

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE

NR. 6.

LWÓW, CZERWIEC 1920.

ROCZNIK IV.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ: Nr. 6: Dr. inż. Walenty Dominik: Otrzymywanie siarczanu amonowego z węglanu amonowego i gipsu, str. 81. — Dr. Hugo Burstin: Przyczynek do analizy produktów ropnych. (Dokończenie), str. 90.

DR. INŻ. WALENTY DOMINIK.

OTRZYMYWANIE SIARCZANU AMONOWEGO Z WĘGLANU AMONOWEGO I GIPSU.

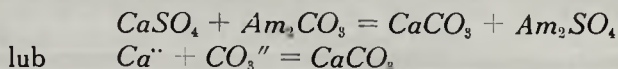
Nasz przemysł chemiczny podobnie zresztą jak niemiecki cierpi obecnie na brak kwasu siarkowego, spowodowany przede wszystkim brakiem dostatecznej ilości pirytów. W ostatnich czasach zwrócono się do siarczanów naturalnych t. j. głównie do gipsu jako surowca w celu wyzyskania zawartego w nim kwasu siarkowego. Jedna droga prowadzi przez redukcję, wydzielenie ze związku z wapniem powstałej siarki i spalenie jej na SO_2 , druga zaś, nie tak radykalna a pod względem chemiczno-fizycznym bardziej interesująca, prowadzi do zużytkowania kwasu siarkowego z gipsu przez siarczan amonowy, dający się jak wiadomo, otrzymać z gipsu przez podwójną wymianę z węglanem amonowym w roztworze wodnym. Metoda ta miałaby przede wszystkim znaczenie dla wiązania amonjaku, otrzymanego w dowolny sposób, na siarczan amonowy dla celów nawozowych.

Ma ona jednak i szersze znaczenie, a to wskutek łatwości z jaką amon siarczanu amonu wchodzi w reakcje z różnymi związkami. Dowodem aktualności tej metody jest cały szereg patentów, udzielonych w Niemczech z końcem zeszłego roku w tej dziedzinie, a dotyczących już to ulepszenia technicznego rozwiązania samej podwójnej wymiany (n. p. *DRP* 299621,

299622 i 299752), jużto dalszej przeróbki uzyskanego siarczanu amonu n. p. na $AmHSO_4$ (DRP 315622) lub H_2SO_4 (DRP 301791).

Zanim jeszcze dostałem w ręce literaturę patentową niemiecką odnoszącą się do tej sprawy, zwróciłem uwagę na jej doniosłość z chwilą, gdy stała się aktualną kwestja budowy generatorów węglowych w fabryce „Azot“ w Borach.

Wykonane przezemnie próby laboratoryjne rzuciły sporo światła na tę ciekawą reakcję, zachodzącą w roztworze wodnym między gipsem a węglanem amonowym według równania:



Gips rozpuszcza się w wodzie w ilości *ca* 2,5 gr. w litrze. Jeśli zamiast wody weźmiemy roztwór węglanu amonowego, to będzie się wydzieliał węglan wapnia, a ubywać będzie jonów wapniowych w roztworze i przez to nowe ilości gipsu stałego będą się rozpuszczać. W ten sposób reakcja będzie mogła iść dalej, aż wskutek wzrostu stężenia jonów SO_4^{--} zmaleje rozpuszczalność $CaSO_4$ do rzędu rozpuszczalności $CaCO_3$, co jednak w danym wypadku nie zachodzi, gdyż rozpuszczalność $CaSO_4$ w bardzo stężonych roztworach Am_2SO_4 jest nawet większa niż w wodzie.

Wobec tego należy się spodziewać, że szybkość tworzenia się siarczanu amonu „S“ będzie proporcjonalna do szybkości rozpuszczania się gipsu „G“, i również do koncentracji „C“ węglanu amonowego, względnie anionów CO_3^{--} , im bowiem większa będzie ta koncentracja, tem prędzej będzie się z rozcieńczonego roztworu gipsu wydzieliał węglan wapnia.

$$\text{Można więc napisać: } S = a.G.C = \frac{dP}{dt}, \quad (1)$$

gdzie P oznacza stężenie Am_2SO_4 w roztworze, zaś t czas.

Im więcej jednak będzie w roztworze jonów CO_3^{--} tym mniejsza będzie się utrzymywać koncentracja jonów Ca^{++} , a więc tym większa będzie różnica między stanem nasycenia roztworu gipsem a istniejącą koncentracją gipsu. Tym większa też będzie szybkość rozpuszczania się gipsu. A więc jest:

$$G = b.C, \quad (2)$$

Powinno być zatem:

$$\frac{dP}{dt} = S = k.C^2 \quad (3)$$

Ponieważ jednak węglan wapniowy posiada sam pewną rozpuszczalność, której odpowiada iloczyn rozpuszczalności $Cca^{++} \times Cco_3^{--}$, zatem istnieje pewna koncentracja jonów CO_3^{--} a więc koncentracja węglanu amonowego, oznaczmy ją przez γ , przy której już węglan wapniowy nie będzie się dalej wydzieliał.

Zatem nie jest czynną całkowita koncentracja węglanu amonowego a tylko jej część, a mianowicie różnica koncentracji całkowitej i owej koncentracji granicznej γ .

Dlatego równanie (3) musimy zmodyfikować, na następujące:

$$S = k(C - \gamma)^2, \quad (4)$$

według którego szybkość przechodzenia do roztworu anionu SO_4^{2-} powinna być proporcjonalna do kwadratu różnicy każdorazowej koncentracji węglanu amonowego i pewnej granicznej koncentracji γ . Równanie to pozwala nam obliczyć, ile czasu potrzeba, aby koncentracja Am_2SO_4 wzrosła z P na P_1 . Jeżeli wyszliśmy z koncentracji węglanu amonowego C i w czasie wymiany nie dodawaliśmy go do roztworu, wtedy oczywiście:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{dC}{dt}$$

$$\text{a więc} \quad - \frac{dC}{dt} = k(C - \gamma)^2$$

$$\text{lub} \quad - \frac{dC}{(C - \gamma)^2} = k dt$$

$$\text{Po całkowaniu otrzymujemy:} \quad \frac{1}{C_t - \gamma} - \frac{1}{C_o - \gamma} = kt \quad (5)$$

Możemy temu równaniu (5) nadać jeszcze inną postać:

$$\frac{1}{C_t - \gamma} = \frac{1 + kt(C_o - \gamma)}{C_o - \gamma},$$

$$\text{stąd} \quad C_t - \gamma = \frac{C_o - \gamma}{1 + kt(C_o - \gamma)}$$

$$\text{lub} \quad C_t = \gamma + \frac{1}{kt + \frac{1}{C_o - \gamma}} \quad (6)$$

to znaczy, że gdy koncentracja węglanu amonowego wynosiła początkowo C_o , to po czasie t będzie równa C_t , przyczem C_t da się obliczyć z równania (6) o ile znamy stałe k i γ .

Rozumowanie powyższe powinno być słuszne, o ile założenia, które przyjęliśmy milcząco będą spełnione, a więc o ile w czasie reakcji nie będzie się zmieniać rozpuszczalność gipsu i o ile koncentracja jonów CO_3^{2-} będzie proporcjonalna do koncentracji węglanu amonowego. Pierwszy warunek spełni się w przybliżeniu, gdy reakcja odbywać się będzie w roztworze zawierającym już znaczną ilość Am_2SO_4 , tak, że wzrost koncentracji tej soli nie wiele wpłynie na rozpuszczalność gipsu, która jak wiadomo jest zależna od obec-

ności obcych soli w roztworze. Wpływ innych czynników, jak temperatura, szybkość mieszania, stosunek powierzchni ziarenek gipsu do objętości roztworu, należy przy sprawdzaniu powyższej teorii wyeliminować przez zachowanie odnośnie do nich stałych warunków pracy.

Koncentracja jonów CO_3^{--} będzie w przybliżeniu proporcjonalna do koncentracji węglanu amonowego w roztworach jego bardzo rozcieńczonych, gdy dysocjacja elektrolityczna jest już prawie zupełna.

Przy większych koncentracjach Am_2CO_3 koncentracja jonów jest znacznie mniejsza niż soli, wobec czego eksperymentalnie powinno się otrzymać mniejsze szybkości reakcji niż wynika z równania (4).

Ażeby zbadać słuszność powyższych wywodów wykonano szereg doświadczeń nad omawianą reakcją. Przygotowano roztwór siarczanu i kwaśnego węglanu amonowego¹⁾ o znacznej koncentracji i wstrząsano go w kolbce z nadmiarem dobrze sproszkowanego gipsu. Co kilka minut część wstrząsanego roztworu odsączano i oznaczano w niej koncentrację węglanu amonowego przez miareczkowanie normalnym kwasem. Przy doświadczeniach wykonywanych w wyższej temperaturze wstrząsana kolbka była stale zanurzona w termostacie wodnym.

Doświadczenie pierwsze wykonano jak następuje: Do 100 cm^3 roztworu, zawierającego $40\text{ gr } Am_2SO_4$ i *ca* 16 gr kwaśnego węglanu amonowego dodano 80 gr dobrze sproszkowanego gipsu naturalnego i wstrząsano przy temp. pokojowej. Temperatura roztworu wynosiła 17° C . Naprzód wstrząsano minutę i w odsączonej potem próbce oznaczono węglan amonowy. Alkaliczność roztworu wynosiła $0,435\text{ norm}$.

Po czasie t .	Normalność była	Średnia szybkość reakcji:	równoważnika gr . na litr i godzinę.		
$10/60$ godziny	$0,236\text{ n}$	$1,194$			
$21/60$ „	$0,204\text{ n}$	$0,175$	„	„	„
$33/60$ „	$0,181\text{ n}$	$0,115$	„	„	„
$44/60$ „	$0,159\text{ n}$	$0,120$	„	„	„
$57/60$ „	$0,134\text{ n}$	$0,115$	„	„	„

¹⁾ W pierwszych doświadczeniach użyto kwaśnego węglanu, ze względu na to, że ta właśnie sól była w laboratorium do dyspozycji a dla praktycznego przeprowadzenia reakcji na skalę fabryczną przedstawiałoby to znaczną korzyść, gdyby wymiana szła gładko wobec nadmiaru kwasu węglowego.

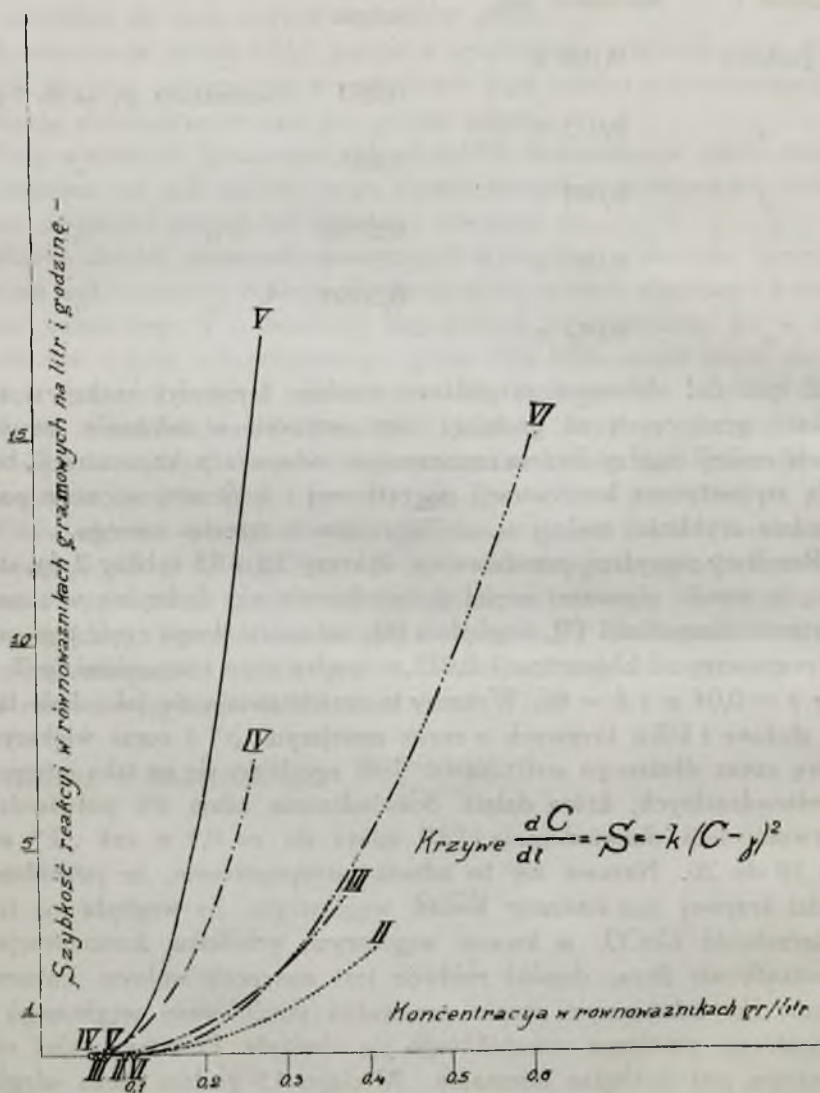
Resztę zostawiono na noc w spokoju, a na drugi dzień rano wstrząsano dalej, co jakiś czas miareczkując:

Po czasie t .	Normalność była	Średnia szybkość reakcji:			
$0/60$ godziny	0,100 n	0,060	równoważnika	gr.	na litr i godzinę.
$25/60$ „	0,075 n	0,035	„	„	„
$45/60$ „	0,061 n	0,0192	„	„	„
$70/60$ „	0,053 n	0,0060	„	„	„
$130/60$ „	0,047 n				

Z tych dat obliczono przybliżone średnie szybkości reakcji w równoważnikach gramowych na godzinę i litr roztworu w założeniu, że średnia szybkość reakcji między dwoma oznaczeniami odpowiada koncentracji, będącej średnią arytmetyczną koncentracji początkowej i końcowej w czasie pomiaru. Te średnie szybkości reakcji są uwidocznione w trzecim szeregu.

Rezultaty powyższe przedstawiają wykresy 1a i 1b tablicy 2 (p. str. 87). Widać, że wyniki pierwszej części doświadczenia nie dadzą się w zupełności przedstawić równaniami (4), względnie (6), natomiast druga część jego, a zwłaszcza począwszy od koncentracji 0,075 n zgadza się z równaniami, jeśli przyjmiemy $\gamma = 0,04 n$ i $k = 66$. Wykresy te przedstawiają się jako linie łamane, jakby złożone z kilku krzywych o coraz mniejszym „ γ ” i coraz większym „ k ” w miarę coraz dłuższego wstrząsania. Jeśli zgodzimy się na taką interpretację dat doświadczalnych, którą dalsze doświadczenia zdają się potwierdzać, to w pierwszej linii doświadczenia „ γ ” zdąża do *ca* 0,1 n zaś „ k ” wzrasta od *ca* 10 do 20. Nasuwa się tu odrazu przypuszczenie, że powodem nieciągłości krzywej jest nadmiar kwasu węglowego. Ze względu na znaczną rozpuszczalność $CaCO_3$ w kwasie węglowym, graniczna koncentracja „ γ ” jest początkowo duża, dopóki roztwór jest nasycony wolnym kwasem węglowym. Po całonocnym staniu przeważna ilość kwasu węglowego uszła i koncentracja graniczna wskutek tego się obniżyła. Przy tym widać również jak ważnym jest dokładne mieszanie. W ciągu 15 godzin stania uległo wymianie tylko 0,034 równoważnika na litr, a potem po 45 minutach mieszania ubyło 0,039. Wymianie gipsu z kwaśnym węglanem amonu towarzyszy szybkie wywiązywanie CO_2 , które słabnie w miarę trwania reakcji. Roztwór jest więc nasycony, ale coraz w mniejszym stopniu, wolnym kwasem węglowym, który utrzymuje w roztworze pewną ilość węglanu wapnia jako węglan kwaśny, ten zaś rozkłada się powoli podobnie jak w stojącej na powietrzu wodzie studziennej.

Ponieważ rozpuszczalność CaCO_3 w wodzie nasyconej CO_2 o ciśnieniu 1 atm., wynosi w temp. pokojowej według Treadwella i Reutera¹⁾ 0,0130 cząsteczki gramowej w litrze, więc i tak jest mniejsza od rozpuszczalności

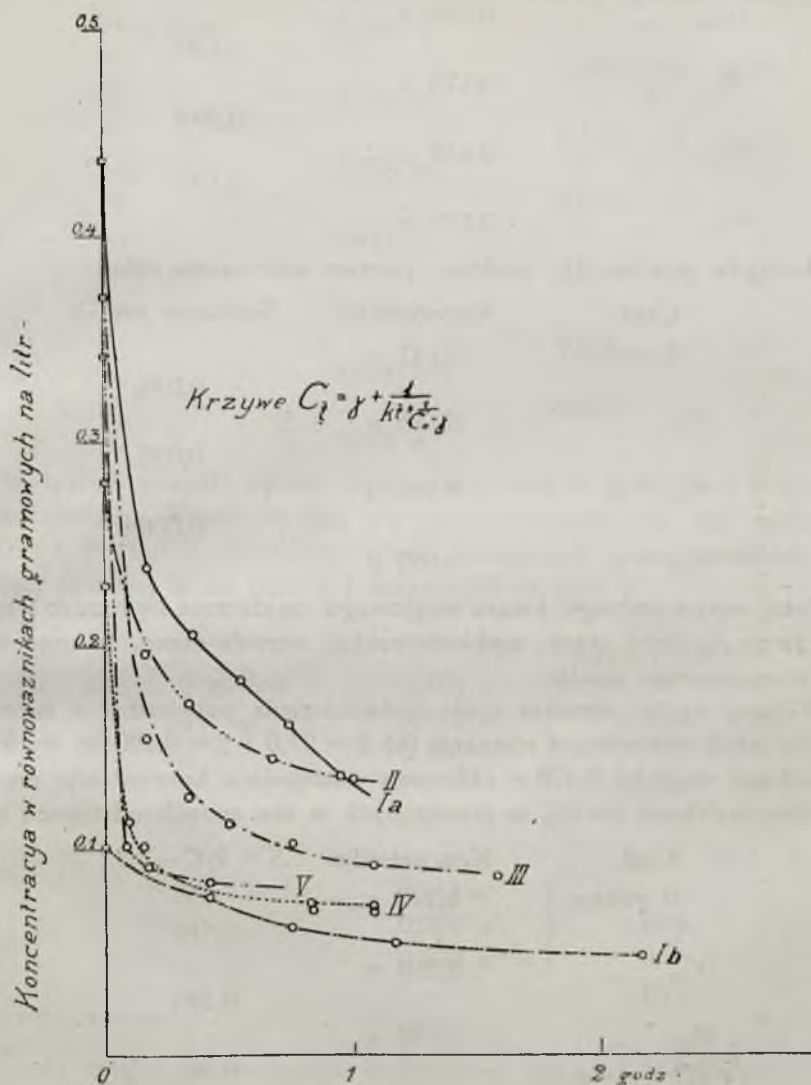


Tablica 1.

gipsu, równej 0,0145 cząsteczki gramowej, wobec czego przy wchodzących w grę ciśnieniach cząstkowych wymiana gipsu na węglan wapniowy jest zupełnie możliwa, chociaż może być znacznie zwolniona.

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 17, 170. 1898.

Doświadczenia wykonane z roztworem kwaśnego węgla amonowego przy temperaturach wyższych $38^{\circ} C$ i $55^{\circ} C$ potwierdzają przytoczone wywody. Wskutek mniejszej rozpuszczalności CO_2 przy wyższej temperaturze



Tablica 2.

wpływ jego na reakcję jest mniejszy a mianowicie przy $55^{\circ} C$ prawie już niedostrzegalny.

Przy temperaturze $38^{\circ} C$ z tą samą koncentracją Am_2SO_4 i tą samą ilością gipsu co w poprzednim doświadczeniu, otrzymałem z kwaśnym węglem amonowym daty następujące:

Po czasie	Koncentracja	Szybkość reakcji S
0 godzin	0,278 n	0,498 równow.
$10/60$ „	0,195 n	0,150 „
$20/60$ „	0,170 n	0,084 „
$40/60$ „	0,142 n	0,027 „
$60/60$ „	0,133 n	

Nastąpiła przerwa $3\frac{1}{2}$ godziny, potem wstrząsano dalej:

Czas	Koncentracja	Szybkość reakcji
0 godzin	0,121 n	0,036
$10/60$ „	0,115 n	0,022
$40/60$ „	0,104 n	0,0064
$115/60$ „	0,096 n	

Tutaj wpływ wolnego kwasu węglowego uwidacznia się bardzo wyraźnie w tym, że po dłuższym staniu szybkość reakcji wzrosła mimo, że koncentracja węglanu amonowego spadła.

Widzimy tu, że pierwsza część doświadczenia potwierdza w zupełności teorię, bo jeżeli wstawimy w równanie (6) $k = 27,0$ i $\gamma = 0,100$ to wychodząc z koncentracji węglanu 0,278 n obliczamy następujące koncentracje po czasie t i średnie szybkości reakcji w utworzonych w ten sposób odstępach czasu:

Czas	Koncentracja	$S = k(C - \gamma)^2$
0 godzin	0,278 n	0,513
$10/60$ „	0,200 n	0,194
$20/60$ „	0,170 n	0,085
$40/60$ „	0,143 n	0,037
$60/60$ „	0,132 n	

Powyższy zbiór punktów odpowiada wykresowi II, na tabl. 2, zaś szybkości reakcji przedstawia krzywa II, na tablicy 1. Daty zgadzają się dobrze z doświadczalnymi, a stąd wniosek, że przy wyższej temperaturze kwas węglowy mniej opóźnia reakcję.

To samo widać z doświadczenia wykonanego przy 55° C, które dało rezultaty następujące:

Czas	Koncentracja	Średnia szybkość reakcji
0 godzin	0,368 <i>n</i>	1,290 równ. godz.
10/60 „	0,153 <i>n</i>	0,178 „ „
20/60 „	0,124 <i>n</i>	0,078 „ „
30/60 „	0,111 <i>n</i>	0,048 „ „
40/60 „	0,102 <i>n</i>	0,033 „ „
60/60 „	0,091 <i>n</i>	0,013 „ „
90/60 „	0,085 <i>n</i>	

Wszystkie warunki oprócz temperatury były te same co w poprzednich doświadczeniach. Wyniki te dają się ująć w równanie (6), gdy podstawimy $k = 42,2$ i $\gamma = 0,070$. Dostajemy wtedy następujący szereg punktów, odpowiadający krzywej III na tabl. 2 i krzywej III na tabl. 1.

Czas	Koncentracja	Średnia szybkość reakcji
0 godzin	0,368 <i>n</i>	1,638
6/60 „	0,202 <i>n</i>	
10/60 „	0,166 <i>n</i>	
20/60 „	0,127 <i>n</i>	0,244
30/60 „	0,111 <i>n</i>	0,101
46/60 „	0,099 <i>n</i>	
60/60 „	0,092 <i>n</i>	
90/60 „	0,087 <i>n</i>	0,015

Punkt drugi doświadczenia najbardziej odstępuje od krzywej wykreślonej z równania. Można by to wyjaśnić w ten sposób, że pomiędzy punktem 1 a 2, k jest większe z powodu znaczniejszej koncentracji CO_2 niż poniżej punktu 2¹⁾.
(Dokończenie nastąpi).

¹⁾ W temperaturze 55° C kwaśny węgiel amonowy już nie jest trwały w większej koncentracji tak, że jest zupełnie możliwe, że przy początkowej koncentracji stosunek $\frac{CO_2''}{HCO_3'}$ był większy niż później.

PRZYCZYNEK DO ANALIZY PRODUKTÓW ROPNYCH.

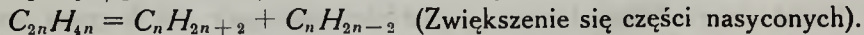
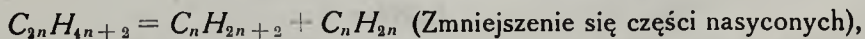
(SPRAWOZDANIE Z LABORATORJUM CHEMICZNEGO „GALICYI“ W DROHOBYCZU).

(Dokończenie).

II. Liczby jodowe ropy i jej przetworów.

Od dłuższego czasu zajmowano się w tutejszym laboratorium doświadczeniami, celem przeprowadzenia węglowodorów nienasyconych różnych produktów ropnych w nasycone. O doświadczeniach tych w odpowiednim czasie złożymy obszerniejsze sprawozdanie, obecnie chciałbym tylko podać liczby jodowe wspomnianych destylatów, odnoszących się do wszystkich zwykłych frakcji ropy i ciekawych, jako wykładników stopnia rozkładu ropy w czasie jej technicznej przeróbki.

Jak już swego czasu stwierdzili Gräfe, następnie zaś Krämer i Spilker podczas destylacji ropy, szczególnie zaś podczas t. zw. procesu krakowego powstają w większej ilości związki nienasycone, przyczem rozkład polega nie tyle na wydzieleniu wodoru (stosownie do prac Englera i jego uczni), ile raczej na rozpadnięciu się węglowodorów nasyconych o wielkiej budowie cząsteczki na niższe bądź to o charakterze nasyconym lub też nienasyconym. Zależnie od tego czy dana ropa zawiera więcej związków parafinowych (nasyconych) czy też węglowodorów o budowie alicyklicznej, czy też cyklicznej olefinowej, postępuje zwiększenie się jednych lub zmniejszenie drugich, co też w rzeczywistości zauważono. I tak Thorpe i Young wraz z Gräfem obserwują zwiększenie się w przeciwieństwie do Englera, Załozieckiego i Jeziorańskiego, którzy spotrzegają zmniejszenie się zawartości związków nienasyconych, w czasie destylacji przetworów ropnych. Obydwie te reakcje dadzą się sformułować następującymi równaniami:



Dla określenia zawartości związków nienasyconych w poszczególnych destylatach posługiwaliśmy się oznaczeniami liczb jodowych. Liczby te otrzymane metodą Hübla dają jaknajdokładniejsze wartości i są najbardziej cennym środkiem, w ręku kierownika, celem poznania stopnia rozkładu, następującego w czasie destylacji. Badane przezemnie destylaty pochodzą (z wyjątkiem frakcji oleju parafinowego krakowego) z ciągłej destylacji zajmującej się przeróbką ropy borysławskiej. Destylacja ta odbywa się zapomocą

przegrzanej pary wodnej, kotły zaś z olejem parafinowym znajdują się pod zmniejszonym ciśnieniem. Zanim ropa dostanie się do pierwszego kotła destylacyjnego, przechodzi przez jeden stojący i trzy leżące podgrzewacze. Stojący podgrzewacz ogrzewany jest przez pozostałości, a leżące podgrzewacze ogrzewane są przez gazy destylacyjne. W tych podgrzewaczach ropa oddaje łatwo lotne części benzyny, których nie zbiera się we frakcji benzyny surowej, lecz w redestylacie.

R o p a :

Ciężar gatunkowy: 0.858; punkt krzepnięcia $+ 15^{\circ} C$; punkt krzepnięcia pozostałości powyżej $300^{\circ} C + 34^{\circ} C$.

Analiza destylacyjna :

do 80°	0.5%	do 200°	23%
„ 90°	2%	„ 210°	25%
„ 100°	4%	„ 220°	26%
„ 110°	6%	„ 230°	28%
„ 120°	7%	„ 240°	30%
„ 130°	9%	„ 250°	32%
„ 140°	10%	„ 260°	35%
„ 150°	12.5%	„ 270°	37%
„ 160°	14%	„ 280°	40%
„ 170°	15%	„ 290°	43%
„ 180°	17%	„ 300°	46%
„ 190°	20%		

Zważono 1.3487 g ropy.

Miano $\frac{1}{10}$ n tiosiarczanu sodowego = 0.012 g J.

Przy doświadczeniu ślepem użyto 48.5 cm^3 $Na_2S_2O_3$

Do powrotnego miareczkowania ropy użyto 40.0 „ „

Ropa spotrzebowala " 8.5 cm^3 „ = 0.1043 g J.

Liczba jodowa : 7.7

B e n z y n a s u r o w a :

Ciężar gatunkowy 0.773.

Analiza destylacyjna :

Początek wrzenia $65/84^{\circ} C$.

do 100°	3%	do 140°	44%
„ 110°	9%	„ 150°	54%
„ 120°	20%	„ 160°	63%
„ 130°	31%	„ 170°	69%

do 180°	76%	do 210°	90%
„ 190°	80%	„ 220°	93%
„ 200°	85%	„ 230°	95%

Zważono : 0.2884 g benzyny.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 27.3 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotn. miareczkowania benzyny zużyto 25.2 „ „

Benzyna spotrzebowana 2.1 cm³ „ = 0.02576 g J.

Liczba jodowa : 8.9

R e d e s t y l a t b e n z y n y :

Ciężar gatunkowy 0.736.

Analiza destylacyjna :

Początek wrzenia 48/55° C.

do 60°	1%	do 140°	32%
„ 70°	4%	„ 150°	85%
„ 80°	13%	„ 160°	88%
„ 90°	25%	„ 170°	92%
„ 100°	40%	„ 180°	93%
„ 110°	55%	„ 190°	95%
„ 120°	67%	„ 200°	97%
„ 130°	77%		

Zważono 0.3405 g benzyny.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 27.3 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotn. miareczkowania benzyny zużyto 25.1 „ „

Benzyna spotrzebowana 2.2 cm³ „ = 0.02699 g J.

Liczba jodowa : 7.9

N a f t a :

Ciężar gatunkowy 0.805.

Analiza destylacyjna :

Początek wrzenia 60,125° C.

do 130°	2%	do 220°	60%
„ 140°	5%	„ 230°	68%
„ 150°	14%	„ 240°	77%
„ 160°	19%	„ 250°	82%
„ 170°	26%	„ 260°	86%
„ 180°	31%	„ 270°	89%
„ 190°	38%	„ 280°	92%
„ 200°	45%	„ 290°	95%
„ 210°	53%		

Zważono 0.6182 g nafty.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 27.3 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotnego miareczkowania nafty zużyto 21.8 „ „

Nafta potrzebowała 5.5 cm³ „ = 0.06747 g J.

Liczba jodowa : 10.9

Olej średni (slops):

Ciężar gatunkowy 0.847.

Analiza destylacyjna:

Początek wrzenia 140/210° C.

do 230° 6%

„ 240° 8%

„ 250° 13%

„ 260° 20%

„ 270° 32%

„ 280° 39%

„ 290° 50%

do 300° 58%

„ 310° 66%

„ 320° 75%

„ 330° 85%

„ 340° 91%

„ 350° 93%

„ 355° 96.5%

Zważono 0.7599 g oleju średniego.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 27.3 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotn. miareczkowania oleju zużyto 20.6 „ „

Olej średni potrzebował 6.7 cm³ „ = 0.08221 g J.

Liczba jodowa : 10.8

Lekki olej parafinowy:

Ciężar gatunkowy 0.875; punkt krzepnięcia + 22° C; punkt zapłnienia 170° C;
zawartość parafiny 19%.

Zważono 1.1477 g oleju parafinowego.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 27.3 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotn. miareczkowania oleju zużyto 16.3 „ „

Olej parafinowy potrzebował 11.0 cm³ „ = 0.1350 g J.

Liczba jodowa : 11.8

Ciężki olej parafinowy:

Ciężar gatunkowy 0.905; punkt krzepnięcia + 31° C; punkt zapłnienia 210° C;
zawartość parafiny 24%.

Zważono 0.9889 g oleju parafinowego.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 97.0 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotnego miareczkowania zużyto . . 79.0 „ „

Olej parafinowy potrzebował 18.0 cm³ „ = 0.2233 g J.

Liczba jodowa : 22.3

M a ż (pozostałość z ostatniego kotła parafinowego):

Ciężar gatunkowy 0.972; punkt krzepnięcia + 43° C; punkt zapłnienia 240° C;
zawartość parafiny 13%.

Zważono 0.4077 g mazi.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 34.1 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotnego miareczkowania zużyto . . 19.9 „ „

Maż spotrzebowala 14.2 cm³ „ „ = 0.1742 g J.

Liczba jodowa : 42.7

Opuszczając ostatni kocioł parafinowy poddaje się maż, w stojących kotłach krakowych, zapomocą pary wodnej jeszcze jednej destylacji, przyczem najpierw przechodzi niewielka ilość oleju średniego, następnie zaś, aż do ukończenia samej destylacji olej parafinowy.

Olej średni krakowy (slops krakowy):

Ciężar gatunkowy 0.845.

Zważono 1.4210 g oleju.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 97.0 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotnego miareczkowania zużyto . . 35.0 „ „

Olej spotrzebował 62.0 cm³ „ „ = 0.7607 g J.

Liczba jodowa : 53.5

Olej parafinowy krakowy:

Ciężar gatunkowy 0.850; punkt krzepnięcia + 33° C; punkt zapłnienia 65° C;
zawartość parafiny 18%.

Zważono 1.2810 g oleju parafinowego.

Przy doświadczeniu ślepem zużyto 29.6 cm³ Na₂S₂O₃

Do powrotnego miareczkowania zużyto . . 3.5 „ „

Olej parafinowy zużył 26.1 cm³ „ „ = 0.3202 g J.

Liczba jodowa : 25.0.

W odnośnym ruchu fabrycznym zbiera się całkowity olej krakowo-parafinowy od początku aż do końca destylacji do jednego wspólnego zbiornika. Dla zbadania zawartości związków nienasyconych w poszczególnych jego frakcjach poddano go powtórnej destylacji w kolbce Englera, przyczem zauważono, specjalnie zaś we wyższych frakcjach, zwiększenie się ich. We frakcjach otrzymanych powyższym sposobem oznaczono liczby jodowe.

III. Oznaczenie siarki w ropie borysławskiej.

W literaturze nie udało mi się znaleźć żadnych danych co do ilości siarki w ropie borysławskiej. Ponieważ benzyna nie zawiera ilości siarki dającej się oznaczyć, przeto cała jej zawartość pochodzi tylko z frakcji naftowej i pozostałości.

Siarke, znajdującą się w nafcie określono zwykłą metodą przez spalenie w lampie Englera-Häuslera, natomiast dla oznaczenia zawartości siarki w pozostałości, metoda ta nie dała się stosować. Zauważyłem bowiem, że ropa lub jej produkty zawierające asfalt z powodu tworzenia się większej ilości sadzy nie dają się spalić w wyżej wymienionej lampie. Dla takich olejów nadaje się metoda polecona przez Rothego¹⁾, polegająca na utlenianiu drogą moką, jednakowoż i w tym wypadku całkowite spalenie utrudnia wydzielanie się węgla. Dopiero przez wprowadzenie tlenu do kolbki spalenie przybiega bardzo szybko. Substancja, znajdującą się przy ujściu rurki, wprowadzającej tlen, staje się natychmiast białą i przez odpowiednie kierowanie tejeże, w ciągu kilku minut następuje zupełne spalenie. Całkowita zawartość siarki oblicza się następująco :

Ropa zawiera :	12% benzyny	z 0%	. . siarki = 0%	S obl. na ropę
" "	36% nafty	z 0.036%	" = 0.013%	" " "
" "	52% odpdk.	z 0.25%	" = 0.130%	" " "
Ropa zawiera				0.143% siarki.

Ponieważ podczas destylacji siarka tylko w niewielkich ilościach przechodzi do destylatorów, ilość więc jej zbiera się w pozostałościach, a więc w asfalcie i koksie, które też są najbogatszymi w siarkę produktami ropy.

IV. Analiza koksu naftowego.

Koks naftowy znalazł ostatnio szerokie zastosowanie w elektrotechnice, do fabrykacji elektrod. Wydobywa się go z gorących jeszcze kotłów krakowych, wyrębując z przyrośniętych ścian, które spryskuje się wodą celem umożliwienia dostępu robotnikowi. Ze ścianami kotła zrośnięty koks t. zw. ścienny jako najbardziej wypalony jest najcięższy i bardzo mało porowaty. Po nim następuje warstwa o budowie włóknistej i ze zwiększonymi porami. Ostatecznie zaś następuje t. zw. koks „z pęcherzami“, zawierający jeszcze dość dużo oleju. Koks poddany analizie należy należycie osuszyć i dopiero wówczas należy określić zawartość oleju, siarki i popiołu. Przez ostrożne ogrzewanie dobrze sproszkowanego koksu w porcelanowym tygielku aż do osiągnięcia stałego ciężaru otrzymujemy zawartość oleju. Określenie zaś siarki i popiołu odbywa się przeważnie w tygielku platynowym. Spalenie koksu trwa wówczas w najpomyślniejszym wypadku jedną godzinę. Nie wszystkie jednakowoż laboratorja fabryczne posiadają tygiel platynowy, w porcelanowym zaś nawet przy pomocy dmuchawki nie udaje się osiągnąć potrzebnej temperatury, koniecznej do zupełnego spalenia koksu. Nawet będąc w posiadaniu

¹⁾ Engler-Hofer IV, str. 28.

tygla platynowego niechętnie się nim w danym wypadku posługujemy; niszczy się bowiem zbyt szybko, od zanieczyszczeń jakie zawiera koks, w postaci metali ciężkich powstałych od łuszczenia się ścian, a następnie zredukowanych ze swych tlenków pod wpływem rozżarzonego węgla i dających stopy z platyną.

Wykonując powyższe analizy zauważyłem, że koks bardzo łatwo się spala i to ilościowo, o ile w czasie spalania przepuszczać nad jego powierzchnią tlen. Metoda ta z najpomyślniejszym wynikiem daje się zastosować w tygielku Rosego. Dobrze sproszkowany i przesiany koks spala się w atmosferze tlenu w ciągu 15 minut. Naturalnie należy zwrócić uwagę by prąd tlenu nie był zbyt silnym tak, aby cząsteczki koksu nie rozsypywały się. Najlepiej daje się prędkość prądu uregulować przez dołączenie płóeczki z wodą. Również i oznaczenie siarki w koksie naftowym daje się szybko i z łatwością przeprowadzić bez użycia tygla platynowego, w danym wypadku należy jednak wziąć tygielki polewany. Dobrze sproszkowany koks miesza się należycie z bezwodnym węglanem sodowym następnie zaś spala w atmosferze tlenu, przyczem cała siarka po skończonym spalaniu pozostaje w formie siarczanu sodowego. Obawy z powodu mogących powstać strat z ewentualnego ulotnienia się trójtlenku siarki okazały się płonnymi. Przeciętna zawartość siarki w rozmaitych próbkach koksu wynosiła 1%.

Ponieważ w niektórych asfaltach o rozmaitym punkcie krzepnięcia zawartość siarki przeciętnie wynosiła również 1% można przyjąć, że związki siarkowe ropy, nawet przy wysokiej temperaturze, jaka panuje w kotłach krakowych swej siarki nie oddają i praktycznie cała zawartość siarki w ropie koncentruje się w koksie. I rzeczywiście stosunek zawartości siarki w ropie i w koksie odpowiada stosunkowi wydajności koksu z ropy.

Zawartość popiołu w różnych próbkach koksowych:

Koks o dużych porach	wyказuje popiołu	0.3%
„ o małych	„ „	0.6%
„ ścienny	„ „	4%
„ dobrze wypalony	„ „	6%

Analiza przeciętnego koksu:

Lotnych składników	5.50%
Teru	1.80%
Siarki	1.00%
Popiołu	0.56%

Panu Dr. Jakubowiczowi, który był mi pomocnym przy wykonaniu analiz, szczególnie zaś w oznaczeniu liczb jodowych i określeniu asfaltu, składam i w tem miejscu podziękowanie.