queda mantenes centenes de graus a la dreta de les precedents i prova que, en absència de catalitzador, el SO<sub>3</sub> és molt estable a elevades temperatures. Però, l'equilibri és inestable, ja que la introducció d'una substància de

Corbes issòcronas de la reacció  $2SO_2 + 3O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 2O_2 + 22.600 \text{ cal.}$



Gràfic Nº 2

Corba 1.—Contacte amb el platí (1); corrent de 500 c.c. per minut.  
 » 2.— » » 1.000 » »  
 » 3.— » » 2.500 » »  
 » 4.— » » 7.500 » »  
 » 5.— » » 30.000 » »

Corba F.—Contacte amb residus pirita cremada. (150 gr. residus recents)  
 » P — » » fragments de porcellana ; 500 c.c. per minut.  
 » E.—SO<sub>3</sub> en contacte amb fragments de porcellana ; 500 c.c. per minut.  
 » D.—SO<sub>3</sub> dins un tub de porcellana buit ; 500 c.c. per minut.

(1) Amiant platinat 5 a 10 % platí ; 0,5 gr. platí.

Per a veure la influència del temps de contacte o de la quantitat de catalitzador, variava després Knietzsch la velocitat o consum dels gasos en unes sèries d'experiències, els resultats de les quals venen expressats per les corbes 1, 2, 3, 4 i 5 que lleugerament divergents o gairebé paral·leles en la part ascendent, són força convergents en la part descendent, en tal forma que a temperatures elevades gairebé es confonen. Es veu que a mesura que disminueix la quantitat de catalitzador o el temps de contacte, el màxim de transformació es desplaça cap a temperatures més altes, però el rendiment catalític és cada vegada més baix. Reunint els màxims s'obté una corba, que cap a l'esquerra tendeix assintòticament a la màxima transformació possible (100 % de SO<sub>3</sub>), mentre que a dreta creu Knietzsch que tendeix cap un punt veí dels 600°, en l'eix de les abscises. (Des-

contacte qualsevol l'altera considerablement. Això és el que mostra la corba E, intermèdiària entre D i A i que representa una experiència efectuada en les mateixes condicions que la precedent, però amb el tub ple de fragments de porcellana. I malgrat que Knietzsch fa remarcar el fet que pugui produir-se a elevades temperatures, el retard d'equilibri que representa l'espai que separa les corbes E i A, conclou — crec jo equivocadament — que, a temperatures altes la porcellana i altres cossos són substàncies catalítiques al mateix títol que el platí.

Per a estudiar la velocitat de formació, Knietzsch dedueix del gràfic nº 2 un altre gràfic nº 3 amb corbes que representen rendiments a temperatures constants i duració de contacte variable. Porta com abscisses, la duració de contacte o la quantitat de platí equivalent, i en ordenades la fracció de SO<sub>3</sub> total

transformat en  $\text{SO}_3$ . D'aquest gràfic es dedueix tot seguit quina és la duració de contacte o la quantitat de platí necessària per a obtenir la transformació d'una fracció donada del  $\text{SO}_2$  total, a una temperatura determinada.

Estudiant la marxa d'aquestes corbes es veu, que partint de l'origen acaben asintòtiques a una recta paral·lela a l'eix de les abscises i que correspon al rendiment teòric màxim, que depèn de la temperatura.

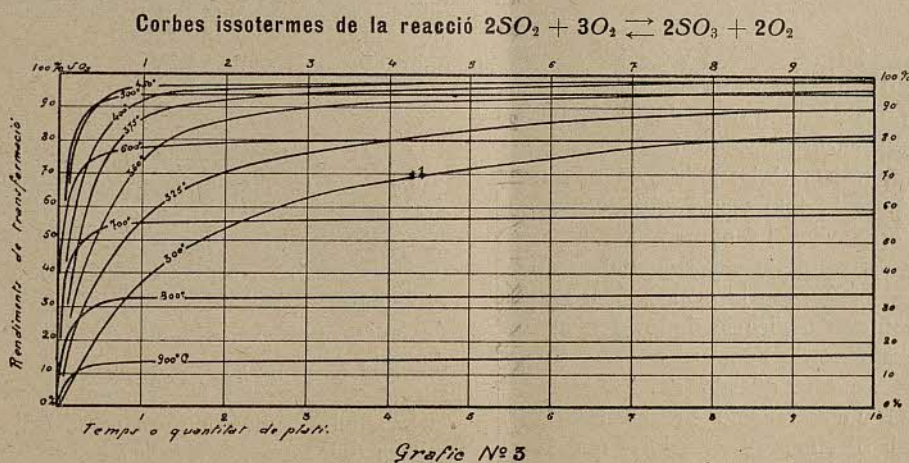
Afegeix Knietzsch, en l'exposició dels seus treballs, que la zona inferior a  $200^\circ$  i superior a  $900 - 1000^\circ$  pot ésser considerada pràcticament com impròpia a tota reacció. Entre  $200$  i  $450^\circ$  és la reac-

secats amb àcid sulfúric, per un tub de vidre que contenia un rotlló de filament de platí. Es prenen especials precaucions per a deturar qualsevol verí accidental. La velocitat de reacció era determinada per la mesura de la minva de la pressió, mantenint el volum constant. Per a poguer obtenir velocitats mesurables, es mantenia el tub a una temperatura compresa entre  $155^\circ$  i  $248^\circ \text{C}$ .

Els resultats obtinguts responen, amb aproximació suficient, a la fórmula

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x^{1/2}}$$

essent  $a$  el percentatge inicial de  $\text{SO}_2$  (molècules per



ció d'oxidació del  $\text{SO}_2$  la preponderant. A partir d'aquesta temperatura la velocitat de descomposició del  $\text{SO}_3$  augmenta ràpidament.

Acaba Knietzsch dient que la posició de la curva límit A, deu ésser independent de la naturalesa de la substància de contacte. I que per tant únicament les substàncies que tenen la seva eficàcia màxima prop dels  $450^\circ$ , seran susceptibles de transformar, en una sola operació, la gairebé totalitat del  $\text{SO}_2$ . Altrament seran incapaces de provocar l'oxidació completa, sigui la que sigui la duració del contacte entre aquestes substàncies i els gasos.

L'exposició d'aquests interessants treballs de Knietzsch i la discussió d'alguns extrems, juntament amb l'aclaració del concepte de rendiment màxim i temperatura òptima, va ésser objecte d'una conferència que vaig donar a l'Abril de l'any 1927, organitzada per la Secció de Química i Metallúrgia de l'Associació d'Enginyers Industrials, Breument i en els punts essencials, m'hi referiré en el curs d'aquesta explicació. [VII].

\* \* \*

Posteriorment ha estat investigada la velocitat d'oxidació del  $\text{SO}_2$  per Bodländer i Koppen. I més endavant també per Bodenstein i Fink, el treball dels quals és conegut actualment com un dels estudis clàssics de catalisi heterogènia [VIII]. Aquests investigadors feien passar la barreja de gasos, curosament

(litre),  $x$  la fracció de  $a$  convertida en el temps  $t$  i  $k$  una constant.

Es realment frapant constatar que aquesta fórmula no correspon a una reacció trimolecular, sinó que té una expressió unimolecular, en la qual un terme — el  $\text{SO}_3$  format — té una acció retardatària, talment com si es tractés d'una auto-catalisi negativa.

La interpretació que dits investigadors hi donen és que l'oxidació del  $\text{SO}_2$  en contacte del platí és gairebé instantània, però que s'hi interposa una capa d'absorció del  $\text{SO}_3$  format, l'espessor de la qual varia proporcionalment a l'arrel quadrada de la pressió parcial del  $\text{SO}_3$ . Llavors la velocitat de reacció mesurada seria la de difusió a través del  $\text{SO}_3$ , del  $\text{SO}_2$  vers la superfície del catalitzador. Sorpren també que la velocitat d'oxidació del  $\text{SO}_2$  sigui independent de la proporció d'oxígen i si això pot ésser cert dins els límits on operaren Bodenstein i Fink, no ho és pas a les temperatures en que hom opera en la pràctica.

Si com es dedueix de les valors trobades per la constant d'equilibri pel mateix Bodenstein amb la col·laboració de Pohl, que la conversió final és influïda per la proporció d'oxígen, fa difícil creure que la velocitat de reacció, en qualsevol moment de la transformació en sigui independent. Això fa pensar que la constant  $k$  de l'equació de velocitat d'oxidació del  $\text{SO}_2$ , donada per Bodenstein, i la regularitat de la qual a baixes temperatures sembla demostrada, a les

temperatures pròpies de la catàlisi industrial varia quelcom, sobretot al variar la composició inicial dels gasos.

El que passa és que, donada una composició de gasos, l'influència de la proporció variable de l'oxigen, a través de la reacció, és sensiblement constant, sobretot dins els límits pràctics de composició de gasos que hom opera en l'indústria, i on és assegurat un gran excés d'oxigen damunt de la proporció estequiomètrica.

Cal notar, també, que en dites temperatures i sobretot a partir de la de 450°, intervé la reacció de descomposició del SO<sub>3</sub>, independentment de l'acció entorpidora que Bodenstein i Fink posen de relleu dins la reacció directa.

\* \* \*

Una interpretació teòrica de la velocitat de reacció, independent de qualsevol hipòtesi mecànica que pretengui interpretar la naturalesa del fenomen catalític, no ha estat encara desenrotllada d'una manera absolutament satisfactòria. I és evident que en ésser-ho hom disposaria d'un recurs eficaç per a ajudar a conèixer l'essència del fenomen catalític. Puix que al comparar els resultats experimentals amb els deduïts de la teoria hom podria trobar, dins les discrepàncies, el sentit o l'explicació de les accions que avui resten encara dins de l'obscuritat.

En emprendre aquesta qüestió cal avans considerar si es tracta d'una reacció en sistema homogeni o heterogeni. Si suposem «a priori» que la influència del catalitzador és d'augmentar purament, en una proporció tan gran com es vulgui però constant, les valors que tindria la velocitat de reacció — *de les dos reaccions directa i inversa* — en absència de substància catalítica, és evident que deurà considerar-se com una reacció reversible en sistema homogeni. Llavors, la velocitat de transformació del SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> vindrà expressada per l'equació

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^2 (b - x) - k_2 x^2 \quad (2)$$

on *a* i *b* i *x* representen les concentracions moleculars de (SO<sub>2</sub>), (O<sub>2</sub>), (SO<sub>3</sub>) referides a la reacció 2 (SO<sub>2</sub>) + (O<sub>2</sub>) ⇌ 2 (SO<sub>3</sub>).

L'equació (2) ens dona la velocitat de transformació com la diferència en cada moment de les velocitats de reacció directa i inversa. Aquesta velocitat de transformació depèn, per altra banda, de les constants *k*<sub>1</sub> i *k*<sub>2</sub> que son funció de la temperatura, i dels paràmetres *a* i *b* que expressen la composició inicial dels gasos. Si coneixéssim les lleis de variació de *k*<sub>1</sub> i *k*<sub>2</sub> en funció de *T* podríem, per integració de l'equació diferencial (2), obtenir l'equació general de les corbes isoterms, un cas particular de les quals és representat en el gràfic 3 de Knietsch. Però no disposem d'altra expressió teòrica que la fórmula ja citada de Wan t'Hoff que lliga la constant d'equilibri amb la temperatura absoluta i el calor molecular, però com la constant d'equilibri és el cocient de les dos constants de velocitat, desconexem l'efecte que la temperatura exerceix sobre

elles dos separatament. Es natural que sigui així, puix l'aspecte termo-dinàmic només té en compte els estats inicial i final, però no els estats intermitjos que són els que caracteritzen la velocitat de reacció. Algunes fórmules empíriques, que interpreten satisfactoriament certs casos particulars, no ens serveixen pel que considerem [IX].

\* \* \*

*Braidy*, en un treball que jo he citat ja anteriorment, pretén resoldre aquesta qüestió, prescindint del segon terme de l'equació, és a dir, despreciant la reacció de descomposició del SO<sub>3</sub>, que, segons ell, té escassa influència dins els límits pràctics. Aquesta simplificació, és inadmissible, puix escamoteja justament la característica essencial del fenomen que considerem, i per tant els resultats que obté tenen una aplicació molt reduïda [X].

\* \* \*

*Lewis* i *Riesdel* [XI], en el treball més complert que jo conec sobre aquest assumpte, emprenen l'estudi de la velocitat de reacció amb tota generalitat. En tenir, però, que mesurar casos concrets, es veuen obligats també a fer simplificacions massa considerables per a que siguin legítimes. La determinació de la constant de velocitat de la reacció directa és deduïda dels resultats experimentals de Knietsch, mesurats en el gràfic 3 — corbes isoterms — on per la proximitat d'unes corbes a les altres, i per la forma en que foren dibuixades, ha de conduir forçosament a cometre errors sensibles. Del raport del seu treball copiem el següent:

«Es impossible llegir amb precisió les corbes de Knietsch, a qualsevol dels primers o posteriors estats de la conversió. L'espai en el qual una corba pot ésser llegida satisfactoriament, és més ample a temperatures més baixes. Hom, trobarà, però, que a temperatures superiors a 450°, l'espai útil és extremadament reduït. En aquestes altes temperatures la constant ha estat determinada per només que tres punts en cada isoterma.»

Una integració de l'equació diferencial (velocitat de reacció), àdhuc amb simplificacions, no és intentada, i prefereixen procedir per integració gràfica. Més endavant, però, a l'estudiar la conversió isotèrmica a baixa temperatura, i mercès a simplificacions considerables, integren analíticament i troben una fórmula aproximada que els permet deduir la proporció òptima de SO<sub>2</sub> en la composició inicial dels gasos, per a obtenir el rendiment més elevat, i que correspon a  $x_0 = \frac{8A}{15}$ , en la que  $A = x_0 + a$ , suma de les proporcions inicials de SO<sub>2</sub> i oxigen. Però com que les valors de *x*<sub>0</sub> que es dedueixen d'aquesta fórmula són molt més altes que els que dona la pràctica industrial<sup>(1)</sup> com a més favorables, ho interpreten en el sentit que la conversió isotèrmica a baixa temperatura (inferior a 450°) no és la més apropiada per

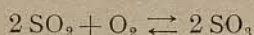
(1) Per  $A = 16$ ,  $x_0$  seria igual a 8,5, quan la pràctica troba l'òptim entre 6 i 7.



a la conversió òptima. La deducció és exacta, encara que no ho sigui el raonament. Seguidament es dediquen a fer veure com la màxima conversió pot obtenir-se partint d'una temperatura de 525° (màxim valor de  $k_1$ ) i refredant progressivament, en tal forma que la temperatura a cada moment de la conversió sigui la que doni la màxima velocitat de reacció instantània. Aquesta part del treball de Lewis i Riedel, és, al meu criteri, la més interessant, i està en línies generals d'acord amb l'explicació que jo vaig fer sobre el mateix assumpte en la conferència ja esmentada, i en els estudis posteriors, que ara exposaré, i que permeten d'obtenir resultats d'una aproximació més elevada, deduïts de fórmules que resolen fàcilment, amb senzillesa i amb un mínim d'error, totes les qüestions relacionades amb la velocitat de reacció que considerem.

\* \* \*

Acceptant que la reacció que es considera és una reacció reversible que pot expressar-se així



la velocitat de transformació del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  (diferència entre les velocitats de reacció directa i inversa), vindrà donada amb aproximació suficient per la següent equació diferencial

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^2 (b-x) - k_2 x^2 \quad (2)$$

essent  $a$  la meitat del percentatge en volum del  $\text{SO}_2$ ,  $b$  el percentatge en volum del  $\text{O}_2$ ,  $x$  la fracció de  $a$  transformada, i essent  $k_1, k_2$  funcions de la temperatura.

En l'equilibri,  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x^2}{(a-x)^2 (b-x)}$  i si nomenem  $\rho$  el tant per 1 de  $\text{SO}_2$  transformat en l'equilibri

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{a\rho^2}{(a-a\rho)^2 (b-a\rho)} = \frac{\rho^2}{(1-\rho)^2} \cdot \frac{1}{b-a\rho} \quad (3)$$

En rigor, perquè l'equació diferencial sigui exacta, cal tenir compte de la contracció de volum que, mantenint constant la pressió, experimenta la barreja gasosa al formar-se el  $\text{SO}_3$ . L'error màxim es comet, doncs, a l'equilibri i llavors els factors moleculars valen

$$a-x \dots a-a\rho \frac{100-a\rho}{100}; \quad b-x \dots b-a\rho \frac{100-a\rho}{100}$$

$$x \dots a\rho \frac{100-a\rho}{100}$$

i la valor de la constant  $\frac{k_1}{k_2}$  val exactament

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\rho}{(1-\rho)^2} \cdot \frac{1}{b-a\rho} \cdot \frac{100}{100-a\rho}$$

El factor  $\frac{100}{100-a\rho}$  és molt aproximadament igual a 1. (Per composicions de gasos que varien entre 5 i 7 % de  $\text{SO}_2$  aquell factor té unes valors màximes que varien entre 1,02 i 1,03).

La integració de la equació diferencial és fàcil si, únicament, pels efectes de la integració, suposem  $(b-x)$  constant. En efecte, com ja hem dit abans, en parlar de l'equació de Bodenstein i Fink, la variació del factor  $(b-x)$  respecte a la del  $(a-x)^2$  del mateix primer terme és despreciable. Així en el cas de la composició gasosa emprada per Knietzsch en els seus assaigs la màxima variació de  $(b-x)$  (fins un rendiment de 98 %) és de 10,5 a 7,07 i la del factor  $(a-x)^2$  és de 12,25 a 0,005.

Per tant i fent  $k'_1 = k_1 (b-x)$

$$dt = \frac{dx}{k'_1 (a-x)^2 - k_2 x^2} = \frac{dx}{k'_1 a^2 - 2k'_1 ax + (k'_1 - k_2) x^2}$$

que per integració dóna

$$t = \frac{1}{2a\sqrt{k'_1 k_2}} \ln \frac{a\sqrt{k'_1 k_2} + k'_1 a - (k'_1 - k_2)x}{a\sqrt{k'_1 k_2} - k'_1 a + (k'_1 - k_2)x} + \text{Const.}$$

i fent  $K = \frac{k_2}{k'_1}$  es té  $2a\sqrt{k'_1 k_2} \times$

$$\times t = \ln \frac{a(K^{\frac{1}{2}} + 1) - (1-K)x}{a(K^{\frac{1}{2}} - 1) + (1-K)x} + \text{Const.}$$

la constant es pot deduir, puix, per  $t=0, x=0$ , i val

$$\text{Const.} = -\ln \frac{K^{\frac{1}{2}} + 1}{K^{\frac{1}{2}} - 1},$$

$$\text{d'on } 2a\sqrt{k'_1 k_2} \cdot t = \ln \frac{a - (1 - K^{\frac{1}{2}})x}{a - (1 + K^{\frac{1}{2}})x} \quad (4)$$

La fórmula diferencial 2, ens indica prou bé que la valor màxima de la velocitat de transformació del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  correspon al moment inicial  $t=0, x=0$ . La valor mínima és quan s'assoleix l'equilibri, que val zero, i la fórmula (4) demostra que s'hi arriba al cap d'un temps infinit. En efecte per  $t=\infty, x=a\rho$

$$a - (1 + K^{\frac{1}{2}}) a\rho = 0 \quad K^{\frac{1}{2}} = \frac{a}{a\rho} - 1 = \frac{1-\rho}{\rho}$$

i tenint en compte que la valor de  $K$  és llavors

$$K = \frac{k_2}{k_1 (b-a\rho)}$$

es troba que

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\rho^2}{(1-\rho)^2} \cdot \frac{1}{b-a\rho} \quad (3)$$

que és exactament la valor trobada al començament.

Per a trobar les valors de  $k_1$  i  $k_2$  que corresponen a cada temperatura, caldria conèixer altra relació que la de constant d'equilibri  $\frac{k_1}{k_2}$  la determinació de la qual ja hem explicat. Indicada ja la dificultat que presenta una solució teòrica, ens cal aprofitar els resultats obtinguts experimentalment, a l'estudiar l'acció del temps de contacte sobre la conversió. Els treballs de Knietzsch, malgrat les crítiques, més o

menys justificades, que hi han estat adreçades, ofereixen el millor i més sistemàtic conjunt per a servir de base al meu càlcul. Cal dir, però, que les valors de  $k_1$  i  $k_2$  que aquí es donaran tindran el mateix grau d'exactitud que els resultats obtinguts per Knietsch. El procediment per a deduir-les permetrà, no obstant, aprofitar resultats experimentals més exactes, si el cas es presenta, per a obtenir valors més justes de  $k_1$  i  $k_2$ .

De les corbes del gràfic 2 de Knietsch aprofitarem només les A i 5. La corba A ens servirà per a

Com que 
$$k_p = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \cdot \sqrt{100 - a\rho}$$

això ens permet trobar el gràfic de  $k'_p$  (que nomenem així per diferenciar-lo del  $k_p$  de Bodenstein), que dibuixat en el gràfic nº 1, ens fa veure el paral·lelisme que hi ha entre les dues corbes, amb un defassament degut a les diferents valors que Bodenstein i Knietsch troben per als rendiments d'equilibri.

Els valors de  $k'_p$  permeten calcular les valors del rendiment d'equilibri a temperatures variables par-

TAULA N.º 3

Constants de velocitat de  $k_1$  y  $k_2$

Composició en volum - 7 % SO<sub>2</sub>, 10 1/2 % O<sub>2</sub>

Temp. <sup>o</sup>	$\frac{100x}{a}$	100g	x	$\delta - x$	$\frac{k_1}{k_2}$	$k_p$	$k_p^{1/2}$	$\frac{\log \frac{a-(1-k_2)x}{a-(1+k_1)x}}{a-(1+k_1)x}$	$k'_p$ ( $\cdot$ )	$k_2 \times 10^3$	$k_1 \times 10^3$
425	55	99	1.92	8.58	1390	368	0,00915	0,0096	1,05	0,088	122
437	—	98,55	—	—	670	255	—	—	—	—	—
450	64	98	2,24	8,26	340	181	0,0188	0,0289	1,54	0,55	187
462	—	97,45	—	—	202,5	—	—	—	—	—	—
475	69,5	96,8	2,43	8,07	129,1	110	0,0309	0,0613	1,98	1,90	245
487	—	96	—	—	80,64	—	—	—	—	—	—
500	72,5	95	2,54	7,96	50,36	69,9	0,050	0,1153	2,31	5,75	290
510	—	94,1	—	—	34,14	—	—	—	—	—	—
520	—	93,1	—	—	25,28	—	—	—	—	11,95	302
525	73	92,5	2,56	7,94	20,94	45,1	0,0775	0,1848	2,38	14,30	300
550	70	89	2,45	8,05	8,88	29,4	0,118	0,2455	2,08	29,05	258
600	61	80	2,14	8,36	2,07	14,2	0,240	0,3428	1,43	82,50	171
700	48	58	1,47	9,03	0,225	—	0,70	0,4851	0,69	339	76,4
800	33	35	0,81	9,69	0,032	—	1,80	0,5098	0,28	903	28,9
900	7	15	0,25	10,25	0,0031	—	5,50	0,3826	0,07	2194	6,8

Els valors de x corresponen a la corba 5 del gràfic I de Knietsch: 30,000 c/c minut.

(\*) Els valors de  $k'_1$  i  $k_1, k_2$  són a l'escala  $\frac{2at}{\ln \cdot 10} : 1$  o sigui 3,04t : 1 (t — temps, està lligat amb l'eficàcia de la massa catalítica).

conèixer les valors de  $\rho$  corresponents a cada temperatura, les quals són lleugerament superiors, com hem pogut veure, a las obtingudes per Bodenstein i Pohl. La corba 5 ens donarà valors de x correlatives a cada temperatura per una mateixa valor del temps de contacte.

Prendrem, naturalment, per valors de a i b, les que tenia la composició de gasos emprada per Knietsch: 7 % de SO<sub>2</sub> i 10,5 % de O<sub>2</sub> (1), i les valors de  $\rho$ , com hem dit avans, mesurades curosament en la corba A. Així, la fórmula (3) ens permet trobar les valors de  $\frac{k_1}{k_2}$ .

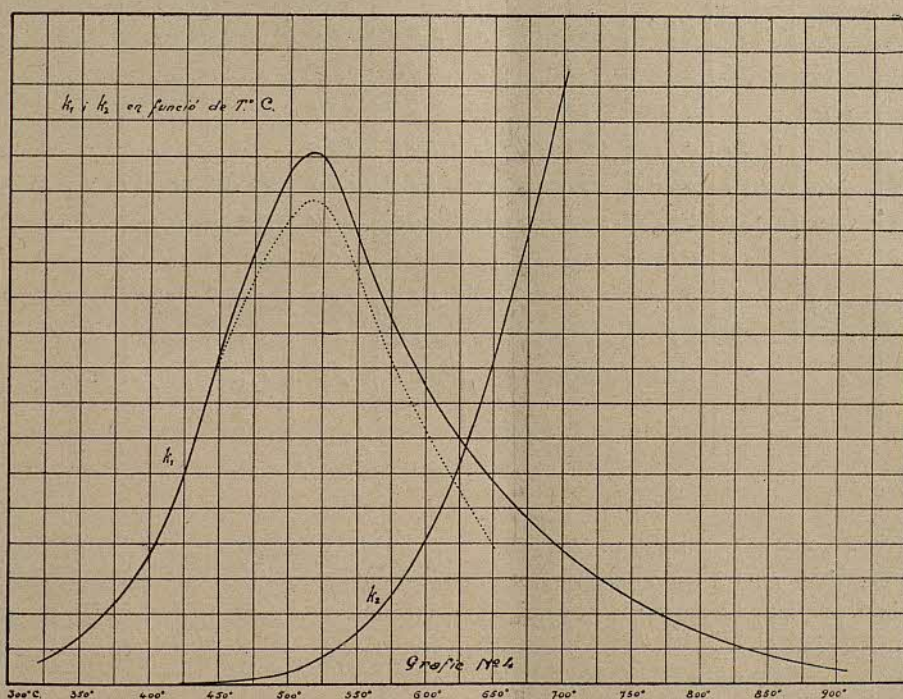
(1) Quan ja tenia fet aquest treball m'adono que la composició de gasos emprada per Knietsch, era de 7 % de SO<sub>2</sub> i 10 % O<sub>2</sub>. Aquesta diferència no té influència apreciable en els resultats que aquí es donaran.

tint de diferents composicions de gasos, tal com expressen les corbes del gràfic nº 1. Els resultats deduïts són naturalment també més alts però guarden amb aquells una gran concordància. Així, per la composició de gasos 7 % de SO<sub>2</sub>, 9,3 % de O<sub>2</sub>, he calculat els rendiments d'equilibri corresponents a les temperatures de 500° i 550°. Els resultats, lleugerament més alts que els d'aquella corba IV, corresponen, però, exactament, als que dona per temperatures que en la corba III obtenen el mateix rendiment que les temperatures que jo he considerat, referides a la corba III'. Es a dir, que sembla talment com si les diferències que hi han entre els resultats de Knietsch i els de Bodenstein fossin deguts principalment a un error en el control o medició de temperatures, que Knietsch dona lleugerament més altes que Bodenstein.

Precisament el càrrec que fan Bodenstein i Pohl a Knietzsch és que possiblement en el forn elèctric on aquest operava la temperatura dels extrems era més baixa que en el centre, i podia resultar que el term-par assenyalés una temperatura quelcom més elevada que la que tenien els gasos al sortir del forn.

En la corba V del gràfic de Knietzsch mesurem les valors dels rendiments de transformació en el mateix temps (el característic d'aquella corba, i que no interessa conèixer en valor absolut), per cada temperatura, i per tant les valors de  $x$ ,  $b - x$  i  $K^{\frac{1}{2}}$  per cada punt que es considera. Recordem que  $K$  és igual a  $\frac{k_2}{k_1(b-x)}$  o sigui:

$$K^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{1}{\frac{k_1}{k_2} \cdot (b-x)}}$$



Després calculem les valors de  $\log \frac{a - (1 - K^{\frac{1}{2}})x}{a - (1 + K^{\frac{1}{2}})x}$

que equivalen als de  $\sqrt{k'_1 k_2}$  a l'escala  $\frac{2at}{\ln \cdot 10} : 1$

o sigui, en aquest cas  $3'04 t : 1$  i com que  $\sqrt{k'_1 k_2} = k'_1 K^{\frac{1}{2}} = \frac{k_2}{K^{\frac{1}{2}}}$  podem trobar les valors de  $k'_1 \cdot k_1 = \frac{k'_1}{b-x}$  i  $k_2$ .

En la taula nº 3 hi són apuntades totes les valors que hem anat deduint. Les valors de  $k'_1$  i  $k_1$  hi són multiplicades per 1000.

Les valors de  $k_1$  i  $k_2$  venen condensades en el grà-

fic nº 4, on hem deixat de numerar les ordenades, per a fer veure la valor relativa que  $k_1$  i  $k_2$  tenen. En el mateix gràfic hem dibuixat (de punts) les valors de  $k_1$  trobades per Lewis i Riesdel, fent coincidir la corresponent a  $400^\circ$  amb la que hem deduït nosaltres. La influència de les simplificacions per ells introduïdes, es fan notar del descens més ràpid de  $k_1$  quan la reacció de descomposició adquireix importància.

Conegudes les constants  $k_1$  i  $k_2$  per cada temperatura, hom pot calcular valors de velocitat de reacció en tots els estats de transformació i temperatura, i deduir per tant el règim de temperatures òptimes per a composició de gasos determinada.

En la conferència que vaig donar a l'Associació d'Enginyers Industrials l'any 1927, ja vaig dir que la velocitat de transformació en un cert estat de la reacció venia donada per la tangent en el punt d'ordenada igual a la transformació dada, a la isoterma corresponent del gràfic II de Knietzsch. I que la

temperatura òptima en cada estat de transformació era la corresponent a la isoterma que tenia la tangent màxima. Que el salt de temperatura entre una isoterma i la seva infinitament pròxima calia fer-lo en el punt de màxima diferència d'abcises (màxims estalvis elementals de temps) i no en els punts d'intersecció representats per la envoltant de les isoterms, equivalent a la corba de màxims rendiments del gràfic I de Knietzsch.

Dit en altres mots, el que cal cercar és la temperatura variable que en cada estat de transformació dóna la màxima velocitat de reacció instantània, i no la temperatura que en un procés isotèrmic donaria una determinada transformació amb el mínim de temps.

D'acord amb això, en la meua exposició de l'any 1927, per desconèixer llavors les valors de  $k_1$  i  $k_2$ , indicava un procediment gràfic per a deduir el règim de temperatures òptimes, cercant la màxima diferència d'abcises entre les corbes issotermes de Knietsch, o la mínima diferència d'abcises (temps) per passar d'un rendiment a un altre en un gràfic

on es veu que la constant de la velocitat de reacció directa és la inversa de la constant de l'hipèrbola equilàtera que representa l'isoterma corresponent.

Però coneixent les valors de  $k_1$  i  $k_2$ , res més senzill que calcular directament valors de  $\frac{dx}{dt}$  per temperatures i estats de transformació determinats, d'acord

TAULA N.º 4

Determinació temperatures òptimes — Velocitat de reacció

			Rendiments de transformació								
			50%	60%	70%	80%	90%	95%	96%	97%	98%
$x$			1,75	2,10	2,45	2,80	3,15	3,325	3,36	3,375	3,43
$a-x$			1,75	1,40	1,05	0,70	0,35	0,175	0,14	0,105	0,07
$b-x$			7,25	6,90	6,55	6,20	5,85	5,675	5,64	5,605	5,57
$T^\circ$	$k_1$	$k_2$									
520	302	11,95	6660	4035	2110	820	97	—	—	—	—
510	299	8,76	6610	4015	2110	838	127	—	—	—	—
500	290	5,75	6420	3905	2065	834	151	—	—	—	—
487	269	3,34	5910	3630	1925	789	160	9,0	—	—	—
475	245	1,90	5440	3315	1765	727	156	21,6	5,7	—	—
462	216	1,07	4800	2925	1550	646	144	25,7	11,9	1,0	—
450	187	0,55	4150	2540	1340	563	128	26,4	14,5	5,3	—
437	152	0,23	3380	2060	1100	460	107	24,0	13,2	6,7	1,4
425	122	0,088	2710	1650	883	370	86	20,2	12,5	6,6	2,3
415	100	0	2220	1360	724	303	72	17,4	11,1	6,2	2,7

7% SO<sub>2</sub>

9% O<sub>2</sub>

que vaig dibuixar representant corbes de rendiment constant en un pla de temps i temperatures.

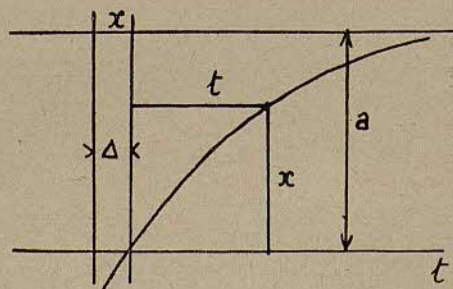
La dificultat de poder utilitzar eficaçment els gràfics de Knietsch, que com hem vist fou també apreciada per Lewis i Riesel, em va fer pensar més tard en una simplificació que consistia en considerar les corbes issotermes com hipèrboles equilàteres, una de les assíntotes de les quals era la recta paral·lela a les abcises corresponent al rendiment d'equilibri, i l'altre assíntota situada a l'esquerra de l'eix d'ordenades i a una distància d'aquest que era funció de la temperatura. Després vaig veure que aquesta simplificació equivalia a negligir la reacció inversa i a suposar constant l'influència de l'oxigen. En efecte, l'equació de la tangent a l'hipèrbola equilàtera representada en la figura, és

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a-x}{\Delta+t} = \frac{(a-x)^2}{a\Delta}$$

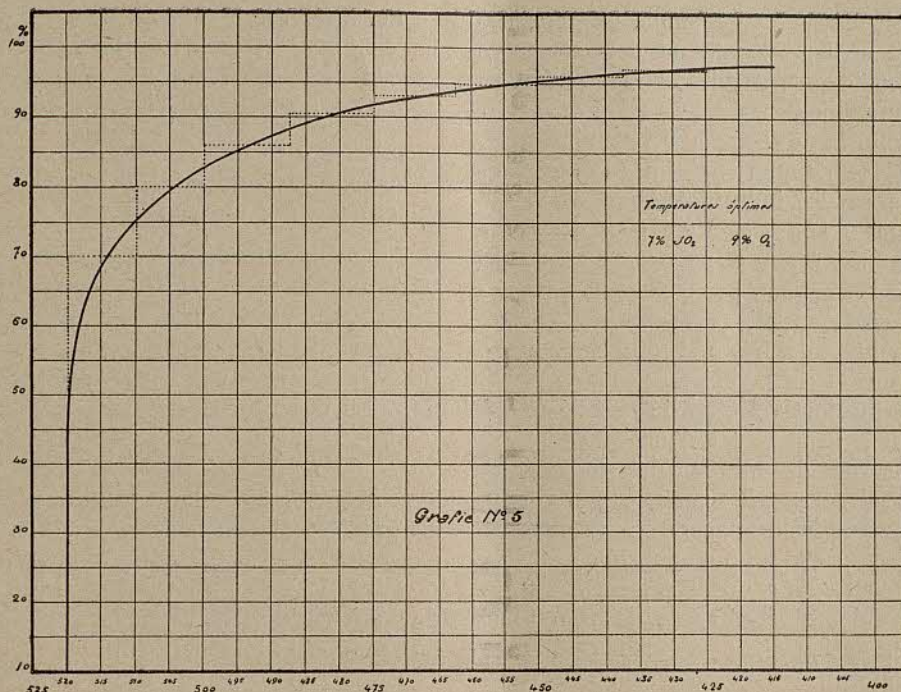
exactament de la forma

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 \text{ fent } K = \frac{1}{a\Delta}$$

amb l'equació (2), i amb nombre suficient per a poder dibuixar la corba de temperatures òptimes corresponent a una determinada composició de gasos. En la taula n.º 4 figuren una sèrie de valors trobats pel cas d'una barreja gasosa de 7% de SO<sub>2</sub> i



9% de O<sub>2</sub>. Aquestes valors venen condensades en el gràfic n.º 5, on s'assenyalen, de punts, un nombre finit de salts de temperatura en els estats de transformació on dues temperatures consecutives tenen la mateixa velocitat de reacció, dibuixant a sentiment la



corba de temperatures òptimes per a la composició de gasos que es considera. La fórmula

$$t = \frac{K^{\frac{1}{2}}}{ak_2} \cdot \log \frac{a - (1 - K^{\frac{1}{2}})x}{a - (1 + K^{\frac{1}{2}})x} \quad (5)$$

ens permet calcular els estalvis de temps i de catalitzador ε que cada salt de temperatura comporta, talment com, d'una manera gràfica vaig exposar en el meu citat treball de 1927.

En la taula nº 5 (pàgina 17) hi figuren els resul-

TAULA N.º 5  
Determinació temperatures òptimes — Temps de contacte

Temp. <sup>a</sup>	$\frac{100x}{a}$	x	δ-x	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	t	ε	t <sub>0</sub>
520	70	2,45	6,55	302	11,95	0,296		0,296
510	70	2,45	6,55	299	8,76	0,30	0,004	
"	80	2,80	6,20	"	"	0,55		0,546
500	80	2,80	6,20	290	5,75	0,565	0,015	
"	86	3,01	5,99	"	"	0,92		0,901
487	86	3,01	5,99	269	3,34	0,978	0,058	
"	90,5	3,17	5,83	"	"	1,62		1,543
475	90,5	3,17	5,83	245	1,90	1,71	0,090	
"	93,2	3,26	5,74	"	"	2,64		2,473
462	93,2	3,26	5,74	216	1,07	2,88	0,240	
"	94,8	3,32	5,68	"	"	4,07		3,663
450	94,8	3,32	5,68	187	0,55	4,55	0,480	
"	96	3,36	5,64	"	"	6,34		5,453
437	96	3,36	5,64	152	0,23	7,35	1,010	
"	97	3,395	5,605	"	"	10,44		8,543
425	97	3,395	5,605	122	0,088	12,28	1,840	
"	97,7	3,42	5,58	"	"	16,66		12,923
415	97,7	3,42	5,58	100	—	19,00	2,340	
"	98	3,43	5,57	100	—	21,80		15,723

7% SO<sub>2</sub> 9% O<sub>2</sub>

tats d'aquest càlcul, fent veure també els temps  $t_0$  necessaris per a arribar a cada un dels estats de transformació considerats, seguint el règim variable de temperatures òptimes.

Aquesta distribució de temperatures òptimes concorda en línies generals amb el règim que hom cerca obtenir de la catàlisi industrial. Hom cerca allí que al començament la temperatura s'enfilí ràpidament fins a 500-525°, i hom disposa que l'intercanvi de calories entre l'envolvent, per on circulen els gasos abans de reaccionar i la cambra de contacte propiament dita, doni lloc després a la gradual reducció de temperatura que la corba òptima comporta.

El fet que la màxima velocitat de reacció inicial correspongui a una temperatura d'uns 520° C., ens indica que la corba de màxims del gràfic 2 de Knietzsch no tendeix, com ell suposa, cap als 600°, sinó justament cap aquella temperatura òptima.

La fórmula (4), que jo he obtingut, m'ha permès dibuixar dins aquell gràfic una nova corba 6, corresponent a una doble velocitat de gasos o a un temps de contacte meitat al corresponent a la corba 5, i fer veure gràficament l'orientació d'aquella cor-

Per a fer veure el sentit d'aquest efecte he calculat els temps relatius necessaris per a arribar a un rendiment de 96 % amb una temperatura constant de 450° C. i amb les composicions de gasos

primera 7 % de SO<sub>2</sub>, 9 % O<sub>2</sub>  
segona 6 % de SO<sub>2</sub>, 10,7 % O<sub>2</sub>  
tercera 5 % de SO<sub>2</sub>, 12,4 % O<sub>2</sub>.

La segona obtinguda afegint 16,67 % d'aire i la tercera 40 % d'aire en la composició primera.

Els resultats venen donats en la taula 6, aplicant la fórmula 5 i fan veure com la composició de 6 % de SO<sub>2</sub> és més aventajosa que la de 7 % i la de 5 %. En una càmera de contacte mantinguda a una temperatura constant de 450°, i on s'obtingués un 96 % de rendiment final, amb una composició de 7 % SO<sub>2</sub> 9 % O<sub>2</sub>, aquest passaria a ésser de 96,2 si els gasos es diluïen fins a 6 % SO<sub>2</sub> 10,7 % O<sub>2</sub> i baixaria a 95,8 si la dilució dels gasos continuava fins a 5 % SO<sub>2</sub> 12,4 % O<sub>2</sub>. Es a dir, que en diluir els gasos de 6 a 5 % de SO<sub>2</sub>, el rendiment pot arribar a baixar fins prop d'un mig per cent.

En la taula 5 podem veure com el temps de 6,34

## TAULA N.º 6

### Influència composició gasos en la conversió isotèrmica

Temp. <sup>a</sup>	K <sub>1</sub> · 10 <sup>3</sup>	K <sub>2</sub> · 10 <sup>3</sup>	a	b	x	b - x	K <sup>1/2</sup>	10 g. $\frac{a-(1-K^{1/2})x}{a-(1+K^{1/2})x}$	$\frac{t}{v}$	t
450	187	0,55	3,5	9	3,36	5,64	0,0228	0,5340	6,34	6,34
»	»	»	3,0	10,7	2,88	7,82	0,0194	0,4375	5,14	5,99
»	»	»	2,5	12,4	2,40	10,00	0,0171	0,3784	4,71	6,59

ba de rendiment màxim. La mateixa fórmula (4), permet verificar les demés corbes del gràfic, cosa que he fet per alguns punts, trobant una concordància gairebé absoluta amb els resultats de Knietzsch.

El règim de temperatures òptimes no és el mateix si varia la composició inicial dels gasos. El càlcul fa veure que augmentant l'oxígen, sense variar el percentatge de sulfurós (el que esdevé si en lloc de gasos de pirita es treballa amb gasos de combustió de sofre), no solament augmenten les velocitats de transformació en cada punt, sinó que el règim òptim es desplaça cap a temperatures lleugerament més altes. La fórmula 5 permet també calcular l'estalvi de temps o de catalitzador que reportaria un tal augment d'oxígen.

Es interessant determinar l'efecte que, en quant a velocitat de reacció i rendiments assolits, produeix una major o menor dilució dels gasos de combustió, per addició suplementària d'aire. Aquí l'augment que produeix en la velocitat de reacció la major proporció d'oxígen ve en part contrarrestat per la minva del percentatge del SO<sub>2</sub>, i a més cal tenir en compte el major volum de gasos i per tant llur major velocitat dins la cambra de contacte.

corresponent a la transformació isotèrmica de 450° per un rendiment de 96 % baixava a 5,45, seguint un camí aproximadament òptim de temperatures. La combinació del règim de temperatures òptimes, i de la composició de gasos òptima ha de donar les millors condicions de transformació.

En la pràctica industrial el règim òptim de temperatures i composició de gasos no coincideix en general amb el que hem deduït teòricament. En primer lloc, caldria que la reacció passés tal com hem suposat que passava, i això, està encara per demostrar. Al parlar d'altres catalitzadors que el platí, ja insistiré sobre aquest particular. Prescindint ara de l'essència del fenòmen, cal que considerem que la forma d'una càmera de contacte, les seves dimensions, la manera de distribuir la massa catalítica, la de distribuir els gasos, la de disposar l'intercanvi de calor entre l'interior i l'envolvent, fan que en general l'òptim que es pot obtenir en la transformació d'una quantitat determinada de SO<sub>2</sub> per unitat de temps, sigui en gran part funció de les condicions de la càmera de contacte. Es a dir, que les consideracions teòriques que he desenrotllat poden orientar — si tradueixen bé l'essència del fenòmen — el

projecte i construcció d'una càmera de contacte racional, en la que caldria obtenir a més de la possibilitat d'arribar al règim òptim de transformació, una bona elasticitat. Puix que en la pràctica la quantitat i composició dels gasos no és constant, degut a diverses causes.

En tot cas, però, i en l'ordre tècnic, aquelles consideracions, poden ajudar ben eficientment a comprendre i a resoldre les variacions i anomalies que es presenten en la pràctica industrial.

Després veurem com poden ésser d'un gran interès per a enfocar degudament la qüestió de la naturalesa d'aquest fenomen catalític.

### Cambres de contacte [XII]

Les conseqüències d'ordre pràctic que han anat derivant-se de l'estudi cada dia més aprofundit de la teoria d'aquesta reacció, s'han assenyalat per modificacions i millores que atanyen, especialment, a la disposició i construcció de les cambres de contacte.

En un principi, hom calentava els gasos al roig. Aquesta elevada temperatura impossibilitava d'obtenir un rendiment acceptable. Els estudis de Knietzsch, sobretot, varen assenyalat el camí racional.

Hom va procurar llavors, regular la temperatura de la reacció, en forma que no s'allunyés gaire de la que dona el màxim rendiment de transformació (400 a 450° C.). I per tant com que la reacció és exotèrmica, es procurava que la cambra tingués un gran diàmetre i per tant una gran superfície de refredament (primitiu procediment Grillo-Schroeder) o que circulés al voltant dels elements tubulars de la cambra aire fred (primitiu procediment de la Badische), (figures 2 i 3).

Fig. 2

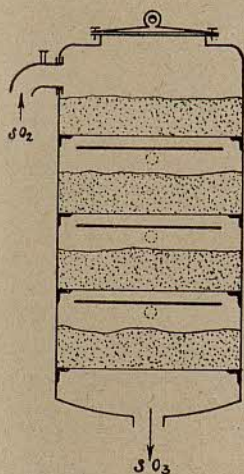
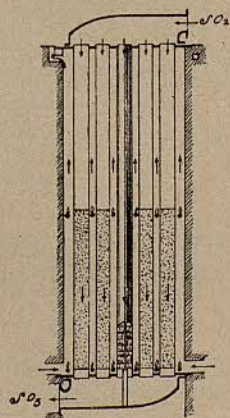


Fig. 3



Però com que per a iniciar la reacció calia escalfar prèviament els gasos, que venien freds del secat, es van disposar després recuperadors de calor on es feia un intercanvi de calories entre els gasos calents que surtien del contacte i els freds que s'hi dirigien. Després, en lloc de refredar per l'aire exterior les

zones de reacció, eren els mateixos gasos abans de la conversió els que recorrien la cambra per dins d'una envoltant o d'un feix d'anells tubulars, i entraven després en contacte amb la massa catalítica disposada a l'interior (figs. 4 i 5). La constatació de que

Fig. 4

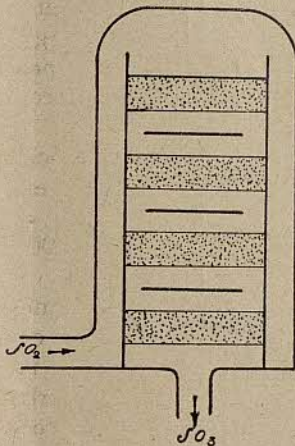
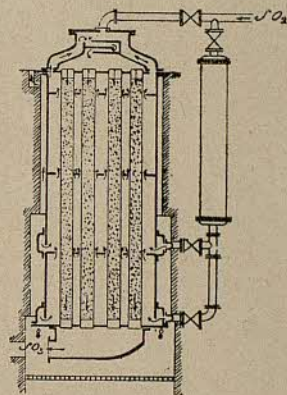
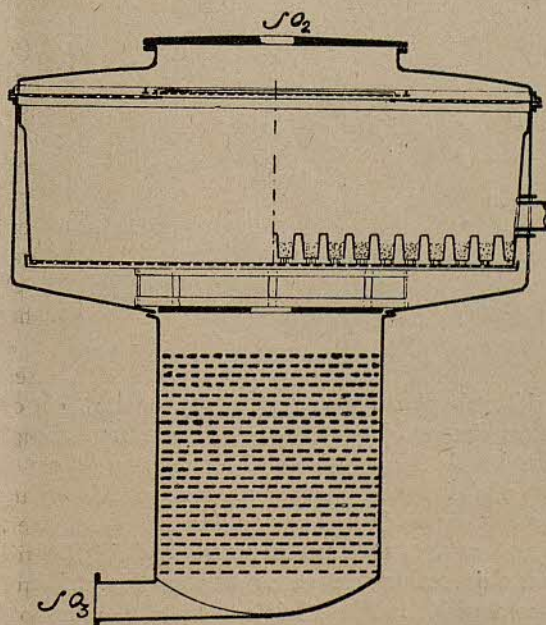


Fig. 5



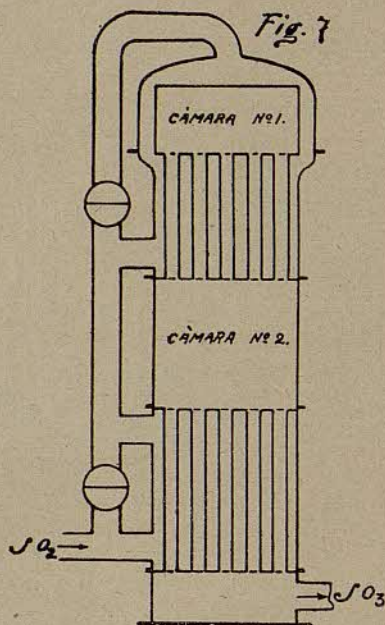
amb una temperatura de 500 a 520° s'obté una velocitat de reacció més elevada que a temperatures més baixes, va fer que hom disposés la cambra de contacte en dues parts; a la primera, calorifugada cuidadosament, per tal de mantenir una temperatura més alta, s'obtenia ja un 90 % de la conversió; a la segona, mantinguda a més baixa temperatura, la reacció es completava fins a un rendiment 97/99 % (procediment Tantelew), (figs. 6 i 7).

Fig. 6



Ja hem vist com a temperatures superiors a 450° C., la reacció de descomposició prenia increment, impossibilitant l'obtenció de rendiments elevats. Però,

si després d'obtenir a 500-550°, una transformació del 80 % del SO<sub>2</sub> total, hom separa per absorció el SO<sub>3</sub> format, els gasos estan en disposició de reaccionar amb una velocitat de reacció incrementada, i una



nova conversió portada al 80 % dóna un rendiment total de 96 % amb una quantitat de catalitzador molt més petita que la que es necessitaria per a obtenir aquest rendiment en una sola etapa. Aquest sistema permet emprar altres catalitzadors que el de platí, com el sulfat de níquel (procediment Höchst), o l'òxid de ferro en la primera etapa, completant la con-

massa catalítica que la equivalent amb platí, assenyalant l'últim perfeccionament del procediment de contacte. Aquest sistema està protegit per diverses patents americanes: a Europa és explotat amb patents pròpies entre altres societats, per la I. G. Farbenindustrie a Alemanya, Kuklman a França, Ansiger Verein a Txecoslovàquia.

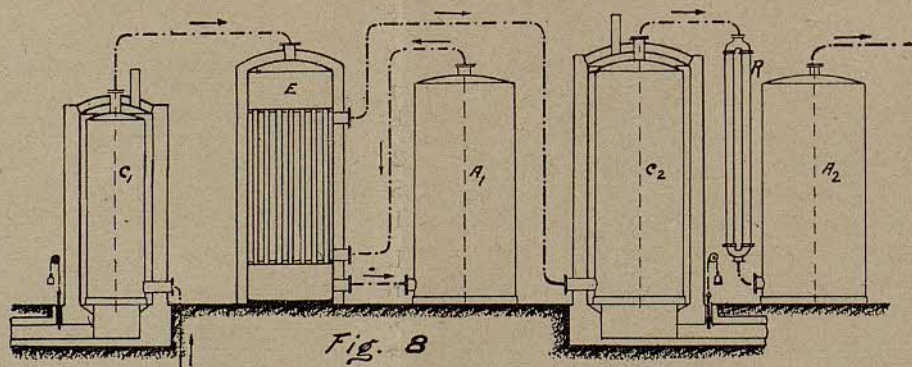
### Naturalesa del fenomen catalític

En les consideracions teòriques que hem anat fent fins ara, ens hem referit ja, alguna vegada, a la naturalesa del fenomen catalític. Així, en parlar dels treballs de Bodenstein i Fink sobre velocitat de reacció, i al discutir la fórmula per ells proposada, hem dit que interpretava el fenomen catalític en el sentit que s'interposava una capa d'adsorció del SO<sub>3</sub> format, i que la velocitat d'oxidació del SO<sub>2</sub> era deguda a la velocitat de difusió d'aquest a través de la capa de SO<sub>3</sub>.

En canvi, hem vist després com les fórmules deduïdes, prescindint de la naturalesa del fenomen catalític, equiparant-lo a una reacció reversible en sistema homogeni, expressaven, pel cas del platí, amb una aproximació suficient els resultats de la pràctica.

Una distinció fonamental entre la catàlisi homogeni i la catàlisi heterogeni és la de la variació del coeficient de temperatura (constant de la velocitat de reacció).

En una catàlisi heterogeni aquest coeficient creix únicament, d'un 20 a un 30 % cada 10° C., degut a que la velocitat mesurada és la velocitat de difusió de les molècules que han de reaccionar fins arribar al contacte amb el catalitzador, on es suposa que la



versió amb platí (procediment Mannheim), (fig. 8). Aquest sistema de catàlisi en dues parts i absorció intermitja de SO<sub>3</sub> exigeix recuperadors de calor d'una gran eficàcia, puix que per absorbir el SO<sub>3</sub> cal que els gasos siguin freds i per oxidar el SO<sub>2</sub> cal portar-los novament a la temperatura necessària. L'aprofitament del calor dels gasos a la sortida dels forns de combustió, facilita l'èxit econòmic d'aquests procediments.

La substitució del platí per l'òxid vanàdic, amb el qual s'obté fàcilment una conversió de 96 a 98 % en una sola etapa, amb un cost bastant inferior de

reacció és rapidíssima. Es comprèn que en aquest cas, qualsevol acció que faciliti la difusió, com per exemple una agitació intensa de la barreja gasosa, ha d'augmentar la velocitat de reacció.

En canvi en la catàlisi homogeni la velocitat de reacció, és independent de l'agitació i sols funció de la temperatura. El coeficient de velocitat creix, en general, molt més ràpidament.

En el cas considerat per Bodenstein (temperatures molt més baixes que les de la transformació pràctica) sembla que efectivament el fenomen es desenrotlla tal com ell explica, i fins i tot que la constant



de velocitat creix aproximadament 1,22 cada 10° d'augment de la temperatura, dins els límits dels seus experiments.

En canvi a les temperatures de la catàlisi industrial, les coses passen diferentment, i és demostrat que l'agitació no altera sensiblement les velocitats de reacció, els coeficients de les quals varien amb molta més amplitud que a baixes temperatures.

No obstant, hem pogut comprovar que la corba del coeficient  $k_1$  de la reacció directa, ofereix un màxim a 520° C. i després baixa ràpidament. Aquest fenomen singular, ha estat també apreciat per Lewis i Riesel, els quals suposen que la inactivitat del platí a baixa temperatura, deguda a l'adsorció de  $\text{SO}_3$  notada per Bodenstein, desapareix progressivament a l'augmentar la temperatura per creixer la superfície lliure del platí per una mateixa pressió parcial de  $\text{SO}_3$ ; però que finalment s'arriba a una determinada temperatura, en la qual la velocitat d'adsorció del  $\text{SO}_2$  decreix més ràpidament que no creix la superfície lliure de  $\text{SO}_3$ .

Per altra banda, hom ha pogut constatar l'efecte beneficiós que ofereixen les masses catalítiques preparades amb suport que — com el gel de sílice<sup>(1)</sup> — tenen un gran poder adsorbent pels gasos. Aquestes masses són penetrades completament per la sal de platí i per tant el platí reduït es troba repartit gairebé uniformement per tot l'interior de la massa. És evident doncs que si la seva acció catalítica és més eficaç que amb altres suports, cal que el platí de l'interior actuï també intensament. Llavors no s'explica prou bé el mecanisme dinàmic d'aquesta adsorció profunda. Els gasos, que en llur cursa naturalment cerquen el camí de mínima resistència, es troben sollicitats per les forces d'adsorció de la massa. Bé, però, i un cop adsorbits? ¿Es que l'adsorció és selectiva i favoreix al  $\text{SO}_2$  i l'oxigen, però llur resultat, el  $\text{SO}_3$ , ho és menys i per tant facilita la renovació? Això pugnaria amb les constatacions de Bodenstein, però sobretot amb els resultats obtinguts en l'equilibri químic d'aquesta reacció reversible. ¿Cal creure, doncs, que hi ha una renovació més o menys intensa en els gasos adsorbits, produïda per altres causes i que l'efecte catalític és degut a l'augment de pressió que produeix l'adsorció?

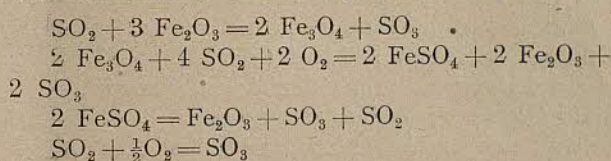
Una altra qüestió: L'acció de la substància catalítica—parlo, encara, del platí—és purament una acció superficial? L'experiència demostra que augmentant — per una mateixa quantitat de catalitzador — el repartiment superficial, l'eficàcia catalítica augmenta. Però jo no sé si s'ha demostrat que aquest augment sigui rigurosament proporcional a l'augment de superfície i si es pot donar per descartada del tot una acció del platí que no sigui purament superficial.

Amb tot, l'acció superficial existeix i té un caràcter predominant. Independentment de la concentració de gasos produïda per l'adsorció, sembla que hi han altres causes que influeixen el fenomen ca-

talític, puix l'augment de pressió de aquella concentració representa no pot explicar el considerable augment de la velocitat de reacció. Pel contrari, *Langmuir* [XIII] no creu que existeixi la gran concentració molecular del gas adsorbit en el contacte amb el sòlid, sinó que la capa d'adsorció té únicament l'espessor d'una molècula, cobrint total o parcialment la superfície del sòlid. L'acció catalítica s'explicaria per virtut de valències secundàries o afinitats residuals característiques de les molècules superficials. L'acció de determinats cossos, com fa l'arsenic, que en quantitat petitíssima disminueixen sensiblement l'eficàcia de les masses platíniques, posa de relleu el fet de l'acció superficial, puix que la seva acció pertorbadora consisteix en formar amb el catalitzador o els gasos reaccionants una substància indiferent que s'interposa — n'hi ha prou que sigui de l'espessor d'una molècula — damunt la superfície del catalitzador.

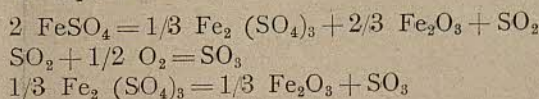
Una explicació més assequible i que per altres catalitzadors que el platí és sovint exposada, és la de la formació de compostos intermitjos inestables. Ens referim breument (per donar un exemple) a les hipòtesis de *Bernard Neumann* sobre l'acció de l'òxid de ferro i de l'àcid vanàdic [XIV].

La hipòtesi de Neumann sobre la catàlisi amb l'òxid de ferro descansa en la fàcil formació i descomposició del sulfat ferrós, dins un marge reduït de temperatures — de 570° a 610° — sulfat ferrós que ell considera com el veritable cos intermediari d'aquest procés. Las fórmules que ell dóna són:



A temperatura superior a 610°, el sulfat ferrós es transforma en sulfat fèrric.

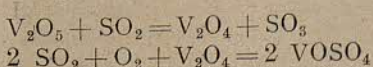
En aquest cas



La necessitat de passar per l'estat intermig que representa la formació i descomposició del sulfat ferrós, li sembla a Neumann demostrada perquè en la investigació d'una massa de contacte preparada amb òxid de ferro pur, hi va trobar, al cap d'un cert temps, petites quantitats de sulfat ferrós.

En la catàlisi amb àcid vanàdic Neumann suposa que el veritable cos intermig de la reacció és el sulfat de vanadil  $\text{VOSO}_4$ , el qual a 400° comença a descomposar-se segons la fórmula  $2 \text{VOSO}_4 = \text{V}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$  augmentant la descomposició al creixer la temperatura.

Completen la reacció les equacions següents:



En aquest procés, també, s'ha pogut trobar sulfat de vanadil en la massa de contacte usada.

(1) 1 gr. de gel de sílice té una superfície de porus de 500 m<sup>2</sup>, aproximadament.

Les fórmules de Neumann ofereixen una gran semblança amb les proposades en algunes de les hipòtesis que s'han donat per explicar el procés de les cambres de plom. Com allí veurem, aquí també, una de les qüestions que cal plantejar és si aquestes reaccions, cas que existeixin realment, són absolutament necessàries pel procés d'oxidació del  $\text{SO}_2$ , o es tracta simplement de reaccions secundàries. La presència del sulfat ferrós o del sulfat de vanadil dins les masses de contacte no demostra pas que llur formació sigui essencial. Cal provar que llur formació i descomposició és més ràpida que la que donaria una reacció sense llur intervenció, per exemple — en aquests casos — la reducció i oxidació alternativa de l'òxid fèrric o del pentòxid de vanadil.

Però abans de tot, cal veure si és necessari admetre l'existència, dins d'aquest procés catalític, d'altres reaccions moleculars, que les d'oxidació del  $\text{SO}_2$  i descomposició del  $\text{SO}_3$ .

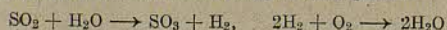
El fet que unes equacions obtingudes prescindint de la naturalesa del fenòmen catalític que considerem, hagin pogut expressar, amb gran aproximació, els resultats experimentals quan el catalitzador emprat és el platí, permet d'assenyalar un camí racional de discussió i d'investigació en tots els casos. El de deduir, per mitjà d'aquelles fórmules i partint de dades experimentals, els valors de les constants de velocitats de reacció de  $k_1$  i  $k_2$  i veure les irregularitats i anomalies que en cada cas es presenten.

Si, per exemple, en el cas de l'àcid vanàdic es troben valors del mateix ordre que en la catàlisi amb platí, serà ben difícil de demostrar que l'essència del fenòmen és distinta, i s'haurà d'admetre, o bé que en el cas del platí es formen també compostos intermitjos<sup>(1)</sup> o que les reaccions comprovades, en el cas del vanadi, són reaccions secundàries, d'un abast insignificant.

La mateixa explicació del fet catalític, com un fenòmen d'adsorció pot ésser verificat sota un nou aspecte. El poder d'adsorció de gasos que tenen certs sòlids disminueix a l'augmentar la temperatura i en canvi en el fenòmen que considerem ja hem vist com els factors de les velocitats de reacció creixen més ràpidament a temperatures més altes. Aquí, doncs, sobretot si no hi ha concentració molecular en el contacte, l'adsorció seria contraproductiu, tal com indica Bodenstein i accepten Lewis i Riesel, i l'acció catalítica fora deguda al contacte pur. Però aquesta hipòtesi de l'acció retardatària produïda per l'adsorció del  $\text{SO}_3$  format no explica pas el procés de la reacció de descomposició.

S'ha dit — i això és un principi que cal acceptar — que la intervenció del catalitzador no altera l'equilibri químic i per tant la relació de les dues velocitats de reacció és constant per cada temperatura.

(1) Una explicació molecular de l'acció catalítica en el cas del platí és suggerida pel fet que sigui necessària la presència de traços d'aigua per a que tingui lloc la reacció; aquesta aigua seria alternativament descomposada del  $\text{SO}_2$  i després regenerada per l'unió del hidrògen naixent amb l'oxigen dels gasos.



La velocitat de la reacció inversa és augmentada, també, considerablement, pel contacte catalític.

Si ens movem dins de temperatures compreses entre 400 i 1000°, que és on únicament pot apreciar-se l'existència simultània de les dues reaccions inverses, hem d'admetre que a les temperatures altes la descomposició del  $\text{SO}_3$  en contacte amb el platí ha d'ésser gairebé instantània. Per tant, xoca el creure que el descens de  $k_1$  notat per Lewis i Riesel, sigui degut a que l'adsorció del  $\text{SO}_2$  disminueix més ràpidament que no creix la superfície del catalitzador, lliure de  $\text{SO}_3$ . Ja que el  $\text{SO}_3$  en contacte dona naixença immediata al  $\text{SO}_2$  i oxigen, els quals si no reaccionen amb la velocitat que correspon a les temperatures altes, no és pas per cap fenomen relacionat amb l'adsorció. (Si s'admet que a partir de 1000° no hi ha reacció directa, és a dir, que el  $\text{SO}_2$  total està en equilibri estable, la singularitat d'un màxim en la corba  $k_1$  s'explica perfectament.)

Hi ha, crec jo, un procediment per a demostrar si aquest fenomen d'adsorció té influència apreciable. Consisteix en deduir teòricament, sense tenir en compte l'adsorció, el què passaria en un procés catalític, de descomposició del  $\text{SO}_3$  i comprovar experimentalment si els fets passen d'aquesta manera o d'una altra.

Per exemple, en els assaigs de Knietsch, suposar que hom parteix del  $\text{SO}_3$  total amb una composició de gasos de 7 % de  $\text{SO}_3$ , 7 % de  $\text{O}_2$  (en la descomposició total seran aproximadament 7 % de  $\text{SO}_3$ , 10,5 %  $\text{O}_2$ ), i deduir la curva issòcrona de descomposició amb una velocitat o consum de gasos igual, per exemple, a la corba 5. El càlcul aplicant la fórmula coneguda en la qual ara  $k'_1 = k_1 (b + x)$ ,  $K = k_1 (b + x)$  ens dona valors per diferents temperatures que queden expressades per la corba 5 del gràfic nº 2. Hom pot notar aquí la gran semblança d'aquesta corba, deduïda teòricament, amb la E, obtinguda per Knietsch en la descomposició del  $\text{SO}_3$  en contacte amb fragments de porcellana. Però, si l'experiència ho confirmes, hom convindria que el platí continua essent a altes temperatures i en la descomposició del  $\text{SO}_3$ , una substància catalítica d'un grau ben superior a la porcellana. La curva E fou obtinguda amb una velocitat de gasos 60 vegades més petita que la 5'. Amb aquesta velocitat mínima — que és la que correspon a la corba 1, — hauríem deduït teòricament una posició per la corba 1' que es confondria amb la A d'equilibri estable.

Si els resultats experimentals estan d'acord amb aquestes deduccions teòriques, serà necessari cercar, al marge del efectes produïts per l'adsorció, la causa primordial d'aquesta activitat catalítica.

Jo espero que les investigacions, cada dia més profundes que es fan sobre la catàlisi química, acabaran per aclarir completament l'essència d'aquest fenomen.

#### BIBLIOGRAFIA

- [I] Aquest esquema és tret de «L'Industrie Chimique», any 1931, pl. 703 i 704.

- [II] Les propietats del gel de sílice com absorbent i com a suport catalític, vegi's Albert Foucommier, «La Technique Moderne», 15 agost de 1926.
- [III] W. Lewis, «Chimie Physique» (traducció francesa), 1920. T. I, pl. 343.
- [IV] F. D. Miles, «Manufacture of Sulphuric Acid-Contact Proces», 1925, pl. 80 i següents.
- [V] M. R. Knietsch, «L'acide sulfurique et sa fabrication par le procédé de contact», «Moniteur Scientifique», abril 1902, pl. 289-307.
- [VI] Miles, o. c., pl. 97 i 98.
- [VII] F. Salsas, «Contribución al estudio de la oxidación catalítica del SO<sub>2</sub>», «Técnica», juliol 1927, pl. 289-297.
- [VIII] Miles, o. c., pl. 92 i següents.
- [IX] Miles, o. c., pl. 100, i Lewis, o. c., pl. 344.
- [X] H. Braidy, «La fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact», 1925, pl. 22-38 i adenda, pl. 291-294.
- [XI] W. K. Lewis and E. D. Riedel, «Influence of Reaction Rate on Operating Conditions in Contact Sulphuric Manufacture», «Industrial and Engineering Chemistry», juny 1925, pl. 595 i següents.
- [XII] Per a més detalls sobre cambres de contacte vegi's F. D. Miles, o. c. i H. Braidy, o. c., i també G. Bachalard, «Evolution de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact», «L'Industrie Chimique», any 1931, pl. 858-865.
- [XIII] La teoria de Langmuir sobre Absorció i d'altres fenòmens està descrita en Lewis, o. c., planes 388-403.
- [XIV] Bernhard Neumann, «El mecanisme de reacció en el procés de contacte de l'àcid sulfúric», «Zeitschrift fur Elektrochemie», T. 45, any 1929, pl. 42 i següents.

En el proper número publicarem la segona part d'aquest treball.

## LAS ECONOMIAS DE LA PRODUCCION EN SERIE PARA PEQUEÑAS INDUSTRIAS

por K. B. WHITE

Ingeniero adjunto a «Wallage Clark and Co.» International Management Engineers, New-York and Paris

Una de las manifestaciones más características de nuestro siglo industrial es la debida al desarrollo extraordinario de la producción en serie. El industrial cuyo volumen de fabricación es demasiado pequeño o muy variado para poder efectuar el montaje sobre una cinta transportadora, mira con envidia el bajo coste y simplicidad de operación de sus poderosos vecinos. El supone, con excesiva frecuencia, que estas economías no son para él; que el debe conducir su negocio según la rutina tradicional y contentarse con pequeños beneficios.

Esta suposición no está enteramente justificada por la práctica, como lo pueden atestiguar multitud de pequeñas y medianas empresas en plena prosperidad que pueden demostrar su situación mediante sus balances.

Quizás la característica que más distingue la producción en serie y ciertamente una de las principales razones de su éxito, es que la velocidad de toda la fabricación está definitivamente establecida por la velocidad del montaje final.

Cada una de las partes que componen el producto elaborado necesita llegar a la línea final de montaje en el momento oportuno y en la cantidad precisa. Lo mismo puede decirse de todas las operaciones anteriores.

Este es el A. B. C. de la producción en serie. Cualquier fabricante le reconoce en seguida.

El sentido común ha obligado a seguir el mismo procedimiento en algunas industrias mucho antes que la producción en serie fuese concedida.

Así por ejemplo, en la industria del calzado de suela de goma, cada zapato está hecho sobre una forma. La producción está determinada exactamente por el número de formas existentes y por las veces que cada una de ellas se utiliza.

Este hecho motivó que desde los primeros tiempos de esta industria, todas las fábricas de esta clase, grandes y pequeñas, trabajasen mediante un «ticket». Este especifica la forma que debe emplearse, por quién y cuándo debe usarse; también indica que otros elementos necesitará el zapatero y cuándo deberán ser preparados.

El fabricante que empezó así en el año setenta u ochenta del siglo pasado, le habría tirado una de estas mismas formas, zapatos y todo, si le hubiese usted mencionado «Organización científica» o «control de producción». El le habría dicho que aquello era sencillamente «buen sentido». Además, el elemento más esencial de la producción en serie fué encontrado en este sistema de «ticket». La operación final de montaje conocida con el nombre de «Composición», sirve para determinar el tiempo de toda operación precedente.

Toda buena ama de casa ha comprendido esta especial función de la organización científica, y lo que es más, la viene practicando desde hace años. Cuando el padre regresa a casa y los niños vuelven de la escuela, hambrientos y dispuestos para la comida, ésta debe estar a punto para todos ellos.

Primero se sirve la sopa, luego las verduras y la carne y por último los postres. Cada uno de estos

platos necesita diferentes cantidades de tiempo para su cocción y requieren distintas cantidades de preparación, pero todos ellos deben estar dispuestos para el momento de la comida, que viene a ser la línea final de montaje. Primero la buena señora decide la cantidad que hay que comprar y la que hay que sacar de la despensa. A primera hora del día hace el postre y lo pone aparte. Luego empieza a hacer la sopa y la deja hervir a fuego lento en el fondo del horno. Una hora antes de la comida pela las patatas y las pone al fuego, después pone las judías y diez minutos antes de que estén listas, asa las chuletas.

Cuando el papá y los niños llegan, todos los platos se hallan simultáneamente dispuestos para lo que viene a ser el montaje final, presentación y entrega. A pesar de esta prueba diaria de organización, el papá al volver después del almuerzo hacia su fábrica, piensa con frecuencia que «La organización es una de aquellas hermosas impracticables teorías de especialistas en rendimiento».

En otras palabras, un procedimiento ordenado de producción a través de una fábrica es una ventaja peculiar y exclusiva de una enorme fábrica tipo Ford. Plan y control de la producción no son palabras mágicas ni misteriosas de la organización científica. La idea es mucho más vieja y tiene su origen en el sentido común.

Tiene aún más importancia planear la producción en las pequeñas fábricas que hacen gran variedad de artículos en pequeñas cantidades. Cada producto acabado requiere varias piezas diferentes y posiblemente varios montajes. Las entregas deben hacerse rápidamente. Tan malo es tener exceso de determinadas piezas, como no tener el número suficiente, puesto que no es conveniente disminuir el capital circulante creando stocks excesivos.

No es razonable esperar que el contramaestre pueda planearlo todo de memoria. El no siempre puede recordar todas las partes ni mantener toda la maquinaria en movimiento sin esperas excesivas; tampoco puede esperarse de él un exacto sincronismo con los departamentos que le suministran y con aquellos que él sirve.

La organización científica ha creado una técnica para controlar estas funciones. Esta es una manera elegante de decir que algunos hombres que han hecho el estudio particular de los métodos de organización han logrado concebir claramente el problema. Ellos aplican su sentido común. Como resultado ellos han descubierto caminos sencillos y medios para resolver las dificultades.

Para la producción en serie esto fué relativamente fácil. Para pequeñas fábricas con multitud de productos elaborados se necesita un mayor y mejor estudio. Obtener un medio directo y simple de control estableciendo al propio tiempo una correlación entre las diversas actividades de la fábrica no es completamente fácil. Los beneficios son también mayores.

Los principios fundamentales son muy simples. Nosotros necesitamos conocer:

- 1º Qué tenemos que hacer.
- 2º Cuándo necesitamos hacerlo.

- 3º Qué piezas se necesitan.
- 4º Cuándo deben estar terminados.
- 5º Qué hombres se necesitan.
- 6º Qué máquinas se necesitan.
- 7º Tiempo necesario.

Estos puntos son fácilmente preguntados y no difíciles de contestar. El secreto está en qué es lo que hay que hacer con las respuestas, de modo que se traduzcan en trabajo para usted, y no simplemente en un «lote de información interesante».

¿Cuáles son los resultados cuando esta información es usada debidamente? Primero y principal: reduce los costos. Segundo: clientes satisfechos debido a exactas promesas y rápidas entregas.

Lo segundo es tan evidente que requiere sólo una pequeña aclaración. Si usted conoce exactamente cuánto tiempo necesita para completar un pedido y siempre necesita la misma cantidad, todas sus entregas estarán hechas al día, y su reputación saldrá beneficiada.

La reducción de un costo por medio de un plan organizado puede discutirse desde diversos puntos de vista. Primero está la cuestión de equilibrio entre la producción y el equipo. Si su fábrica tiene una capacidad de producción de 10 automóviles diarios, usted necesita producir 40 ruedas para ellos. Si usted sólo puede hacer 30, la producción se retrasa y hay que hacer horas extraordinarias. Si usted puede hacer 80, y no lleva un plan, la primera cosa que usted conoce es que tiene en stock ruedas suficientes para un año. Quizás si usted suprime el exceso de equipo no necesitará aquel nuevo edificio que creía indispensable construir.

El ejemplo es bastante sencillo, pero las mismas condiciones existen en la mayoría de las fábricas. Hasta que este hecho es puesto en evidencia por el establecimiento de un plan, la cosa permanece oculta y se manifiesta por continuas molestias y pérdidas de dinero que se toleran a perpetuidad.

Una firma para hacer frente a las necesidades de una mayor producción tenía hecho un proyecto para la construcción de una tintorería para tejidos estambre, por un valor de 250.000 dólares. Sin embargo, se gastó bastante menos en establecer una organización. El resultado fué que ellos pudieron ejecutar el aumento de producción en una mitad del viejo edificio y nunca construyeron el nuevo.

Conocemos una empresa, que aumentó su producción total en un 20 % añadiendo un par de máquinas muy sencillas en uno de sus departamentos. El establecer un plan se ponen de manifiesto todas estas cosas.

Luego sigue la cuestión del giro y de los stocks en almacén. Para aumentar el giro, los stocks deben disminuir y los beneficios aumentarán o disminuirán siguiendo la misma proporción.

La idea es bastante sencilla. Si usted empieza su negocio con 100.000 pesetas y las invierte en mercancías que usted vende por 110.000 pesetas una vez cada mes, su beneficio será de 10.000 pesetas por mes, o sea 120.000 pesetas por año. Si de las 100.000 pesetas iniciales, usted tiene 50.000 pesetas muertas en primeras materias durante todo el año, usted

sólo podrá vender mensualmente en igualdad de condiciones 50.000 pesetas en mercancías por 55.000 pesetas, lo que significa un beneficio mensual de 5.000 pesetas, o sea de 60.000 pesetas al año solamente.

Esto es clarísimo; sin embargo, en una fábrica nosotros hemos encontrado piezas sueltas suficientes para un período de 80 años. Este es un caso extremo no corriente; como regla general es frecuente efectuar reducciones de inventario de primeras materias del 25 % y no es excepcional el caso en que se logran reducciones del 45 % cuando estas condiciones son debidamente estudiadas.

Es más fácil obtener capital de su propio inventario mediante un plan adecuado que del Banco, al cual hay que pagar interés. En estos días es más fácil

aumentar el giro de su capital disminuyendo su inventario, que vendiendo más mercancías.

El elevado porcentaje de giro del capital ha sido uno de los principales factores del bajo precio de la producción en serie. Así como el adecuado equilibrio en el equipo y su completa utilización. Sin embargo, estos resultados no son particulares del trabajo mediante cintas transportadoras. Son primero y principalmente el resultado de la marcha siguiendo un plan impuesto por la cinta transportadora. Esta explotación siguiendo un plan y las economías que se deducen son igualmente factibles para el pequeño fabricante que tiene paciencia, habilidad y sentido común para aplicar estos principios a su propio negocio.

## CRÒNICA DE L'ASSOCIACIÓ

### Nous enginyers del Cos

Aprovada la proposta del Tribunal que ha judicat les primeres oposicions celebrades per a proveir places d'entrada al Cos d'Enginyers Industrials al servei del Ministeri d'Agricultura, Indústria i Comerç, han estat nomenats enginyers els següents companys:

Senyors Josep Capmany Arbat; Celdoni Josep Pueyo; Antoni Robert Robert; Víctor de Buen; Josep Cucurella; Josep Maria Sagarra; Julià Carmoña; Josep Calera; Francesc Rahola de Falgàs; Josep Maria Salvadores; Josep Muñoz-Repiso; Gabriel Torres Gost; Agustí Chàvarri; Joan J. Córdoba; Artur Arnal Guasp; Manuel Taboada; Franc Guitart; Ramon Pere Martín; Josep Maria Pobla; Prudenci Olivera Garcia; Francesc Ferré Casamada; Ricard Claret; Felip López Morales; Ramir Pascual; Cèssar Sagaseta; Manuel Sagrera; Tomàs Moreno; Lluís Arruza; Cassimir Melià; Pere Ruibal; Eugeni Rugarcia; Marian Zúñiga; Isaac Royo; Enric Garcia Martí; Aureli Sol; Lluís Llatas Serrat; Leonard Herran; Joan Desongles; Antoni d'Aranzadi; Antoni López Monís; Joaquin Cores; Manuel Peñalver; Enric Domènech Roura; Lluís Leach; i en espectació de destí: Josep Castiñeyra; Josep Salas Molas; Lluís Pelayo; Bonaventura López Gómez; August Robert Béjar; Eduard Ruiz d'Huidobro; Eduard Gasset; Ramon Perejón; Ignasi Escudero i Albert O'Connor.

### Intrusisme

La Junta Directiva, prega novament a tots els companys, que li comuniquin tots els casos d'intrusisme per ús indegut del títol d'enginyer, de que tinguin notícia, a fi de poder fer les corresponents denúncies, de conformitat al Decret de 14 de març de l'any actual i de conformitat als acords de l'Institut d'Enginyers Civils.

### Federación de Asociaciones de Ingenieros Industriales.

En cumplimiento del acuerdo adoptado por el Comité Ejecutivo, la Federación se dispone a plantear una vez más ante los Poderes públicos la urgente necesidad de resolver las interferencias y el confusio-nismo de títulos y atribuciones que de antiguo vienen produciéndose entre nuestra profesión y algunos Cuerpos militares. Recopilados y reunidos todos los antecedentes de esta cuestión, se ha preparado una información amplia, que ya conocen las Juntas Directivas de las Asociaciones, la cual ha de repartirse profusamente y servir de base a nuestras peticiones que se concretan al final de la misma.

\* \* \*

Reorganizados los servicios de Aeronáutica por Decreto publicado en la *Gaceta* del día 6 de Abril y en vista de que dicho Decreto establece que la Escuela de Ingenieros Aerotécnicos dependerá de una de las Secciones de la Dirección General de Aeronáutica Civil afecta a la Presidencia del Consejo de Ministros, la Federación se ha dirigido a dicha Presidencia y al Ministerio de Instrucción pública solicitando una aclaración a dicho Decreto que deje fuera de dudas la dependencia, en el orden docente, de la Escuela de Aerotecnia del Ministerio de Instrucción pública, de acuerdo con el criterio propugnado por todos y reiterado en recientes declaraciones ministeriales, de llegar a la unificación de las enseñanzas técnicas bajo la dependencia inmediata de dicho Departamento. Asimismo se ha solicitado que, a falta de Ingenieros Aerotécnicos civiles, se conceda preferencia a los Ingenieros Industriales para el desempeño de los servicios civiles en la Dirección General de Aeronáutica civil.

\* \* \*

Por iniciativa de la Federación, el Instituto de Ingenieros Civiles ha cursado al Ministerio de Justi-

cia dos solicitudes; la primera recabando para los Ingenieros que actúan como peritos en los Tribunales de Justicia, la facultad de poder exigir sus honorarios por la vía de apremio en análogas condiciones que los demás profesionales, y la segunda en demanda de que se especifique la sanción penal en que incurren los infractores del reciente Decreto que regula el uso del calificativo de Ingeniero en España.

\* \* \*

Ha sido solicitada del Ministerio de Agricultura, Industria y Comercio, una aclaración a la Orden de 2 de Septiembre de 1932 que deje libre de dificultades producidas por erróneas interpretaciones la facultad de los Ingenieros Industriales para proyectar y dirigir toda clase de instalaciones en edificios de carácter industrial.

\* \* \*

Recogiendo las aspiraciones de las Asociaciones de Madrid, Barcelona y Bilbao, ha sido cursada al Ministerio de Instrucción pública una petición en el sentido de que sean aminorados en lo posible los perjuicios que para los alumnos de ingreso se seguirían de la aplicación rígida del reciente Decreto que modificó las normas de ingreso en nuestras Escuelas.

*Grupo español de la Société des Ingenieurs Civils de France.* — Siendo altamente conveniente el iniciar relaciones con las entidades similares extranjeras, se interesa nuevamente a los Ingenieros Industriales que quieran entrar a formar parte del Grupo español de la Société des Ingenieurs Civils de France, que se dirijan en tal sentido a la Secretaría de la Federación. Habiendo sido suprimida la cuota de entrada, la cuota anual que deben remitir al inscribirse es de 100 francos.

*Delimitación de servicios.* — Se ha dirigido a la Presidencia del Consejo de Ministros una petición interesando que se haga una delimitación efectiva de los servicios que antes estaban agrupados en el Ministerio de Fomento, para lo cual debe entenderse que todas las Leyes y Reglamentos que hacían referencia a dicho Ministerio, deben comprender según los casos a los Ministerios y Direcciones Generales de Obras públicas y de Agricultura, Industria y Comercio.

*Fusión de los Cuerpos de Ingenieros Industriales.* — Decidida la conveniencia de abordar esta cuestión, la Federación ha abierto una información entre todas sus Asociaciones, para que expresen la forma en que dicha fusión debe llevarse a cabo.

*Consortio de industrias militares.* — La *Gaceta* del día 3 publica el Reglamento del Consortio de Industrias Militares, en cuyo texto han sido recogidas las peticiones que en su día hizo la Federación. En virtud de dicho Reglamento, los Ingenieros Industriales entrarán a formar parte del personal técnico del Consortio y aun cuando gocen de preferencia los jefes y oficiales de artillería, se especifica que el 50 % del personal técnico en prácticas, lo constituirán Ingenieros Industriales civiles, pudiendo és-

tos pertenecer o no a alguno de los Cuerpos oficiales de Ingenieros Industriales.

*Intrusismo.* — El Instituto de Ingenieros Civiles ha comenzado a recibir del Ministerio de Estado las informaciones oficiales acerca de los Centros que expiden títulos de Ingeniero oficialmente reconocidos, y espera la resolución citada del Ministerio de Justicia para recurrir por vía judicial contra las infracciones del Decreto de 14 de Marzo del corriente año. Asimismo se espera que recaiga rápidamente una resolución a las denuncias que el Instituto tiene presentadas en la Dirección General de Seguridad contra determinadas entidades.

### Conferencia del señor Mora.

La Federación va a repartir el proyecto que ha redactado don Antonio Mora para implantar una mutualidad entre ingenieros industriales. Anticipándonos a ello, damos a conocer las líneas generales del proyecto, según la conferencia que nuestro ilustre compañero tuvo la amabilidad de desarrollar en nuestra Asociación.

Arranca el proyecto del reconocimiento de una doble personalidad en el Ingeniero Industrial: forma éste parte de la clase a que se debe y, recíprocamente, puede esperar su ayuda. Por la primera está en contacto inmediato con sus compañeros y se hace así solidario de sus desventuras; por la segunda permanece libre, y mediante la previsión asegura su futuro bienestar o el de los suyos.

Así, en la Mutualidad, se proyecta la constitución de dos fondos: el de Previsión y el de Solidaridad.

El primero quedará constituido por cuotas de entrada y las primas puras correspondientes a cada mutualista, y su total se descompondrá en reservas matemáticas, de contingencia (diferencia en contra entre el riesgo evaluado y el riesgo real) y de fluctuación (depresión del producto de la cartera), gastos administrativos y benéficos. Esta Sección de Previsión es totalmente técnica y matemática, registrarán en ella las normas actuariales, por lo que no cabe en la misma el error, y podrá dar al asegurado la total garantía de los compromisos que adquiere.

El capital o fondo de solidaridad quedará constituido por aportaciones de fundación de los grupos que integran la Federación de Asociaciones; por las cuotas de solidaridad que serán el 10 % de la prima pura del seguro (este 10 % no tendrá carácter fijo, sino que será susceptible de aumento o disminución según acuerde el organismo competente por qué se rija la Mutualidad; mas siempre con el límite o tope que impone el propósito expreso de que la cantidad que haya de pagar un miembro de nuestra Mutualidad por un seguro dado, por los conceptos de Previsión y Solidaridad, no sea nunca mayor que la que hubiese de satisfacer por el mismo seguro en una sociedad cualquiera de Seguros); por los auxilios de las Empresas industriales en relación a los otorgados a sus Ingenieros; por los capitales del Seguro renunciados por asociados o por sus herederos,

y por el excedente de la cuota o beneficio actual del Seguro, previas las deducciones de las reservas matemáticas, de contingencia y de fluctuación. En concepto de «Capital de Fundación» atenderá al mantenimiento de todas las formas de Seguro que, en su día, vayan adoptándose (de accidentes, de invalidez, de orfandad, etc.) y contribuirá a remediar necesidades inmediatas de compañeros o de sus familias. A medida que el estado del Fondo lo permita, podrán ampliarse los socorros, concediendo a los derecho-habientes los capitales que sea posible. Se utilizará, además, para la concesión de préstamos para auxilios de los estudios de carrera y en el ejercicio de la misma. La cuantía de la protección de Solidaridad será fijada por el Consejo de Mutualidad en la región central y por las Secciones regionales de Mutualidad en las zonas respectivas.

Cada una de las Asociaciones federadas podrá disponer hasta los dos tercios del Fondo de Solidaridad libre para atender a necesidades de Ingenieros de su región con plena autonomía, aun cuando ajustándose a las normas generales que se establezcan y que podrán ser siempre objeto de revisión.

En el caso probable de que en alguno de los ejercicios anuales no se agotaran las cantidades disponibles, se les abonará en su respectiva cuenta, para que de ellas puedan disponer las Juntas de Mutualidad de las regiones respectivas en años sucesivos.

Dentro del Servicio de Solidaridad podrán las regiones entre sí ayudarse y protegerse mutuamente, acudiendo las que se hallen mejor dotadas en auxilio de las otras en los casos necesarios, análogamente a como, dentro de cada región, se producirá la solidaridad entre individuos.

El ingreso en la Mutualidad es voluntario y podrán pertenecer a ella:

- A) Ingenieros Industriales.
- B) Ingenieros de otras especialidades.
- C) Estudiantes de Ingeniería Industrial que cursen los dos últimos años de la carrera y los de las demás especialidades que se hallen en igual condición.
- D) Entidades o Empresas privadas que atiendan a favorecer a sus Ingenieros y a la Clase.
- E) Auxiliares de la Ingeniería de todas las especialidades oficiales.

En la Sección de Seguros no podrán ingresar los que tengan más de sesenta años.

El carácter de socio se adquirirá plenamente pasado el 31 de diciembre del año siguiente al de la fecha de la póliza, sin reconocimiento médico (plazo de carencia).

Las clases de socios son las siguientes:

- Socios asegurados.
- Socios solidarios (los no asegurados por mayores de sesenta años u otras razones, pero que deseen contribuir al servicio de Solidaridad).
- Socios privilegiados (estudiantes).
- Socios protectores (Asociaciones profesionales,

Empresas o entidades; socios que abonen determinada cuota).

Los socios privilegiados no pagarán cuota de Solidaridad. Los socios protectores pagarán una cuota quintuple, al menos, de la cuota social mínima referida al Seguro del capital de 1.000 pesetas en relación a su edad, y a la de 60 años los que tengan esta edad u otra superior.

Las Empresas que contribuyan a la formación de los Seguros de Ingenieros cederán el 20 % de estas cuotas para el Fondo de Solidaridad.

Para ser socio asegurado, además de tener menos de 60 años, será preciso no padecer enfermedad crónica grave.

Los socios que reúnan tales condiciones deberán contraer obligatoriamente un Seguro que garantice a sus herederos un capital, en caso de fallecimiento, no inferior a 1.000 pesetas.

Además de este Seguro podrán concertar simultáneamente en la Mutualidad, y a su voluntad siempre, Seguros mixtos y de vida, y todos los que en su día se implanten. En las pólizas podrá hacerse constar, por voluntad del asegurado, que este capital ha de ser transformado en renta vitalicia a beneficio de la viuda o reversible a los hijos hasta que el menor cumpla 18 años.

También se podrá después de transcurridos tres años desde la firma de la póliza, solicitar y obtener préstamos de un tanto por ciento del importe de dicha póliza, lo que da al Seguro en cuestión, un evidente carácter de cuenta corriente.

Se establece un plazo de carencia de un año, con arreglo a las anteriores normas, durante el cual no se tendrá derecho en caso de fallecimiento, a prestación alguna.

La Mutualidad estará regida por un Consejo Directivo, formado por Vocales representantes de las Asociaciones federadas proporcionalmente al número de mutualistas que representen. El Consejo Directivo designará de su seno una Comisión administradora de ambos Fondos. Además del Consejo existirá la Asamblea general de socios, que se reunirá por lo menos una vez al año para el examen de las cuentas y de la situación de la Mutualidad.

La Comisión administradora (oficina Central) residirá en Madrid. Las Asociaciones profesionales de provincias constituirán las Secciones regionales de la Mutualidad y quedarán encargadas de algunas operaciones, como son:

- Información para el ingreso de socios.
- Cobranza de cuotas.
- Abonos de capitales y rentas.
- Distribución de los dos tercios de todos los ingresos destinados al Fondo de Solidaridad, salvo la cuota de los socios protectores.

Este proyecto será concretado en definitiva dentro de breve plazo y se redactará un reglamento para la aplicación de sus bases, teniendo en cuenta las circunstancias y condiciones especiales de los grupos de mutualistas que pueden ingresar y constituir nuestra Mutualidad (diversas especialidades de la ingeniería, ingenieros del Estado, etc.).

# BIBLIOGRAFIA

*Radiotelegrafía y Radiotelefonía*, por Rufino Gea Sacasa, Ingeniero de telecomunicación.—Madrid. Editorial Reus, 1933.

Es tracta de la tercera edició d'una obra coneguda i admirada en el món radiotècnic i en la que el seu autor ha introduït millores molt apreciables posant al dia aquells capítols en què ho ha fet necessari el progrés de la tècnica.

Indicarem els títols dels capítols per a que el lector pugui fer-se càrrec de la importància del llibre: I, Corrents alterns; II, Circuits elèctrics; III, Carga i descarga d'acumuladors; IV, Acoplament de circuits; V, Càlcul de capacitats; VI, Càlcul d'inductàncies; VII, Antenes; VIII, Capacitat, inductància i radiació de les antenes; IX, Ondes amortiguades; X, Estacions Marconi y Telefunken; XI, Arc elèctric; XII, Alternadors i multiplicadors de freqüència; XIII, Làmpares de varis electrodes. Oscil·lacions entretingudes; XV, Recepció d'oscil·lacions amortiguades; XVI, ídem entretingudes; XVII, Amplificadors; XVIII, Radiotelefonía; XIX, Radiogoniometria; XX, Ondàmetres i mesures d'alta freqüència; XXI, Ondes curtes i extracurtes; XXII, Radiodifusió; XXIII, Explotació radioelèctrica.

L'obra ocupa més de 700 pàgines amb nombroses il·lustracions i 87 exercicis pràctics.

*Ondas cortas y ultra cortas*, por Rufino Gea Sacasa, Ingeniero de telecomunicación.—Madrid. Editorial Reus, 1933.

El senyor Gea Sacasa ha publicat un folletó de unes 70 pàgines, parlant de les ondes curtes i extracurtes, que serveix de complement a l'obra del propi autor de que acabem de parlar.

L'extensió cada dia més gran d'aquesta mena d'ondes, fan que el folletó en qüestió sia molt interessant i molt de recomanar la seva lectura.

*Manual del Maquinista Naval*, por E. Ludwig, en colaboración con los profesores Brose, Ziem, Steppes y Bauer. Versión de la 4ª ed. alemana, por R. Ferrer, ingeniero industrial.—Barcelona. Gustavo Gili, 1933.

El clàssic manual de Ludwig constitueix una afortunada selecció de les complexes matèries el coneixement de les quals és imprescindible per a un ma-

quinista naval; Amb tot i que l'objecte principal del llibre és servir de guia constant al cap de màquines en el seu treball, proporcionarà gran utilitat a l'enginyer constructor de vaixells, atès la gran quantitat de dades que conté relatives a la maquinària de a bord.

Els autors no han descuidat les matèries auxiliars que també són d'aplicació freqüent per el maquinista naval, com les ciències naturals, física, mecànica, nàutica, etc., i en general l'exposició està sempre orientada en sentit essencialment pràctic, fugint en el possible de fórmules i taules.

Ha traduït amb tota cura aquest llibre el nostre company senyor Ricard Ferrer.

*Manipulations de chimie*, par Clement Duval.—Paris, Masson et C<sup>a</sup>, 1933.

Aquesta obra va dedicada als investigadors de laboratori, en especial als estudiants de farmàcia, química, etc.

Conté més de 700 exemples de manipulacions químiques de diferent ordre, la majoria de les quals poden ésser realitzades amb materials que es troben als laboratoris elementals.

Cada una de les operacions descrites va acompanyada d'una nota bibliogràfica a fi de que l'estudiós pugui completar el seu coneixement, si ho creu necessari.

L'obra apareix molt ben editada i és d'aplaudir la tasca en aquest ordre portada a cap per la Llibreria Masson.

*Trattato moderno di materiales mobile ed esercizio delle ferrovie*, per Filippo Tajani.—Milano. Cesare Tamburini, 1928 y 1933.

Acaba d'ésser publicat el segon volum de la magnífica obra de Tajani sobre ferrocarrils, ben apreciada entre nosaltres.

L'autor ha revisat la seva obra i l'ha posada al dia, de conformitat al progrés actual.

Els dos volums de que consta tracten, el primer de legislació i economia ferroviària, de tracció i material mòbil, i el volum segon parla de la tècnica ferroviària propiament dita i de les estacions.

La presentació d'aquesta obra res no deixa que desitjar, pel que és de felicitar a la Llibreria de Cèsar Tamburini, de Milan.

Patente Española n.º 69.841, a favor de  
The Twitchell Process Co, por

«ACIDO SULFÓNICO PROCEDENTE DEL ACEITE MINERAL»

Los propietarios de esta patente, desean entrar en relaciones  
con casas españolas para la explotación de la misma.

Dirigirse a: JOSÉ MARIA BOLIBAR

Ingeniero-Agente de la Propiedad Industrial.

Paseo de Gracia, 30 — BARCELONA