

TABLICA V.

Węgiel E (o zawartości 4,0% popiołu).

L. p.	Średnie ciepło spalania oznaczo- ne w bombie Berthelot'a	Bromek ety- lenowy na manometrze w	Ciepło spalania oznaczone w bombie kalory- skopowej	Różnica w kalorjach
	kal	mm	kal	
1	7434	258,1	7438	+ 4
2		256,2	7389	+ 45
3		255,7	7379	+ 55
4		256,2	7384	+ 50
5		256,1	7381	+ 53
6		256,9	7406	- 28
7		259,1	7478	+ 44
8		256,3	7401	- 33
9		257,7	7432	- 2
10		257,2	7427	- 7
11		259,3	7476	+ 42
12		260,0	7492	+ 58
13		258,2	7444	+ 10
średnio	7434		7425	

paliwa w granicach stu kaloryj jest ścisła, co w wielu wypadkach, zwłaszcza dla oceny handlowej jest przydatne.

Jak widać z tego, bomba kaloryskopowa pod względem dokładności w żadnym wypadku nie może dorównać bombie kalorymetrycznej Berthelot'a.

Szereg jednak na wstępie artykułu podniesionych zalet aparatu, powodujących znaczne uproszczenie manipulacji i sposobu wyliczania wyników w porównaniu do bomby Berthelot'a, umożliwia oddanie aparatu do rąk mniej wykwalifikowanego pracownika, a temsamem może w laboratorjach technicznych oddać usługi.

Do zalet aparatu zaliczyć też należy i tę okoliczność, że po uskutecznieniu zapłonu, pracownik może w ciągu około 25 minut wykonywać inne czynności, bez potrzeby pilnowania aparatury.

Z opisu aparatury wynika, że większą dokładność oznaczeń możnaby uzyskać przez sporządzenie korka szklanego 5 z próżnią dewarowską, czemu narazie stoi na przeszkodzie trudność techniczna taniego sporządzenia takiego zamknięcia.

Streszczenie.

Autorzy opisują nowe, uproszczone urządzenie kalorymetryczne do technicznego określania ciepła spalania, polegające na tem, że efekt kaloryczny oznacza się z przyrostu objętości gazu (powietrza) zamkniętego w przestrzeni izolowanej próżnią dewarowską, w której umieszczona jest bomba kalorymetryczna, specjalnej konstrukcji, kształtu wydłużonego. Dokładność oznaczeń jest niższa niż przy użyciu bomby Berthelot'a i leży w granicach 50 do 100 kal.

ZUSAMMENFASSUNG.

Neue Einrichtung für kalorimetrische Heizwertbestimmungen.

Verfasser beschreiben eine neue vereinfachte kalorimetrische Einrichtung zur Bestimmung des technischen Heizwertes der Brennstoffe, welche dadurch gekennzeichnet ist dass der kalorische Effekt beim Verbrennen aus dem Volumenzuwachs einer, mit devarschem Vacuum isolierten Gasmenge, bestimmt wird.

Die Bestimmungen sind nicht so genau wie bei der Anwendung der Berthelot'schen Bombe und variieren innerhalb 50 bis 100 Kalorien.

Badania chemiczne gazów ziemnych IV¹⁾. O frakcjonowaniu mieszanin niskowrzących węglowodorów skroplonego gazu ziemnego

Études chimiques des gaz naturels IV. Fractionnement des mélanges d'hydrocarbures à bas point d'ébullition contenus dans le gaz naturel liquéfié

KAZIMIERZ KLING i BONIFACY WIĘCŁAWEK
Zakład Chemji Ogólnej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 1 czerwca 1934

Wstęp.

Jeszcze w roku 1920 podjął jeden z nas myśl izolowania indywidualów węglowodorowych, drogą dystalacji frakcjonowanej, z gazoliny otrzymywanej z polskich gazów ziemnych, będąc przekonanym, że temat musi się powieść, zwłaszcza, o ile się sięgnie do niskich członów szeregu homologicznego i zastosuje konstrukcję aparatury, odpowiednią do użycia niskich temperatur.

Przez dłuższy okres czasu próbowano wówczas pokonać trudności eksperymentalne tego zagadnienia²⁾. Mimo dużych wysiłków nie udało się wówczas rozwiązać pomyslnie

¹⁾ Cz. I. K. Kling i Z. Dobijanka; *Metan* 2, 25, 37, 49, (1918). Cz. II. K. Kling i L. Suchowiak, *Przemysł Chem.*, 11, 209, (1927). Cz. III. K. Kling, E. Beckówna i K. Kirschbaum; *Przemysł Chem.*, 16, 97, (1932).

²⁾ Wspólnie z dr. Lechem Suchowiakiem na terenie II Instytutu Chemicznego Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie.

postawionego zadania, jakkolwiek zasada i konstrukcja ówczesnej aparatury nie odbiegała w swej istocie od obecnej, która jak zobaczymy doprowadziła nas do pomyślnego wyniku. Lekkie zaś przecięcia krzywych dystylacji już wówczas wskazywały, że szliśmy w dobrym kierunku. Patrząc dzisiaj wstecz na ówczesne nieudane doświadczenia, widzimy że są tego trzy powody. Po pierwsze ówczesna gazolina, otrzymywana głównie metodą kompresyjną nie zawierała większych ilości tak niskich członów szeregu homologicznego, jak obecny gazol, czy eteryna, wprowadzone znacznie później na nasz rynek handlowy. Szanse zaś izolowania indywidualów były tem większe, im niższych dotyczyły członów szeregu, ponieważ między tymi członami były dostatecznie duże odstępstwa prężności, a tem samem temperatur wrzenia. Drugim powodem była niewystarczająca izolacja kolumn deflegmacyjnych, i trzecim brak odpowiedniego, wygodnego środka chłodzącego, jak skroplone powietrze. Po paroletniej przerwie podjęliśmy prace nad powyższym tematem. W tym to czasie zaczęły się przedostawać do literatury wiadomości o amerykańskiej, analitycznej metodzie Waltera J. Podbielniaka, fascynującej dokładnością rozdziału węglowodorów przy zastosowaniu zupełnie analogicznych elementów aparatury, jakie były stosowane przed około 13 laty we Lwowie. Krzywe, odpowiadające poszczególnym indywidualom w pracach Podbielniaka były tak zadziwiające, że w nowym wydaniu znanego dzieła o bituminie naftowym Englera-Höffera, autor odpowiedniego rozdziału o analizie gazowej, P. Schuftan³⁾ decyduje się na zamieszczenie uwagi o metodzie Waltera Podbielniaka, gdzie wprost poddaje w wątpliwość dokładność krzywych wrzenia węglowodorów załączonych w pracach amerykańskiego autora.

Wyniknie jednak tak z naszych prac, jak i z szeregu prac podobnych⁴⁾, że metoda wprowadzona po raz pierwszy przez W. J. Podbielniaka umożliwia istotnie przy jednorazowej, precyzyjnej dystylacji rozdzielanie mieszanin szeregu węglowodorów z dokładnością techniczną.

Zaznajomiwszy się bliżej ze szczegółami pracy W. J. Podbielniaka, zauważyliśmy że w aparaturze naszej spotykamy te same elementy, co w pracy amerykańskiej, z tą tylko różnicą, że intensywność izolacji kolumny frakcyjnej została u Podbielniaka wzmożona przez zastosowanie płaszcza próżniowego. Z doświadczeń naszych okazało się,

że szczegóły wypełnienia kolumny Podbielniaka, dymensjonowanie jej, stosowanie termopar do wygodnego śledzenia temperatur procesu, mają dla sprawy rozdzielania mieszanin węglowodorowych raczej drugorzędne znaczenie i mogą tylko wpływać na polepszenie wymiarów jednorazowej dystylacji. Gdyśmy bowiem, nie wzorując się zupełnie na aparaturze Podbielniaka, a tylko na naszych doświadczeniach, zmienili izolację kolumny, uzyskaliśmy krzywe dystylacji preparatywnych zbliżone do analogicznych krzywych Podbielniaka.

Preparatywne izolowanie indywidualów.

Opis aparatury.

Założeniem naszej pracy była przede wszystkim możność otrzymywania technicznie czystych indywidualów, celem korzystania z nich przy innych pracach, wymagających tych indywidualów. Zagadnienie analityczne było narazie dla nas drugorzędne.

Korzystając z doświadczeń z przed kilkunastu lat skonstruowaliśmy kolumnę deflegmacyjną z górnem chłodzeniem, wypełnioną pierścieniami Raschiga ze srebrnej blachy, wychodząc z kilkilitrowych porcji tak zwanego gazolu, preparatu handlowego otrzymywanego z borysławskich gazów ziemnych, a będącego mieszaniną szeregu niskowrzących węglowodorów głównie propanu i butanów, w kolbie opatrzonej grzejką elektryczną wewnętrzną, śledząc temperatury frakcji przy pomocy termopar z czułym miliwoltmierzem.

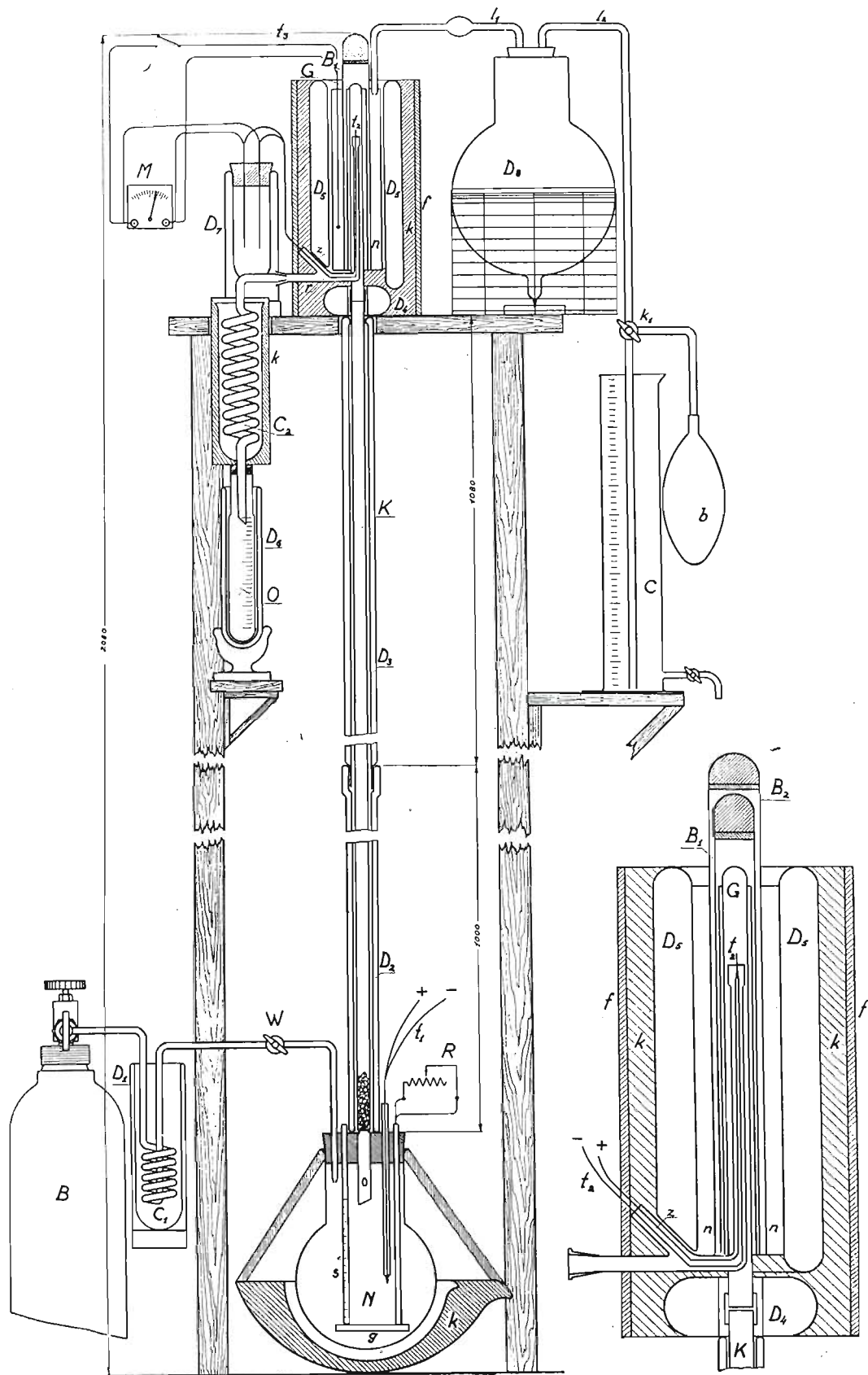
Obecna nasza aparatura do uzyskiwania węglowodorów (rycina 1) składa się z trzech zasadniczych elementów: 1) z kolby dystylacyjnej N o pojemności około 6 litrów, 2) z kolumny frakcyjnej K, długości 2080 mm, otoczonej płaszczem dewarowskim, składającym się z dwóch części D₂ i D₃ i 3) z głowicy chłodzącej C, przedstawionej w powiększeniu na rycinie 1 z prawej strony u dołu.

Szczegóły wynikną z następującego opisu dystylacji. Z butli ciśnieniowej z gazolem B przez chłodnicę C₁ chłodzoną ciekłym powietrzem lub mieszaniną CO₂ z eterem i przez wentyl W wprowadzamy przechłodzoną mieszaninę do kolby N w ilości około 3 do 4 litrów. Kolba ta jest uprzednio wyziębiona przy pomocy stałego CO₂ i izolowana naleźycie kapokiem. Objętość wprowadzonej cieczy wskazuje rurka ze skalą empiryczną s. Ewentualnej utracie najlotniejszych składników zapobiega się ponadto tem, że już przed wprowadzeniem materiału do dystylacji wyziębia się głowicę G. Dóprrowadzenie kaloryj, potrzebnych do dystylacji odbywa się przy pomocy grzejki wewnętrznej, miedzianej g, prądem mierzonym amperometrem i dającym się regulować opor-

³⁾ Schuftan, Gas-Analyse in der Technik, 1931, 291.

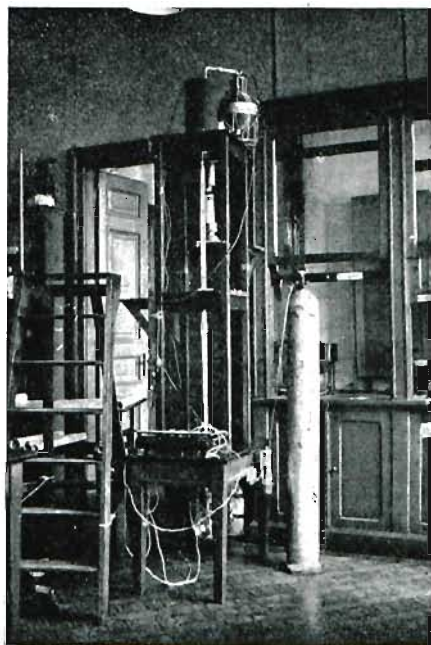
⁴⁾ W. E. Mac Gillvray. The Preparation of Pure Ethane, Methane and the Analysis of Their Mixtures.

R. A. J. Bosschart. Inverted Fractional-Distillation Analysis, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 6, 29 (1934).



Rycina I.

nicą R. Temperaturę cieczy można mierzyć termoparą t_1 . Pary mieszaniny wznoszą się przez szklaną kolumnę K, średnicy 13,5 mm, wypełnioną pierścieniami Raschiga 6×6 mm, z blachy srebrnej, o grubości 0,06 mm i skraplają się w zupełności w głowicy G, przesadnie schłodzonej odpowiednim środkiemziębiącym z naczynia Dewara D_8 , lewarkiem l_1 . Koniec górnej części kolumny jest zalutowany. Na długości 25 cm ta część kolumny otoczona jest naczyniem n , metalowem, z folii miedzianej grubości 0,2 mm, polerowanej, o podwójnych ścianach, przeznaczonem na środekziębiący. Przedostanie się



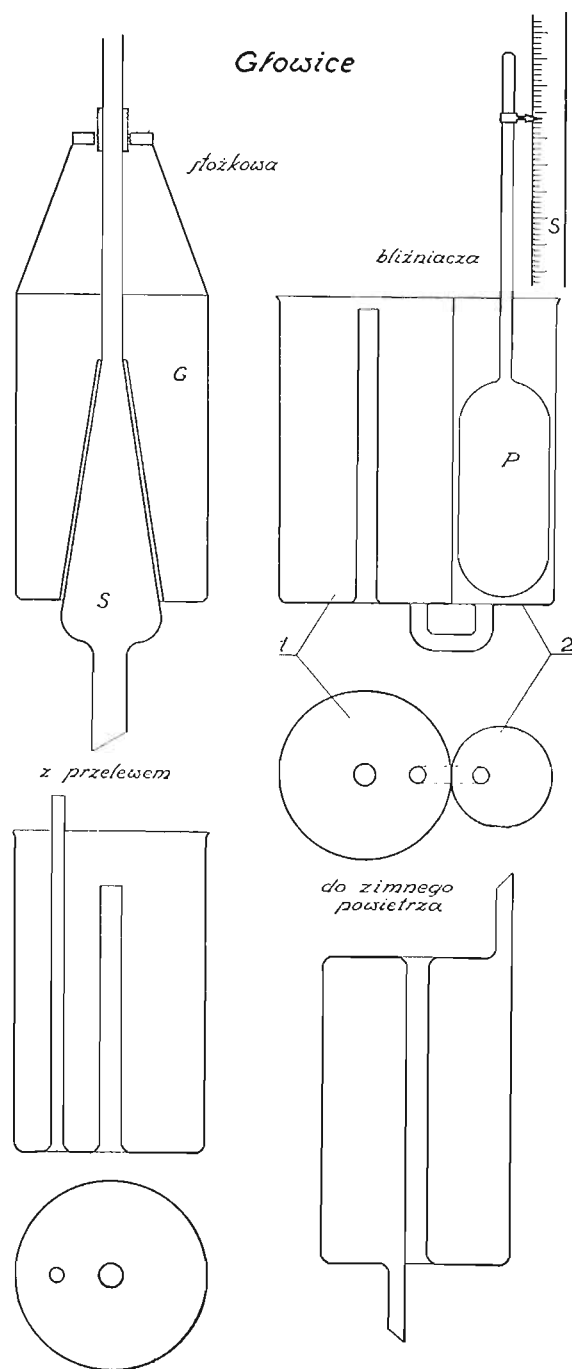
Rycina 2.

par dystylatu do chłodnicy i odbieralników umożliwia boczna rurka r , wtopiona w górną część kolumny. Przez tę rurkę, przy pomocy bocznego odgałęzienia z , wsunięta jest termopara z izolowanych drutów miedz-konstantan t_2 , tak że miejsce zlutowania jej przypada na górny koniec odprowadzającej parę rurki r . Drugie końce termopary umieszczone są w lodzie w naczyniu Dewara D_7 . Należytą izolację naczynia n uzyskuje się płaszczem dewarowskim D_5 i podstawą z dewarowskiego naczynia D_4 . Izolację dopełniają warstwy kapoku k , pudło metalowe i wojsłok f .

Pary odpowiednich frakcyj skraplają się w przesadnie wyziębionej chłodnicy C_2 do odpowiednich odbieralników metalowych lub szklanych O,ziębionych w naczyniu dewarowskim D_6 . Widoczne na rycinie 1 elementy B_1 i B_2 , posiadające znaczenie zasadnicze dla pomyślnego wyniku dystylacji, omówione bę-

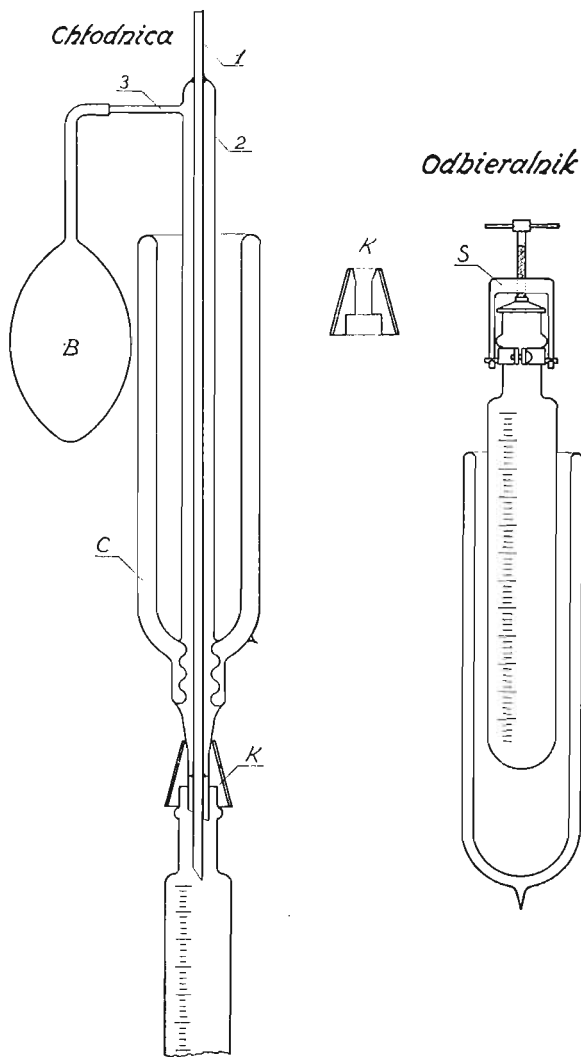
dą poniżej. Ogólny widok opisanej powyżej aparatury przedstawia rycina 2.

Z doświadczeń naszych wynikało, że rozdział frakcjonowanej mieszaniny nie byłby zupełny, gdyby koniec kolumnyziębionej



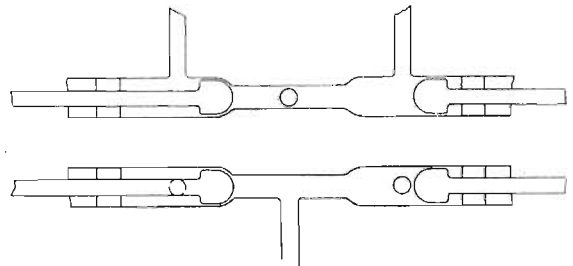
Rycina 3.

w głowicy stykał się bezpośrednio z medjumziębiącym li tylko za pośrednictwem cienkiej ścianki szklanej. Szybkość przewodzonych frygoryj byłyby zbyt duża i nie pozwalałyby na samoczynne nastawianie się oddzielającego się w górnej części kolumny najlżejszej-



Rycina 4.

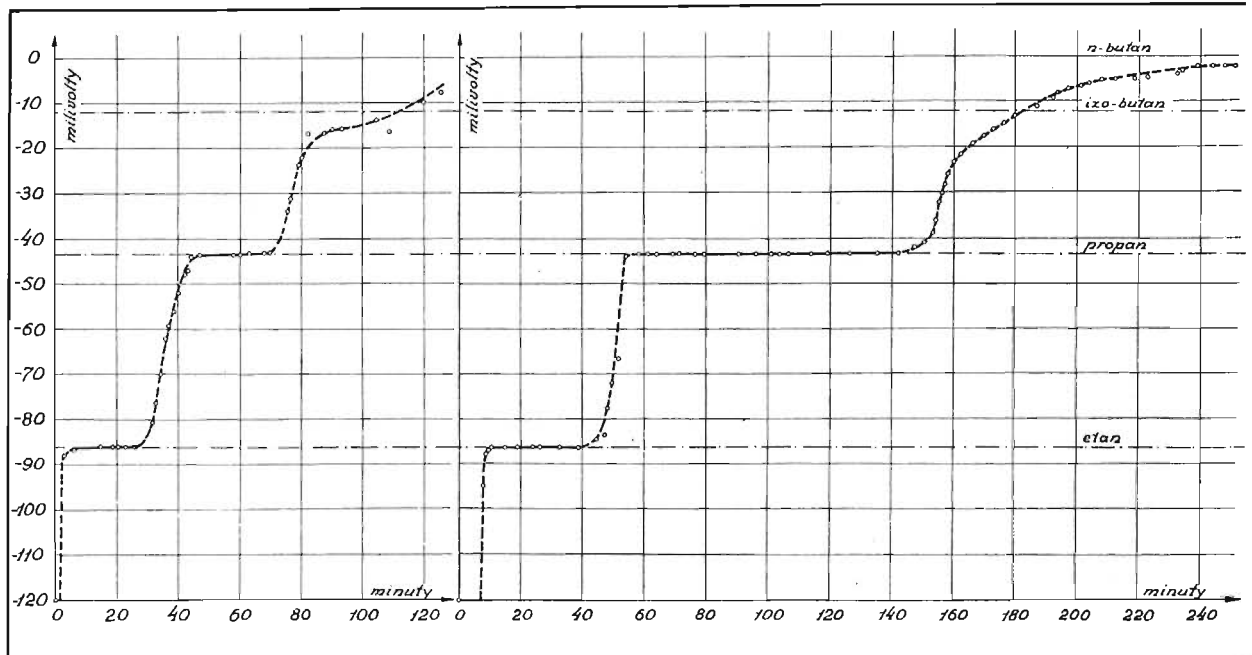
szego składnika mieszaniny. Dopiero stosowanie cienkich warstwek gazów, na przykład powietrza o grubości dostosowanej do szybkości odparowywania cieczy, do grubości ścianki szkła w górnej części kolumny, do jego współczynnika przewodnictwa i t. p. umożliwi racjonalne, ostre odbieranie frakcji. Tę swobodę dowolnej intensywności chłodzenia można uzyskać praktycznie na przykład w ten sposób, że górną część kolumny przekształciłoby się w stożek, a na-



Rycina 5.

czynnie ziębiące przesuwane ku górze dałoby możliwość dowolnej zmiany grubości warstewki powietrza. Uwidocznia to schematycznie rycina 3.

W naszym przypadku podeszliśmy do rozwiązania tego problemu w prostszy sposób. Na górną część kolumny ziębionej wkładamy szereg teleskopowo na siebie wchodzących rur szklanych, z jednej strony zatopionych, spełniających rolę „buforów termicznych”. Z doświadczeń naszych wynikało, że przy zdobyciu pewnej wprawy i doborze średnic tych buforów można uzyskać ostre odebranie poszczególnych frakcji, odpowiadających indy-



Rycina 6.

widom chemicznym. Każdy z buforów jest odpowiednio u góry obciążony. Z próbą oryginalnego, eksperymentalnego pokonania trudności racjonalnego dozowania frygoryj w głowicy aparatury analitycznej, analogicznej do metody Podbielniaka i naszej spotykamy się w pracy W. E. Mac Gillvray'a⁵⁾, który górną część kolumny chłodzonej ciekłym powietrzem otacza naczyniem o podwójnych ścianach, wypełnionem wodorem pod różnymi ciśnieniami, co daje się wykonać przez połączenie takiego buforu termicznego z pompą rozrzedzającą i śledzenie stopienia rozrzedzenia przy pomocy manometru rtęciowego. Wybór wodoru, jako gazu buforowego pozostaje w związku z dobrym przewodnictwem cieplnym wodoru. Ze względu jednak na dużą komplikację aparatury przy metodzie Mac Gillvray'a próbowaliśmy w rozlicznych modyfikacjach aparatury preparatywnej uwzględnić szereg innych sposobów racjonalnego ziębienia głowicy. I tak próbowaliśmy zmieniać intensywność chłodzenia przez utrzymywanie skroplonego powietrza w naczyniu chłodzącym na różnych eksperymentalnie wyposażonych wysokościach. Rozwiązanie tego problemu nie jest zbyt łatwe. Stosowaliśmy wkraplanie ciekłego powietrza, utrzymując w zbiorniku dewarowskim D_8 zmienne, ale dające się regulować nadciśnienia przez zanurzenie rurki L_2 w cylindrze kalibrowanym c , posiadającym u dołu kran odpustowy k (rycina 1). Dokładność pracy przy użyciu tego sposobu nie zadowoliła nas.

Lepsze praktycznie wyniki dała już metoda perjodycznego dopuszczania ciekłego po-

wietrza. Użycie pływaka przy powyższym sposobie, zanurzonego bezpośrednio w naczyniu ziębiącym n było z różnych względów niewygodne. Lepsze rezultaty uchwycenia wysokości poziomu ciekłego powietrza w naczyniu n daje umieszczenie dodatkowej termopary l_3 , której miejsce zlutowania daje się przesunąć (rycina. 1). O ile konieczne jest pozostać przy metodzie pływakowej, lepiej jest użyć naczynia bliźniaczego, widocznego na rycinie. 3, w którym pływak znajduje się w przylutowanym obok naczyniu o mniejszej średnicy. Wskazówka przedłużenia pływaka, poruszająca się wzdłuż podziałki s umożliwia śledzenie poziomu skroplonego powietrza również we właściwym naczyniu ziębiącym l .

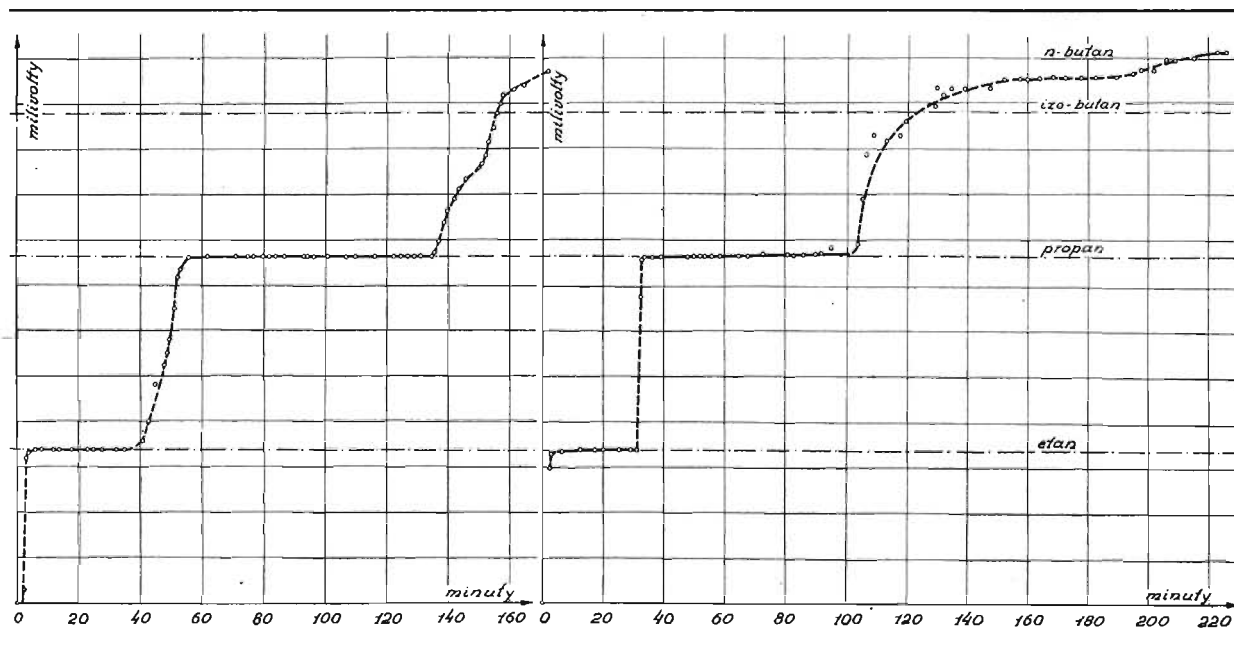
Dla mieszanin zaś zawierających bardzo nisko wrzące węglowodory stosować można bezpośrednio ziębienie ciekłym powietrzem w głowicy z przelewem, jak na rycinie 3.

W pewnych warunkach jednak dla mieszanin o niezbyt niskich temperaturach wrzenia można stosować ziębienie zimnym powietrzem w chłodnicy o podwójnych ścianach, sporządzonym w odrębnej chłodnicy chłodzonej ciekłym powietrzem, znajdującej się na zewnątrz. Regulowanie ziębienia odbywałoby się przez zmianę szybkości przepływu ziębionego powietrza⁶⁾. Oczywiście przy dalszym rozwijających się modyfikacjach mogłaby być zastosowana kombinacja kilku wyżej wspomnianych sposobów.

Dużym usprawnieniem aparatury było zastosowanie racjonalnego odbierania produktów dystalacji. Po kilku modyfikacjach odbieranie frakcji przyjęło niżej opisane for-

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Wedle propozycji dr. Lecha Suchowiaka.



Rycina 7.

my. Chcąc zapobiec ewentualnym stratom najlotniejszych składników podczas dystylacji, nadaliśmy naszej chłodnicy formę, którą przedstawia schemat na rycinie 4. Dystylaty odchodziły do odbieralników przez wewnętrzną rurkę chłodnicy 1 i skapywały do odbieralników o najwygodniejszym kształcie i pojemności. Odbieralniki te były połączone szczelnie z chłodnicą C, chłodzoną ciekłym powietrzem przy pomocy uszczelki korkowej k, ujętej w metalowy pierścień. Odbieralnik komunikował z atmosferą wąską przestrzenią pomiędzy ściankami rurki dopływającej 1, a płaszczem dodatkowym 2. Dla upewnienia się, że nic z produktów skroplonych nie uchodzi, można było przy pomocy odgałęzienia 3 zamknąć odbieralnik wraz z chłodnicą cienkim balonikiem gumowym, stosowanym w analizie gazowej, jak w aparacie Orsała. Nadymanie się balonika zwracało uwagę na niedostateczne chłodzenie.

Zmiana odbieralnika, czy to skutkiem tego iż pojemność użytego odbieralnika była za mała, czy z potrzeby zmiany środka chłodzącego, na przykład przy przejściu ze skroplonego powietrza do mieszanki CO_2 z eterem, czy też z powodu przechodzenia następnej frakcji, była ułatwiona przez zastosowanie trójdrożnych zasów uwidoczniomych schematycznie na rycinie 5.

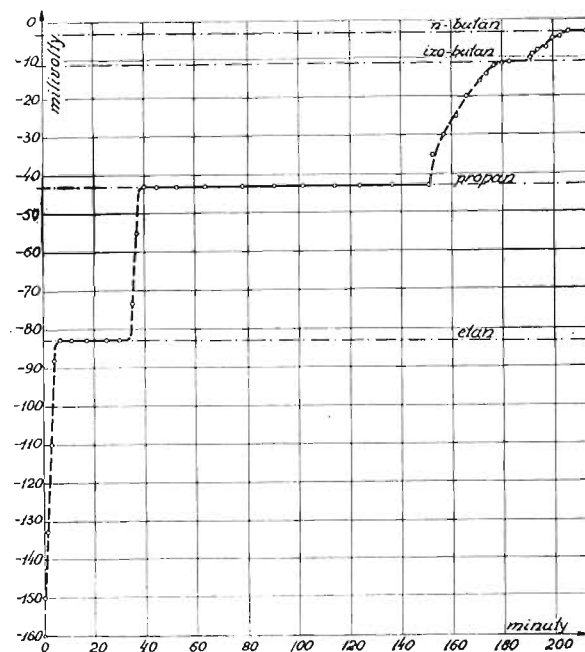
Zasuwy te spełniały rolę trójdrożnych kurków. Użycie zwykłych kranów było niemożliwe z powodu zbyt dużego wyziębienia tej części aparatury, które powodowało zacinać się kranów i zastyganie wszelkich smarów. Zasuwy posiadały dokładne szlify, działające na sucho, przesuwanie ich odbywało się w szczelnych otworach korkowych, znajdujących się już w częściach cieplejszych aparatury.

Omówienie wyników.

Już w toku modyfikacji aparatury i po przeprowadzeniu jej do ostatecznej formy opisanej powyżej, otrzymaliśmy obfity materiał eksperymentalny, powstały przy śledzeniu w wygodny sposób przez ilustrowanie zdobytych dat w formie graficznych wykresów. Ponieważ chodziło nam narazie nie o stronę ilościową, ale o stwierdzenie możliwości izolowania czystych frakcji, odpowiadających niektórym indywidualom skroplonego gazu ziemnego, śledziliśmy proces dystylacji, używając parametrów milivolt-minuty, co najszybciej prowadziło do celu.

Pierwszy cykl wykresów przy użyciu naszej aparatury, bez użycia płaszcza próżniowego przedstawiał krzywe posiadające charakterystyczne przegięcia, powtarzające się około tych samych wskazań milivoltomierza,

a tem samym tych samych temperatur wrzenia. Przy udoskonaleniu izolacji i po zastosowaniu płaszcza próżniowego dewarowskiego, otaczającego kolumnę, niektóre przegięcia



Rycina 8.

poprzednio faliste przechodziły w odcinki prawie równoległe do osi czasu. Ponieważ te odcinki, pomimo zmieniających warunków doświadczenia i używania do dystylacji mieszanin o różnym składzie powtarzały się wielokrotnie, upewniło to nas, że aparatura działała już tak sprawnie, iż w pewnych momentach można było uzyskać frakcje zupełnie ostre, wskazujące na obecność spodziewanych indywidualów. Wyjątkowo wyraźnie ujawniały się frakcje przy milivoltach odpowiadających propanowi, pozatem etanowi i normalnemu butanowi. Zaniedbując szereg początkowych krzywych dystylacji przyłączamy poniżej wykresy (ryciny 6 i 7), z których widoczna jest stałość tych temperatur. Również dla przykładu podajemy wykres na rycinie 8, odpowiadający dystylacji Nr. 23, której dokładny przebieg faktyczny przedstawiony jest poniżej.

Do dystylacji wzięto gazol z firmy „Gazolina” S. A. o ciśnieniu ca 8 atm w temperaturze pokojowej. Przez wyziębienie wstępne ciekłym powietrzem wprowadzono do kolby dystylacyjnej ok. 1000 cm^3 cieczy. Początkowy stan milivoltomierza w głowicy 150 MV. Ilekroć krzywe wykazywały przegięcia nieprawidłowe, udawało nam się zawsze stwierdzić przyczynę polegającą na jakichś anomalnych warunkach prowadzenia dystylacji, jak

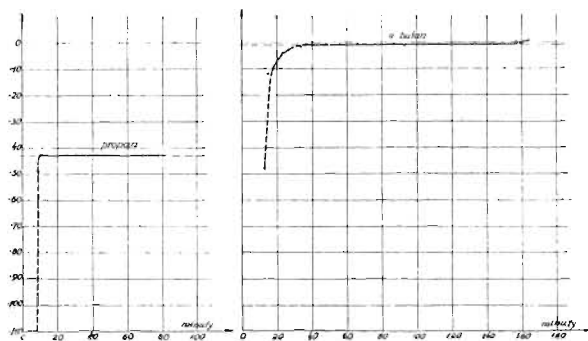
Przebieg dystalacji Nr. 23.

min	MV	min	MV	min	MV
0	150*	1 ^h 4	43	54	14
1	133	11	43	57	12
3	110	25	43	3 ^h 0	11
4	86	28	43	3	11
7	83**	30	43	8	10
11	83	42	43	12	9
17	83	57	43	14	8
21	83	2 ^h 4	43	18	7
30	83	31	43	20	5
35	73***	33	35*****	22	4
37	55	37	30	27	3
40	43****	42	25	33	3
45	43	46	20		
53	43	51	16		

- *) początek grzania, prąd 0,7 amp.
- ***) pierwsze krople w odbieralniku.
- ****) ca. 22 cm³ w odbieral. chłodz. ciekł. pow.
- *****) ca. 3 cm³
- *****) ca. 550 cm³

naprzykład na nie należytem dozowaniu środka ziębiącego, na nie należytem funkcjonowaniu termopary, na nie należytem szczelności niektórych elementów aparatury i t. p.

Ze utrzymywanie się milivoltów na stałym poziomie było wynikiem charakterystycznej temperatury wrzenia indywidualów, to potwierdziły doświadczenia z powtórna dystalacją czystych frakcyj. Wykres na rycinie 9 przedstawia nam obraz redystalacji frakcji najobfitszej propanowej i butanu normalnego.



Rycina 9.

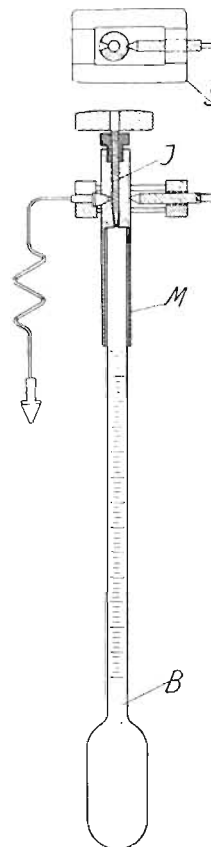
Jakkolwiek już z powyższego wynikało, że wyizolowaliśmy ponad wszelką wątpliwość z gazolu takie indywidualu jak etan, propan, izo-butan i normalny butan, to jednak wobec tego że stało się to poraz pierwszy z naszych gazów ziemnych, uważaliśmy za stosowne poddać niektóre z nich bardziej szczegółowym badaniom, określając dokładniej szereg ich stałych fizycznych, przynajmniej z dokładnością techniczną, korzystając dla porównania z preparatów pochodzenia amerykańskiego z firmy The Ohio Chemical et Manufacturing Co. Cleveland, Ohio.

Porównania tego dokonaliśmy dla trzech indywidualów, to jest dla propanu, izo-butanu i butanu normalnego z pominięciem metanu i etanu, których preparatów amerykańskich nie mieliśmy do dyspozycji.

Przy oznaczeniach porównawczych użyliśmy preparatów z firmy wyżej wymienionej po jednokrotnej dystalacji w naszej aparaturze. Nasze preparaty były podwójnie lub potrójnie dystalowane.

Określenie temperatury wrzenia.

Celem porównania temperatur wrzenia z dokładnością techniczną indywidualów przez nas otrzymanych z preparatami pochodzenia amerykańskiego, użyliśmy metody zbliżonej do metodystosowanej przez Ramsaya i Young'a⁷⁾, zraszając, przy pomocy metalowej rurki, termometr, cechowany przez Physikalisch - Technische Reichanstalt w Charlottenburgu, skroplonym preparatem w probówce połączonej z chłodnicą opisaną powyżej. Ta część termometru, która zawierała wystającą nitkę cieczy termometrycznej wraz z kulką termometryczną owiniętą była muślinowym bandażem.



Rycina 12.

Pochodzenie	Ciśn. barom.	Granice wrzenia
propan		
boryslawski . . .	757,4	od - 43,1 ⁰ do - 41,2 ⁰
amerykański . . .	757,4	od - 43,0 ⁰ do - 41,0 ⁰
izo-butan		
boryslawski . . .	766,0	od - 10,5 ⁰ do - 9,5 ⁰
amerykański . . .	766,0	od - 10,2 ⁰ do - 9,5 ⁰
n-butan		
boryslawski . . .	766,7	od - 1,0 ⁰ do - 0,2 ⁰
amerykański . . .	766,7	od - 1,0 ⁰ do - 0,2 ⁰

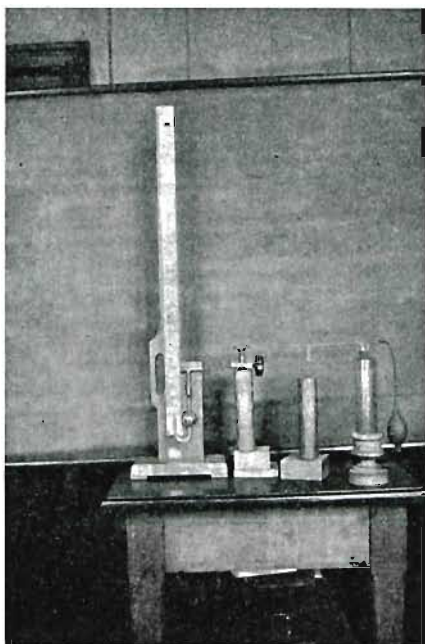
Określenie ciężarów właściwych węglowodorów w stanie ciekłym w temperaturze 18⁰.

Oznaczeń dokonano w piknometrach ciśnieniowych konstrukcji jednego z nas⁸⁾.

Piknometr uwidoczony jest na rycinie 10. Składa on się z banki szklanej o pojemności ok. 15 cm³ ze szkła grubościennego.

⁷⁾ Z. physik. Chem. 1, 237, (1887).
⁸⁾ Przemysł Chem. 6, 344, (1922).

nego, sibirowego, zaopatrzonej w szyjkę o średnicy 8 mm, z naciętą podziałką na stosunkowo dużej długości 190 mm (co jest wygodne przy oznaczeniach w różnych temperaturach). Przedłużenie szyjki ujęte było na długości 50 mm w oprawkę mosiężną, zaopatrzoną w precyzyjny wentylek z zamknięciem iglicowym (I) ze stali nierdzewnej. Doprowadzenie substancji badanej odbywało się kapilarą metalową z uszczelnieniem stożkowym, dociskaniem sprzęgłem systemu amerykańskiego.

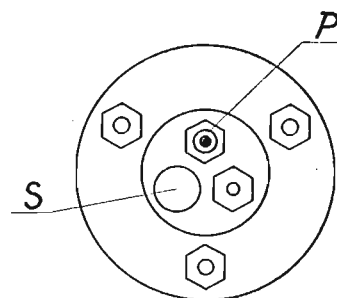
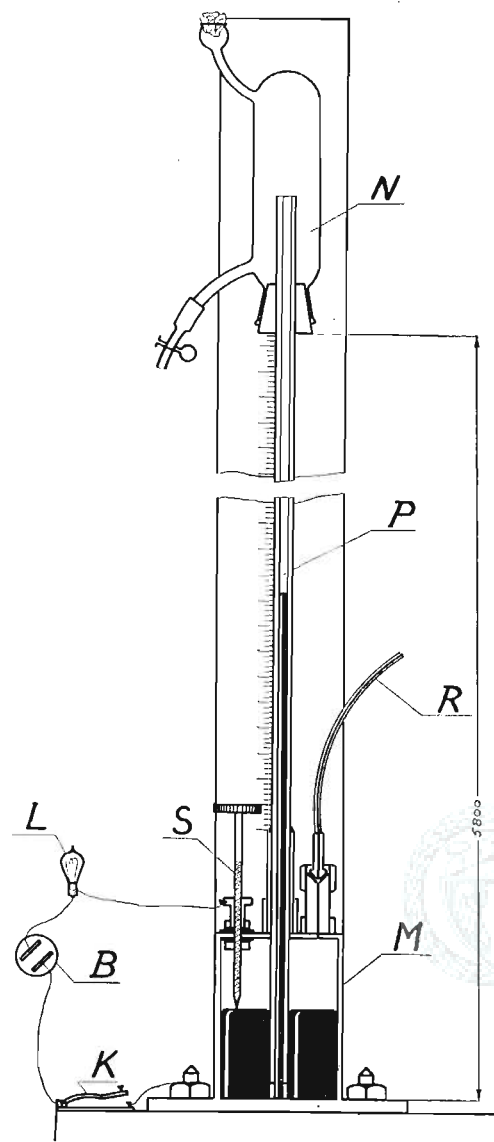


Rycina 11.

Piknometr ciśnieniowy ważono na wadze analitycznej.

Propan boryslaw. oddystylowany z gazolu	Propan boryslaw. podwójnie dystylowany	Propan ameryk. (Ohio) przedystylowany na naszym aparacie
$d \frac{19^0}{18^0} =$	$d \frac{19^0}{18^0} =$	$d \frac{19^0}{18^0} =$
0,50 ₃	0,50 ₃	0,50 ₃
0,50 ₂	0,50 ₃	0,50 ₂
0,50 ₁	0,50 ₃	0,50 ₄
średnio 0,50 ₂	0,50 ₃	0,50 ₃

Izo-butan borysl. oddystylowany z gazolu	Izo-butan borysl. potrójnie oddystylowany	Izo-butan ameryk. przedystylowany na naszym aparacie
$d \frac{19^0}{18^0} =$	$d \frac{19^0}{18^0} =$	$d \frac{19^0}{18^0} =$
0,55 ₄	0,55 ₇	0,56 ₁
0,55 ₁	0,55 ₉	0,56 ₀
0,55 ₀	0,56 ₀	0,56 ₀
średnio 0,55 ₂	0,55 ₈	0,56 ₀



Rycina 12.

n-butan borysl. oddystylowany z gazolu	n-butan borysl. powtórnie oddystylowany	n-butan ameryk. przedystylowany na naszym aparacie
$d \frac{19^0}{18^0} =$	$d \frac{19^0}{18^0} =$	$d \frac{19^0}{18^0} =$
0,57 ₉	0,57 ₉	0,58 ₁
0,58 ₀	0,57 ₉	0,57 ₉
0,57 ₉	0,58 ₀	0,58 ₁
średnio 0,57 ₉	0,57 ₉	0,58 ₀

Określenie prężności węglowodorów.

Do szybkich, mniej dokładnych określeń prężności węglowodorów używaliśmy zwykłych manometrów metalowych z pierścieniem Bourdon'a.

Do dokładniejszych oznaczeń używaliśmy manometru zamkniętego przedstawionego na rycinie 11. Do najdokładniejszych używano manometru rtęciowego, otwartego specjalnej konstrukcji, wysokiego na 5800 mm, umieszczonego na listwie drewnianej, przytwierdzonej do ściany jak na rycinie 12. Rtęć manometryczna znajduje się w stalowym naczyniu M, przez którego górną pokrywę przechodzi przykitowana cementem De Khotin-sky'ego szklana, jednolita kapilara P, wysokości 5800 mm, o średnicy wewnętrznej 2,5 mm, biegnąca obok podziałki w milimetrach i atmosferach. Dla zabezpieczenia przed wyrzuceniem rtęci, w razie gdyby ciśnienie badane było większe, aniżeli 7 atm, szczyt kapilary ujęty jest w bezpiecznik N, chwytający ewentualnie przelaną rtęć. Dociskanie gazu badanego odbywa się kapilarą metalową R. Poprawkę wynikającą z obniżenia się menisku rtęci w rezerwuarku stalowym w miarę wciskania zapasowej rtęci do kapilary, wprowadzić można empirycznie, korzystając ze specjalnego kontaktu S z czujnikiem elektrycznym. Prąd z baterji kieszonkowej B po zamknięciu klucza K zaświeci lampkę L wówczas, gdy po docięnięciu śruby S jej koniec dotknie menisku rtęci.

Przy pomiarach bombki zawierające węglowodory umieszczone były w termostacie lodowym.

Pochodzenie	temperatura termostatu	prężność w mm Hg
propan		
borysławski	0°	3805
amerykański	0°	3799
izo-butan		
borysławski	0°	1342,3
amerykański	0°	1357,5
n-butan		
borysławski	0°	792,4
amerykański	0°	797,4

Dla zachowania tych samych warunków umieszczono jednocześnie dwie bombki, z któ-

rych jedna zawierała preparat borysławski, a druga amerykański. Obie bombki połączone były kapilarami metalowymi przy pomocy trójnika, który komunikował z manometrem. Przez otwarcie odpowiedniego wentylka można było wielokrotnie powtarzać w tych samych warunkach określenie prężności obu preparatów.

Streszczenie.

1. Skonstruowano aparaturę do precyzyjnego, preparatywnego frakcjonowania mieszanin, którą wypróbowano na przykładzie mieszanin szeregu węglowodorów znajdujących się w t. zw. gazolu.
2. Przeprowadzono systematyczną krytykę zasadniczych części aparatury dystrylacyjnej i przeprowadzono szereg modyfikacji deflegmatora, głowicy naczynia dystrylacyjnego, ogrzewania i odbierania frakcji.
3. Wyzolowano etan, propan, izo-butan i normalny butan i porównano z dokładnością techniczną dla trzech ostatnich temperatury wrzenia, ciężar właściwy i prężność z preparatami pochodzenia amerykańskiego.

Część aparatury potrzebnej do wykonania powyższej pracy zakupiono z zasiłku Funduszu Kultury Narodowej.

SUMMARY.

Fractionation of the low boiling-point mixtures of hydrocarbons of liquefied natural gas.

1. An apparatus serving for the complete fractionation of mixtures has been constructed, and its action tested in the case of the mixture of homologous hydrocarbons present in so-called „Gazol”.

2. A critical study has been made of the fundamental parts of the distillation apparatus, and a number of modifications have been introduced in the construction of the condenser, and the head of the distilling vessel, and in the technique of heating and of receiving the various fractions.

3. Ethane, propane, n-butane, and iso-butane have been isolated and the boiling-point, density and vapour pressure of the three last-named hydrocarbons have been determined with a technical degree of accuracy, and compared with the values obtained for products of American origin.