

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 3.

LWÓW, MARZEC 1928.

ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

K. SMOLEŃSKI i W. BĄDZYŃSKI.

UPLYNNIANIE ASFALTU NAFTOWEGO METODĄ BERGIUSA.

W pracy niniejszej podajemy wyniki doświadczeń, wykonanych przez nas w celu przekonania się, czy metoda Bergiusa upłynniania paliwa stałego — przez uwodornianie wodorem pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze — może mieć praktyczne znaczenie w zastosowaniu do t. zw. „asfaltu” naftowego, czyli ciężkiej pozostałości od destylacji wysokopróżniowej „gudronu” naftowego¹⁾. Asfalt naftowy otrzymuje się w niektórych naszych rafinerjach przy przerobie małopolskich rop parafinowych w dość znacznej ilości (7—10% na przerobioną ropę) i jest tanim produktem odpadkowym. Możliwość otrzymania z niego lekkiego paliwa ciekłego (benzyny i nafty) miałyby szanse powodzenia przemysłowego.

1. Asfalt naftowy, użyty do doświadczeń

otrzymaliśmy przed paru laty z państwowych Zakładów Naftowych („Polmin”) w Drohobyczu. Pochodzi on z przerobu borysławskiej ropy parafinowej. Wyniki wykonanej przez nas analizy tego asfaltu podaje tablica I.

¹⁾ Gudronem nazywamy pozostałość po wydestylowaniu z ropy naftowej: benzyny, nafty, oleju gazowego oraz lekkich i średnich olejów smarnych respect. oleju parafinowego. Gudron poddany destylacji z parą wodną pod próżnią daje ciężkie smary i asfalt, jako pozostałość.

TABLICA I.
Analiza asfaltu.

Zawartość <i>C</i>	83,58 ⁰ / ₀
„ <i>H</i>	9,25 ⁰ / ₀
„ <i>S</i>	0,78 ⁰ / ₀
„ <i>N</i>	0,24 ⁰ / ₀
„ Popiołu	1,39 ⁰ / ₀
„ <i>O</i> (z różnicy)	4,76 ⁰ / ₀

Siarękę oznaczono metodą Eschki i Rothe'go, azot metodą Kjeldahl'a. Asfalt posiadał ciężar właściwy 1,031, punkt mięknienia podług Kraemer'a i Sarnow'a — 51°, zawierał 4,79⁰/₀ substancji nierozpuszczalnej w benzenie („wolnego węgla“). Zawartość wodoru należy uznać za dość znaczną w porównaniu n. p. z zawartością wodoru w węglu kamiennym lub w paku ze smoły węglowej. Stosunek *C* do *H* zbliżony jest do stosunku jaki mamy w węglowodorach benzenowych. Ażeby 100 g takiego asfaltu przeistoczyć całkowicie w paliwo ciekłe o składzie zbliżonym do składu benzyny i nafty (*C* — ok. 84⁰/₀, *H* — ok. 14⁰/₀) należałoby dodać do jego składu ok. 5 g wodoru.

2. Sposób wykonania doświadczeń.

Podstawy metody Bergiusa uważamy za znane czytelnikom i powstrzymujemy się tu od ich podawania¹⁾. Do rozporządzenia swego mieliśmy: 1) autoklaw („bombę“) na wysokie ciśnienia (do 450 atm) i temperatury (do 400°), wykonany dla nas przez firmę Andreas Hofer, Mülheim-Ruhr, według modelu stosowanego przez prof. Fischera w Instytucie Węglowym w Mülheim, wraz z piecykiem i urządzeniem do nadawania „bombie“ ruchu obrotowego; 2) Kompresor trzy-stopniowy do sprężenia gazu (wodoru) do wysokiego ciśnienia (150 atm) wraz z motorem elektrycznym i przekładnią wykonany przez tę samą wskazaną już firmę. Pojemność bomby wynosiła 1700 cm³, sprawność sprężarki przy 200 skokach/min — 1000 l/godź. gazu pod ciśnieniem 1 atm. Do bomby, której całkowitą szczelność dla gazu pod ciśnieniem do 300 atm uprzednio starannie sprawdzono, wprowadzano w każdym doświadczeniu 250 g asfaltu, poczem po starannem dośrubowaniu zamknięcia tłoczono wodór (ewentualnie inne gazy) wprost z bomby gazowej lub przez sprężarkę aż do potrzebnego ciśnienia (bomba doświadczalna zaopatrzona jest w manometr). Stosowano najczęściej ciśnienie

¹⁾ Opisane są one w patentach D. R. P.: 304348 Kl. 23 b., 301231 Kl. 12 o., 303901 Kl. 12 o., 394497 Kl. 12 i., 303332 Kl. 12 o., 307671 Kl. 12 o., 303893 301683, w patentach A. P. 139166, Can. P. 227918 i t. d.; w publikacjach, ogłoszonych w czasopismach, n. p. w „Petroleum“ Nr. 25, r. 1925, p. t.: „Die Verflüssigung der Kohle“, lub w „Chimie et Industrie“, R. 1924. S.r. 1067 p. t.: „Le procédé Bergius“.

100 atm na zimno. Umieściwszy bombę w piecyku i wprowadziwszy ją w ruch obrotowy, ogrzewano jej zawartość do potrzebnej temperatury (termometr w bombie), która we wszystkich prawie doświadczeniach wynosiła 400° C. Prowadzono ogrzewanie przez czas dłuższy — w większości doświadczeń 12 godzin, notując zmiany ciśnienia. Po ukończeniu doświadczenia i ochłodzeniu bomby wypuszczano powoli gaz przez aparaturę, składającą się: 1) ze skrubera, zraszanego olejem wrzecionowym, w celu ewentualnego wymycia z gazu lekkiej benzyny, 2) z rury, napełnionej stałym NaOH w celu zatrzymania H_2S , 3) z „wieży“ z węglem aktywowanym, w celu zatrzymania najlżejszej benzyny, 4) z zegara gazowego i 5) zbiornika na gaz. Oznaczano przyrost wagi oleju chłonnego i węgla aktywowanego, notowano według zegara objętość gazu, oznaczano jego ciężar właściwy i analizowano go metodą Bunte'go. Po odśrubowaniu pokrywy bomby wylewano z niej wytworzone ciekłe węglowodory, które zaraz ważono; część ciekłych węglowodorów, która pozostawała w bombie razem z pozostałością stałą od uwodornienia, wymywano gorącym benzenem, benzen odpędzano i pozostałość ekstraktu ważono. Nieuwodornioną pozostałość wyskrobywano z bomby i ważono. Obliczano (w sposób zwykły) ilość wagową gazu, wprowadzonego do bomby przed doświadczeniem, i ilość, wyprowadzoną z niej. Układano bilans doświadczenia, którego przykład dla jednego z doświadczeń podajemy:

Wprowadzono		Otrzymano	
Asfaltu	250,0 g	Ciekłych węglowodorów	112,0 g
Wodoru	12,9 „	Gazu	39,0 „
	262,9 g	Wyciągu benzenowego .	8,0 „
		„Koksu“ (pozostałości	
		stałej	84,0 „
		Przyrost ciężaru węgla	
		aktywowanego . . .	13,5 „
			256,5 g

Straty 6,4 g (2,6%)

Olej wrzecionowy nie zmienił swego ciężaru.

Otrzymane ciekłe węglowodory rozdestylowano, dzieląc na frakcje: a) do 150° (benzyna), b) 150°—300° (nafta) i c) pozostałość wrząca powyżej 300° C. Dla destylatów (ewentualnie i dla pierwotnej cieczy) oznaczono ciężar wł. i współczynnik refrakcji $n_{D_i}^{20}$. Oznaczono zawartość C i H w destylatach (ewent. i w pierwotnej cieczy). Oznaczono zawartość C i H w „koksie“.

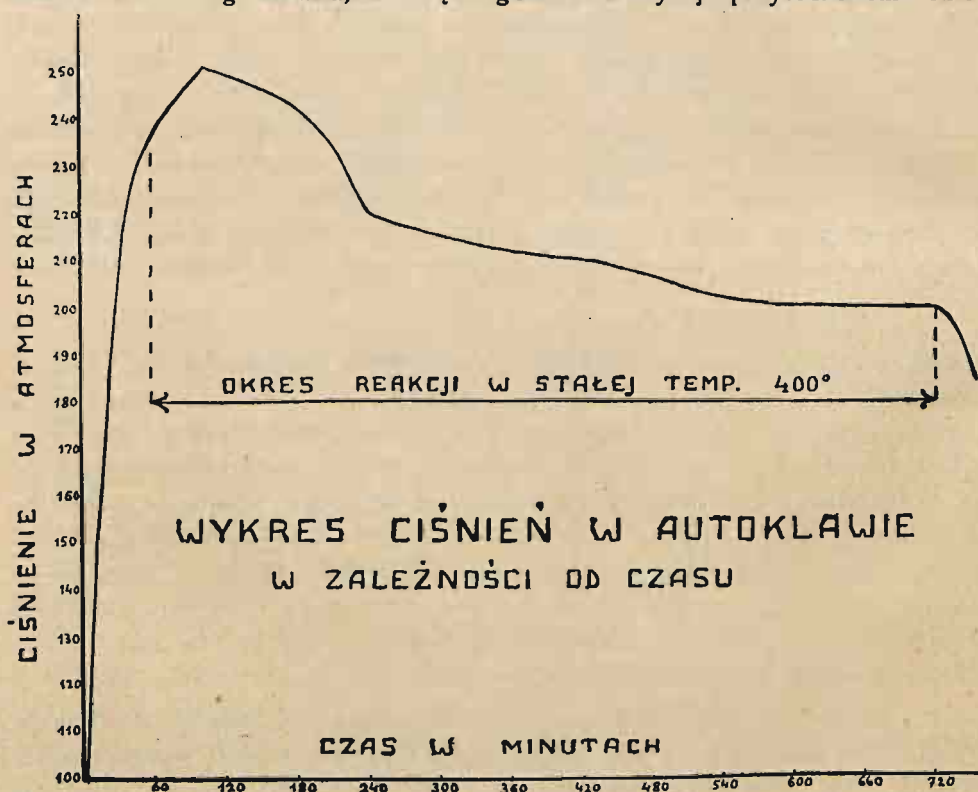
3. Upłynnianie asfaltu wodorem.

Stosowaliśmy wodór techniczny, używany do napełniania balonów, otrzymany przez nas w bombach stalowych z wytwórni Centralnych Zakładów

Balonowych M. S. Wojsk. w Jabłonie. Wodór ten według naszej analizy jest 97,5⁰/₁₀-owy.

Wykonano trzy doświadczenia (I., II. i III.), różniące się od siebie: stosunkiem ilościowym wodoru do asfaltu i początkowym ciśnieniem wodoru; prócz tego w jednym z doświadczeń (III.) wodór dodawano w dwóch porcjach. Inne warunki: temperatura (400° C) i czas ogrzewania (12 godz.) były jednakowe, prócz doświadczenia III, w którym ogrzewano 15 godzin: 4 godz. po dodaniu pierwszej porcji wodoru i 11 godz. po dodaniu drugiej porcji wodoru.

W I. doświadczeniu użyto 250 g asfaltu i dodano wodoru do ciśnienia (w temperaturze pokojowej) 100 atm; odpowiada to 5,16 g wodoru na 100 g. asfaltu, a więc zgodnie z wyżej przytoczonym obli-



Wykres I.

czeniu — teoretycznej ilości wodoru, potrzebnej do całkowitego uwodornienia asfaltu. W II. doświadczeniu użyto 150 g asfaltu i wodoru do ciśn. 77 atm, co odpowiada 7,05 g wodoru na 100 g asfaltu. W III. doświadczeniu na 250 g. asfaltu użyto w pierwszej porcji wodoru do ciśnienia 77 atm, poczem po ogrzewaniu przez 4 godz. w 400°, kiedy

ciśnienie w pokojowej temperaturze spadło do 60 *atm*, dodano znów wodoru do 72 *atm* i ogrzewano jeszcze przez 11 godzin. Użyto razem wodoru 4,32 g. na 100 g asfaltu.

Przy ogrzewaniu „bomby“ ciśnienie w każdym z doświadczeń początkowo wzrastało wskutek podwyższenia temperatury, póki nie osiągnięto przepisanej temperatury 400°, poczem ciśnienie, w stałej temperaturze 400° C, stopniowo spadało, początkowo nieco szybciej, potem coraz wolniej.

Tablica II. oraz wykres ilustrują nam dla doświadczenia I. spadek ciśnienia w czasie ogrzewania.

TABLICA II.

Czas w min	Temperatura w °C	Ciśnienie w atm	Czas w min	Temperatura w °C	Ciśnienie w atm
0'	20°	100	300'	400°	215
60'	400°	238	360'	400°	212
105'	400°	251	420'	400°	210
180'	400°	243	540'	400°	203
240'	400°	220	720'	400°	200

Ciśnienia początkowe wynosiły:

		w 20°		w 400°
W doświadczeniu	I.	— 100 atm		250 atm
„	„	II. — 77 „		192 „
„	„	III. — 72 „	z 1 i 2 a) 182 „	z 1-szą porcją wodoru
		porcją wodoru	b) 215 „	z 2-gą „

Ciśnienia końcowe wynosiły:

		w 400°		w 20°
po	I. doświadczeniu	— 200 atm		60 atm
„	II.	— 162 „		50 „
„	III.	— 186 „		56 „

a) Produkty gazowe.

Ilości użytego wodoru i otrzymanych gazowych produktów reakcji, wypuszczonych z autoklawu po ukończeniu doświadczenia, wynosiły na 100 g asfaltu:

Nr. doświad.	Objętość w l. wodoru początkowo	Objętość gazów otrzymanych	Ciężar właściwy gazów otrzym.
I.	57,6 l.	33,2 l.	0,363
II.	78,6 l.	46,3 l.	0,237
III.	48,4 l.	26,1 l.	0,351

Analizy otrzymanych gazów podaje tablica III.

TABLICA III.

	Doświadczenie I.	Doświadczenie II.	Doświadczenie III.
H_2	42,2%	68,8%	48,5%
CH_4	46,9%	21,4%	41,7%
N_2	9,5%	7,8%	8,2%
O_2	1,4%	1,9%	1,4%
C_nH_{2n}	—	0,1%	0,2%

Mając ilość otrzymanych gazów (w l) na 100 g asfaltu oraz ich skład, możemy obliczyć: przede wszystkim, jaka ilość wodoru weszła w skład ciekłych i stałych produktów uwodornienia. W tym celu od ogólnej ilości wodoru, użytego do uwodornienia, odjąć trzeba wodór zawarty w gazie, pozostającym po uwodornieniu: a) w postaci H_2 i b) w postaci CH_4 . Odpowiednie obliczenia dają następujący obraz:

TABLICA IV.

Na 100 cz. wag. asfaltu		I.	II.	III.
Użyto części wag. wodoru		5,16	7,05	4,32
Zawartość wodoru w gazowych produktach	w postaci wodoru	1,25	2,84	1,13
	w postaci metanu	2,78	1,77	1,94
Wodoru	razem	4,03	4,61	3,07
Weszło H_2 w skład ciekłych i stałych produktów		1,13	2,44	1,25
Weszło H_2 w skład ciekłych i stałych produktów w procentach użytej ilości wodoru		21,9%	34,6%	28,9%

Teoretycznie, jak to wyżej wskazaliśmy, wejść powinno wodoru ok. 5 g na 100 g asfaltu. Jeżeli przy uwodornieniu asfaltu tworzenie się CH_4 zachodzi według wzoru: $R \cdot CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + RH$, to na reakcję tę zużywa się: na 1 objętość powstającego metanu — 1 objętość wodoru, a więc połowa wodoru zawartego w metanie zostaje pobrana z zewnątrz. Przy tem założeniu znajdziemy, że z ogólnej ilości użytego do uwodornienia wodoru weszło w reakcję (na 100 cz. wag. asfaltu):

W doświadczeniu I.	1,13 + 1,39 = 2,52 g
" " II.	2,44 + 0,88 = 3,32 "
" " III.	1,25 + 0,92 = 2,17 "

lub też licząc w % użytego wodoru, zużyło się go do reakcji upłynnienia:

w doświadczeniu I.	21,9 + 26,9 = 48,8%
" " II.	34,6 + 12,5 = 47,1%
" " III.	28,9 + 21,3 = 50,2%.

Gdyby zaś metan powstawał bezpośrednio z asfaltu przez rozkład pirogenetyczny, bez udziału wodoru, to ilość wodoru, który wszedł w reakcję przy upłynnieniu, wyniosłaby:

w doświadczeniu I.	— 3,91 g	czyli 75,8%
" " II.	— 4,21 "	" 60,0%
" " III.	— 3,19 "	" 73,9%

Reakcja tworzenia się CH_4 przy upłynnieniu zdaje się być niepożądaną, gdyż 1) zużywa wodór na wytworzenie gazowego CH_4 , zamiast na wytworzenie węglowodorów ciekłych, będących celem upłynnienia, 2) przeprowadza część paliwa stałego w paliwo gazowe, zamiast w paliwo ciekłe. Jeżeli obliczymy dla naszych doświadczeń, jaka część asfaltu przeszła w CH_4 , to znajdziemy: w doświadczeniu I. — 11,1%

" " II.	— 7,1%
" " III.	— 7,8%

Mała liczba wykonanych doświadczeń oraz ich niesystematyczność (traktowaliśmy te doświadczenia, jako wstępne, wyjaśniające kierunek badań) nie pozwalają sądzić dostatecznie o tem, jakie warunki sprzyjają, a jakie przeszkadzają tworzeniu się metanu.

Absolutna ilość wodoru, który wszedł w reakcję, jest największą, zgodnie z teorią, w doświadczeniu (II.), w którym ilość użytego wodoru była największa, w tem też doświadczeniu najwyższe było parcjalne ciśnienie wodoru w końcu doświadczenia ($0,69 \times 50 = 34,5 \text{ atm}$, podczas kiedy w dośw. I. — $25,0 \text{ atm}$ a w III. — $27,0 \text{ atm}$); niewątpliwie, gdyby doświadczenia tego nie przerwano po 12 godzinach, lecz prowadzono dalej, udałoby się wprowadzić w reakcję jeszcze pewną ilość wodoru. Następnem z kolei doświadczeniem, według ilości wodoru, który wszedł w reakcję, jest doświadczenie I., w którym użyto mniej wodoru lecz pod większem ciśnieniem (100 atm zamiast 77).

b) Produkty ciekłe.

Ilość ich oznaczano, jak już wyżej wspomniano, w następujący sposób: po wypuszczeniu gazu i otwarciu autoklawu wylewano ciekłe węglowodory, które ważono. Oczywiście w ten sposób część węglowodorów ciekłych, wessanych w pozostający w autoklawie „koks“, pozostała nie zważona. Ilość ta mogła być dość znaczna wobec tego, że ilość „koku“ wynosiła ok. 25—35% użytego asfaltu. Starano się poprawić ten błąd w następujący sposób, niestety nie mogący prowadzić do ścisłych wyników. Zawartość bomby, po zlaniu cieczy, ekstrahowano parokrotnie gorącym benzenem; benzen oddestylowano na wrzącej łaźni wodnej i pozostałość ważono. Przy tem postępowaniu miały miejsce dwa fakty, z których jeden zmniejszał ilość otrzymanych dodatkowo ciekłych węglowodorów, mianowicie razem z oddestylowanym benzenem tracono lekką benzynę; drugi — zwiększał tę ilość, gdyż benzen mógł rozpuścić z pozostałości część nieuwodornionego asfaltu. Wobec tego ilość ekstraktu benzenowego podajemy w oddzielnej rubryce. W tablicy V. podajemy wydajność poszczególnych produktów ze 100 cz. asfaltu.

TABLICA V.

Na 100 cz. wagi asfaltu		Doświadczenie I.	Doświadczenie II.	Doświadczenie III.
Wprowadzono wodoru		5,16	7,05	4,32
Otrzymano	Węglowodorów ciekłych	44,8	50,7	46,0
	Ekstraktu benzenowego	3,2	9,3	12,0
	Gazu	15,6	15,3	11,6
	„Koku“ (pozost. stałej)	33,6	24,2	24,2
	Przyrost wagi węgla aktywowanego	5,4	5,5	4,7
Straty		2,56	2,05	5,8

Wobec niepewności znaczenia rubryki „ekstraktu benzenowego“ podajemy jeszcze wydajność „węglowodorów ciekłych“, obliczoną w ten sposób, że do ilości węglowodorów bezpośrednio wylanych z autoklawu dodajemy 30% pozostałości stałej. Mamy wtedy:

I. II. III.

Węglowodorów ciekłych: 54,8%; 58,0%; 53,3%.

Jak widzimy, wydajność ciekłych węglowodorów przy uwodornieniu asfaltu naftowego czystym wodorem pod ciśnieniem początkowym (w 20°C) 70—100 atm, przy 12—15 godz ogrzewaniu do 400°C i użyciu 4—7 g H_2 na 100 g asfaltu, wynosi 55—60%. Ilość pozostałości stałej, która nie uległa uwodornieniu, wynosi 25—35% na wagę pierwotnego asfaltu. Około 7—11% asfaltu przechodzi (w postaci CH_4) do gazu. Wreszcie ok. 5% składników gazowych zostaje zatrzymane przez węgiel aktywowany. Węgiel z wieży, po trzech doświadczeniach, w których pochłoniął z gazu ok. 32 g, poddano destylacji z parą wodną. Otrzymano jednak zaledwie parę kropli cieczy. Należy więc mniemać, że węgiel pochłoniął wyłącznie węglowodory gazowe (zapewne C_4H_{10} , C_3H_8 , C_2H_6).

„Ciekłe węglowodory“ przedstawiały się w postaci cieczy klarownej (po odstaniu), barwy rdzawo-czerwonej z lekką fluorescencją. Przy staniu, w zetknięciu z powietrzem, stopniowo ciemnieją, przybierając barwę ciemno-brunatną. Konsystencję posiadają dość rzadką i ruchliwą, jak lekkie ropy (n, p. Bitkowska). Przy staniu oddziela się niewielka ilość wody (ok. 2,0%), którą silnie czuć amonjakiem i słabo siarkowodorem.

Ciężar właściwy tych „ciekłych węglowodorów“ (przeciętna z trzech doświadczeń) wynosi $d_{20^\circ/4^\circ} = 0,806$.

Destylacja „węglowodorów ciekłych“. Przekiętna z trzech doświadczeń dała następujące wyniki, podane w tablicy VI.

TABLICA VI.

F r a k c j a	% od ogólnej ilości cieczy	$d_{20^\circ/4^\circ}$	$n_D^{20^\circ}$	% na 100 cz. wag. asfaltu
1. Benzyna do 150°	32,0%	0,6996	1,394	19,2%
2. Nafta 150—300°	36,5%	0,8205	1,463	21,9%
3. Pozostałość powyżej 300°	28,1%	—	—	16,9%
4. Straty	3,4%	—	—	—

Ciecz zaczyna destylować w 37°. Frakcja benzynowa jest prawie bezbarwna, przy dłuższem staniu zlekką żółknie. Frakcja naftowa, początkowo bardzo lekko żółta, z biegiem czasu przybiera barwę wiśniową. Przez zwykłe rafinowanie kwasem siarkowym i ługiem udało się z niej otrzymać naftę

o normalnem zabarwieniu i zapachu, która przy dłuższem przechowaniu już się wyraźnie nie zmieniła.

Pozostałość, wrząca powyżej 300°, jest cieczą ciemną, ale jeszcze lekko płynną. Zawiera 9% parafiny oznaczonej metodą Englera i Holde'go.

Skład elementarny węglowodorów ciekłych:

	C	H
Całkowita ciecz	87,43	12,27
Benzyna	85,14	14,63

Skład całkowitej cieczy jest zbliżony do składu rop naftowych; skład zaś benzyny — do składu benzyn małopolskich. Benzyna według ciężaru właściwego zawierać winna znaczny procent cennej benzyny lekkiej.

c) Próba uwodornienia pozostałości („koku”) od upłynniania asfaltu.

Przy upłynnianiu asfaltu wodorem otrzymujemy, jak to wyżej było podane, 25—35% stałej pozostałości, nierozpuszczalnej w benzenie. Nie jest to więc pierwotny asfalt, który nie uległ uwodornieniu; różni się on też od asfaltu zewnętrznym wyglądem: jest to proszkowata lub grudkowata twarda masa, czarnej matowej barwy, dość porowata, przy ogrzewaniu do 100° nie miękająca; przypomina więc z zewnętrznych właściwości raczej koks, otrzymywany przy krakowaniu ciężkich destylatów ropy naftowej. Analiza tej pozostałości dała wyniki obok podane:

Pozostałość ta zawiera więc znacznie mniej wodoru, niż pierwotny asfalt (C — 83,6%, H — 9,25%). Przeliczając na substancję wyłącznie węglowodorową znajdziemy:

Skład pozostałości stałej	
Popiołu	6,1
C	86,76
H	4,08
O + N + S	3,06

C — H

Pierwotny asfalt 90,03—9,97

Pozostałość 95,51—4,49

Otrzymanie „koku” o takim składzie można rozumieć dwojako. Albo pierwotny asfalt składa się z dwóch rodzajów składników: jedne, o większej zawartości wodoru, łatwiej ulegają uwodornieniu dając produkty ciekłe; drugie, o niskiej zawartości wodoru, nie ulegają uwodornieniu lub też ulegają mu z wielką trudnością — dając pozostałość stałą. Albo też: pierwotna substancja asfaltu należy do jednego typu związków, a dopiero przez rozkład pirogenetyczny i uwodornienie rozdziela się na gazowe i ciekłe związki o większej zawartości wodoru oraz „koks” o niskiej zawartości wodoru. Przy zwykłej pirogenacji (pod zwykłym ciśnieniem) zachodzi właśnie rozkład według ostatnio wymienionego schematu. 150 g pozostałości uwo-

dorniono wodorem pod ciśnieniem początkowym (w 20°) 100 atm, co odpowiada 8,6 g wodoru na 100 g pozostałości. Po ogrzaniu do 400° ciśnienie 243 atm po 11 godzinach ogrzewania w 400° ciśnienie w 400° wynosiło 177 atm, po ochłodzeniu do 20°—57 atm. Ze spadku ciśnienia widzimy, że znaczna część wodoru weszła w reakcję. Gazu otrzymano 52,2 l na 100 g pozostałości. Gaz miał ciężar właściwy 0,448 i skład następujący:

CH_4	— 54,1%	O_2	— 1,1%
H_2	— 37,7%	CO	— 0,8%
N_2	— 6,0%	C_nH_{2n}	— 0,3%

Przeliczenia, analogiczne do przytoczonych wyżej, wskazują, że z użytych do uwodornienia — 8,60 g wodoru, zawarte jest w gazie:

w postaci H_2	1,76 g wodoru
„ „ CH_4	5,04 „ „
Razem .		6,80 g wodoru

a więc weszło w skład produktów stałych 1,80 g. W przypuszczeniu zaś, że CH_4 utworzył się według reakcji: $R \cdot CH_3 + H_2 \rightarrow RH + CH_4$, obliczymy (jak wyżej), że weszło w reakcję: $1,80 + 2,52 = 4,32$ g wodoru, czyli: $20,9 + 29,3 = 50,2\%$ pierwotnie użytej ilości wodoru.

Ilość wytworzonego metanu jest w tem uwodornieniu bardzo znaczna, wynosi bowiem $20,2\%$ CH_4 na użytą pozostałość. Po otwarciu autoklawu okazało się, że wśród produktów reakcji niema wcale ani cieczy ani ekstraktu benzenowego. Otrzymano więc jako produkty uwodornienia tylko gazy i stałą pozostałość, nie różniącą się z zewnętrznego wyglądu od pierwotnej użytej, do uwodornienia.

Bilans uwodornienia przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Stałej pozostałości . .	100,0 g	1. Węglowodorów ciekłych	0,0 g
Wodoru	8,6 „	2. Ekstraktu benzenowego .	0,0 „
	108,6 g	3. Gazu	30,3 „
		4. „Koksu“	70,0 „
		5. Przyrost wagi węgla akty-	
		wowanego	7,9 „
		Razem .	107,9 g

Otrzymana pozostałość stała posiadała skład elementarny C — 84,62%; H — 4,68, a w przeliczeniu na substancję węglowodorową C — 94,87%; H — 5,13%. Stała więc pozostałość uległa nieznacznej tylko zmianie.

Z doświadczenia tego, w związku z wyżej opisaniami, wolno wyprowadzać wniosek, że przez uwodornienie można przeprowadzić w produkty ciekłe nie wszystkich asfalt, lecz tylko znaczną część (60%, może do 70%), reszta asfaltu częściowo przejdzie w produkty gazowe (CH_4 , C_2H_6), częściowo da stałą pozostałość o niskiej zawartości wodoru.

4. Próby upłynnienia: a) paku węglowego i b) parafiny technicznej.

Jednym z możliwych do przyjęcia sposobów wytłumaczenia tego faktu, że asfalt przy uwodornianiu w pewnej, większej części (60%) przechodzi w wysoce uwodornione produkty ciekłe, w drugiej zaś mniejszej (30%) daje produkt stały, o niskiej zawartości wodoru, nie dający już przy dalszem uwodornianiu produktów ciekłych, — mogło być, jak o tem już wspominaliśmy, przypuszczenie, że asfalt naftowy (pochodzący z parafinowej ropy Borysławskiej) składa się z dwóch rodzajów węglowodorów: łatwo i trudno dających przy uwodornieniu produkty ciekłe. Nasuwała się najprostsza myśl, że pierwszy rodzaj tworzą alifatyczne węglowodory nasycone (parafiny) ewentualnie i nienasycone o długich łańcuchach i wysokim ciężarze cząstkowym, drugi zaś skondensowane węglowodory aromatyczne o niskiej zawartości wodoru. Łańcuchy alifatyczne można też było sobie wyobrazić, jako znajdujące się przy rdzeniach aromatycznych. Chcąc sprawdzić to przypuszczenie spróbowano uwodornić metodą Bergiusa: 1) pak węglowy, który z natury pochodzenia swego winien zawierać związki o wysoce skondensowanych rdzeniach aromatycznych i 2) parafinę techniczną, składającą się przeważnie z węglowodorów alifatycznych o długich łańcuchach.

a) Uwodornianie paku węglowego. Analiza paku ($d = 1,26$) dała następujące wyniki: Popiołu — 0,56%

C — 89,54 „

H — 5,62 „

Nierozpuszczaln. w benzenie — 23,7 „

Substancja węglowodorowa składa się z 94,1% C i 5,9% H.

Do 250 g paku wtłoczono wodoru do ciśnienia 100 atm, po ogrzaniu do 400° ciśnienie wynosiło 220 atm; po 6 godz. ogrzewania spadło do 190 atm (na zimno 68 atm). Autoklaw ostudzono i dotłoczono wodoru do 120 atm. Ogółem na 100 g paku użyto 8,12 g wodoru. Po ponownem ogrzaniu do 400° — ciśnienie wynosiło 307 atm; po 6 godz. ogrzewania — 260 atm, a po ochłodzeniu 95 atm. Na 100 g paku otrzymano 46,0 l gazu o $d = 0,216$ i składzie obok podanym:

Odpowiednie przeliczenia dają następujący rezultat:

użyto do uwodornienia . . . 8,12 g wodoru
zawarte jest w gazie { jako H_2 . . . 3,09 g
 jako CH_4 . . . 1,84 „

Razem . 4,93 „

Weszło w skład produk- {
tów ciekłych i stałych { . . . 3,13 g

Skład gazu po uwodornieniu paku	
CH_4	22,4%
H_2	75,2%
N_2	1,6%
O_2	0,5%
C_nH_{2n}	0,3%

Ogółem zaś weszło w reakcję: $3,92 + 0,92 = 4,11$ g co stanowi 50,6% ogólnej ilości wprowadzonego wodoru.

Ilość utworzonego CH_4 jest nieznaczna, bo wynosi 7,4% na pak. Już z tych danych widać, że uwodornienie paku zachodzi inaczej, niż pozostałości od upłynnienia asfaltu. Po otwarciu autoklawu okazało się, że cała prawie ilość paku przeszła w ciecz: czarną, smolistą i o wiele bardziej lepka, niż ciecz otrzymywana przy upłynnieniu asfaltu. Ciecz ta zawiera pewną ilość wody o silnym zapachu NH_3 . Po wylaniu cieczy przemyto pozostałość benzenem; pozostała wtedy zupełnie nieznaczna ilość „koku”. Bilans uwodornienia przedstawia się jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Paku	100,0 g	1. Węglowodorów ciekłych	83,2 g
Wodoru	8,12 „	2. Ekstraktu benzenowego .	0,6 „
Razem	108,1 g	3. Gazu	12,3 „
		4. „Koku”	2,0 „
		5. Przyrost wagi węgla akty-	
		wowanego	2,0 „
		6. Straty	2,6 „
		Razem	108,1 g

Destylacja ciekłych węglowodorów dała wyniki przedstawione w tabelicy VII.

TABLICA VII.

F r a k c j a	% od ogólnej ilości cieczy	n_D^{20}	% na 100 części paku
1. Do 150°	7,0%	1,4263	5,8%
2. 150°—300°	16,7%	1,4968	13,9%
3. Pozostałość wrząca wyżej 300°	74,6%	—	—
4. Straty	1,7%	—	—

Doświadczenie dowiodło, że pak węglowy poddaje się uwodornieniu łatwiej, niż pozostałość od upłynniania asfaltu i daje głównie wysoko wrzące produkty ciekłe, obok nieznacznej ilości gazu i koku, a więc różni się wybitnie od pozostałości od upłynnienia asfaltu, która przy uwodornieniu nie daje zupełnie cieczy.

b) Uwodornianie parafiny technicznej: Do 250 g parafiny rafinowanej („Polminu”) o p. t. 53,6° wtłoczono wodoru do 100 atm, użyto

więc 4,45 g wodoru na 100 g parafiny. Po ogrzaniu do 400° ciśnienie wynosiło 248 atm. Po 12 godz. ogrzewania w 400° ciśnienie wynosiło 239 atm a w 20°—95 atm. Już z tego zestawienia widać, że ilość pobranego wodoru jest tu bardzo nieznaczna, w czym niema zresztą nic dziwnego wobec tego, że sama parafina jest już ciałem wysoce uwodornionem.

Gazu otrzymano 49,2 l na 100 g parafiny (a więc prawie tyle, ile załadowano wodoru). Gaz miał gęstość 0,126 i skład obok podany: ilość pobranego wodoru wynosi zaledwie około 0,3 g. Po otwarciu autoklawu wydobyto 240 g substancji stałej, lecz b. miękkiej i łatwo topliwej (rozpływa się w palcach), o barwie jasno żółtej.

Destylacja tej substancji dała następujące wyniki:

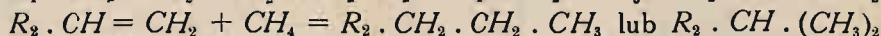
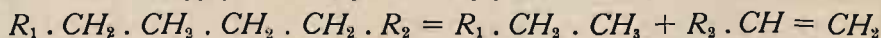
Skład gazu po próbie uwodornienia parafiny	
H_2	93,4%
CH_4	2,4 „
N_2	3,6 „
O_2	0,6 „

1. Frakcji do 150° 5,0% o $n_D^{20} = 1,3863$
2. „ 150°—300° 19,0% o „ = 1,4222
3. Pozostałości wyżej 300° 75,0%
4. Straty 1,0%

Punkt topnienia pozostałości wrzącej powyżej 300°—46°. Pierwotna parafina przy próbie destylacji nie daje do 300° ani jednej kropli cieczy. Doświadczenie to poucza, że parafina techniczna przy upłynnianiu metodą Bergius'a daje ok. 25% produktów ciekłych, wrzących do 300° C. Sądząc z refrakcji produkty te są wybitnie parafinowe.

5. Upłynnianie asfaltu pod ciśnieniem metanu.

Mając na myśli dostępność i taniość gazu ziemnego dla naszych rafinerij naftowych, wykonano próbę zastąpienia wodoru metanem przy upłynnianiu asfaltu metodą Bergius'a. *A priori* wydawało się możliwem przy pirogenetycznym rozkładzie węglowodorów pod wysokiem ciśnieniem metanu, zachodzenie reakcyj prowadzących do upłynnienia n. p.



Do 250 g. asfaltu w autoklawie wtłoczono do ciśnienia 90 atm. „metan“ o następującym składzie:

Wprowadzono 48,8 l (0° C i 760 mm) metanu na 100 g asfaltu. Po ogrzaniu do 400° ciśnienie wyniosło 274 atm. Przy dalszem ogrzewaniu ciśnienie na gorąco (w 400°) stopniowo wzrastało, dochodząc po 12 godz. ogrzewania do 360 atm. Po ostygnięciu ciśnienie wynosiło 98 atm. Gazu otrzymano 70,8 l, na 100 g asfaltu, o $d = 0,630$ i o następującym składzie:

CH_4 93,8%
N_2 4,4%
H_2 1,6%
$C_n H_{2n}$ 0,2%

CH_4 92,3%; CO 0,6%,
 N_2 6,5 „; C_nH_{2n} 0,1 „
 O_2 0,5 „;

Otrzymano więc metanu 65,1 l. Widzimy, że ilość CH_4 w gazie nie tylko nie zmniejszyła się, lecz przeciwnie zwiększyła się o 16,3 l na 100 g asfaltu; wynosi to 11,7% wytworzonego CH_4 na 100 części asfaltu.

Po otwarciu autoklawu wylano z niego pewną ilość cieczy o barwie brunatnej, nieprzejrzystej, a po wyekstrahowaniu zawartości autoklawu benzenem otrzymano znaczną ilość twardego i kruchego koksu. Bilans doświadczenia przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Asfaltu	100,0 g	1. Węglowodorów ciekłych	22,2 g
Metanu	34,7 „	2. Ekstraktu benzenowego .	2,8 „
Razem	134,7 g	3. Gazu	57,6 „
		4. „Koksu“	46,0 „
		5. Przyrost wagi węgla akty-	
		wowanego	3,0 „
		6. Straty	3,1 „
		Razem	134,7 g

Destylacja otrzymanej cieczy dała następujące wyniki:

F r a k c j a	% na ogólną ilość cieczy	% na 100 części asfaltu
Do 150°	40,0%	8,9%
150—300°	32,3%	7,2%
Pozostałość wrząca powyżej 300°	24,3%	5,4%
Straty	3,4%	—

Ponieważ, jak widzieliśmy, CH_4 nie wchodzi w reakcję, wolno było przypuszczać, że otrzymanie pewnej ilości ciekłych węglowodorów w ostatnim doświadczeniu jest rezultatem wyłącznie pirogenetycznego rozkładu asfaltu, „krakowania“ pod ciśnieniem, przy którym dodany CH_4 zachowuje się jako gaz obojętny.

Ażeby się przekonać, czy tak jest rzeczywiście, wykonano doświadczenie poprzednie z zastąpieniem CH_4 przez azot, jako gaz obojętny.

6. Upłynnianie asfaltu pod ciśnieniem azotu.

Do 250 g asfaltu w autoklawie wtłoczono azot (99,8%-wy) do ciśnienia 100 atm na zimno. Na 100 g asfaltu wtłoczono 57,6 l azotu (0° i 760 mm). Po ogrzaniu do 400° ciśnienie początkowe wyniosło około 275 atm. Przy dalszym ogrzewaniu w 400° ciśnienie stopniowo wzrastało, dochodząc po 12 godz. ogrzewania do 380 atm. Po ostygnięciu ciśnienie wyniosło 120 atm. Na 100 gr. asfaltu otrzymano gazu 71,8 l o gęstości 0,905 i o następującym składzie:

CH_4	. . .	30,1%
N_2	. . .	69,0 „
O_2	. . .	0,5 „
CO	. . .	0,4 „

Otrzymano więc w gazie 21,6 l CH_4 na 100 g asfaltu, czyli 15,4% CH_4 . Ilość wytworzonego metanu jest w tem doświadczeniu nieco większa, niż w doświadczeniu z metanem.

Po otwarciu autoklawu otrzymano pewną ilość cieczy i ekstraktu benzenowego. Bilans doświadczenia przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Asfaltu	100 g	1. Węglowodorów ciekłych	15,0 g
Azotu	72 „	2. Ekstraktu benzenowego .	9,2 „
Razem	172 g	3. Gazu	84,0 „
		4. „Koksu“	58,8 „
		5. Przyrost wagi węgla akty-	
		wowanego	4,0 „
		6. Straty	0,8 „
		Razem	172,0 g

Destylacja otrzymanej cieczy wykazała: 1. do 150° 34,2%
 2. 150°—300° 33,6%
 3. > 300° 28,9%
 4. Straty 3,3%

W doświadczeniu z azotem otrzymano więc rezultaty bardzo zbliżone do tych, jakie otrzymano z metanem, lecz nieco gorsze. Stąd wniosek, że metan w powyższych warunkach doświadczenia zachowuje się podobnie, jak gaz obojętny (azot).

7. Upłynnianie asfaltu gazem wodnym.

Ponieważ gaz wodny jest gazem względnie tanim, a zawiera około 50% H_2 , wykonano próby zastąpienia czystego wodoru przez mieszaninę, naśladującą gaz wodny, o zawartości 50% objętości CO i 50% H_2 .

Do 250 g asfaltu w autoklawie wtłoczono wodór do 50 atm, a na-

stępnie dotłoczono tlenu węgla do 100 *atm*. Wprowadzono więc 28,8 l wodoru i tyleż tlenu węgla na 100 g asfaltu. Po ogrzaniu do 400° ciśnienie wyniosło początkowo około 280 *atm*; przy dalszem ogrzewaniu w 400° ciśnienie wzrastało i po 12 godz. ogrzewania wyniosło 322 *atm*. Na 100 g asfaltu otrzymano 60,8 l gazu o gęstości 0,868 i następującym składzie:

CO . . .	27,4%	N_2 . . .	8,9%
CO_2 . . .	1,9,,	O_2 . . .	1,3,,
CH_4 . . .	41,4,,	C_nH_{2n} . .	0,3,,
H_2 . . .	18,8,,		

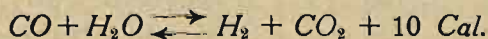
Węglowodorów ciekłych otrzymano minimalną ilość (ok. 6%). Bilans przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Asfaltu	100 g	1. Węglowodorów ciekłych	6,4 g
Gazu	38,8 „	2. Ekstraktu benzenowego .	4,4 „
Razem 138,8 g		3. Gazu	68,0 „
		4. „Koksu“	55,2 „
		5. Przyrost wagi węgla akty-	
		wowanego	3,8 „
		6. Straty	1,0 „
		Razem 138,8 g	

Doświadczenie to poucza, że użycie wodoru w postaci gazu wodnego przy początkowym ciśnieniu cząstkowym wodoru równem 50 *atm* (na zimno) nie wystarcza do upłynnienia asfaltu.

8. Upłynnianie asfaltu gazem wodnym wobec wody.

Jak wiadomo tlenek węgla, w odpowiednich warunkach, reaguje z wodą (z parą wodną) dając wodór i CO_2 , według wzoru:



Reakcja jest odwracalna. Zgodnie z efektem termochemicznym równowaga przesuwą się w kierunku na prawo w niższych temperaturach n. p. w 300°—400°. Szybkość reakcji w niższych temperaturach jest sama przez się nieznaczna, może być jednak znacznie zwiększona przez obecność ciał kontaktowych n. p. Fe_2O_3 . Fischer i Schrader¹⁾, opierając się na wskazanej reakcji, wykonali próby zastąpienia przy upłynnianiu paliwa metodą Bergius'a wodoru przez CO wobec wody. Próby te dały pomyślne wyniki. Opierając się na tych danych, przeprowadziliśmy ze swej strony próbę upłynnienia asfaltu gazem wodnym wobec wody.

¹⁾ Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle. Tom V, rok 1920. „Hydrierung von Kohlen durch Kohlenoxyd“.

Do autoklawu wprowadzono: 250 g asfaltu i 85 g wody poczem wtłoczono gaz wodny ($CO + H_2$) do ciśnienia 100 atm. Ilość dodanej wody wynosi około 150% ilości teoretycznie potrzebnej, ażeby całą ilość dodanego tlenku węgla przeprowadzić według wskazanej wyżej reakcji w H_2 i CO_2 . Większego nadmiaru wody, który sprzyjałby przesunięciu równowagi w pożądanym kierunku tworzenia wodoru, użyć nie mogliśmy ze względu na wytrzymałość autoklawu. Pamiętać należy, że w temperaturze 400° woda znajduje się powyżej temperatury krytycznej i ciśnienie jej pary w zamkniętym naczyniu zależy od jej ilości.

Po ogrzaniu do $400^\circ C$ ciśnienie początkowo wyniosło 392 atm, poczem przy dalszem ogrzewaniu spadało, a po 12 godz. ogrzewania wyniosło 360 atm (w 400°). Po ostygnięciu autoklawu ciśnienie wyniosło 82 atm. Na 100 g asfaltu otrzymano 40,4 l gazu o $d = 0,708$ i o następującym składzie:

CO . . .	20,7%	CH_4 . . .	36,1%
CO_2 . . .	17,0%	O_2 . . .	0,6%
H_2 . . .	20,4%	N_2 . . .	5,2%

Zawartość dwutlenku węgla w gazie wskazuje, że znaczna część tlenku węgla (około połowy) weszła w reakcję z wodą, dając wodór i dwutlenek węgla. Wodór ten, jako powstający (in statu nascendi) może działać energiczniej, niż wodór cząsteczkowy. Z ilości gazu i zawartości w nim wodoru widać, że znaczna część wodoru (zarówno pierwotnie użytego jak i wytworzonego) weszła w reakcję.

Po otwarciu autoklawu wylano z niego znaczną ilość cieczy, będącej mieszaniną oleju i wody. Mieszaninę tę udało się rozdzielić w lejku rozdzielczym. Otrzymano wody 65 g i oleju (po wysuszeniu) 120 g.

Bilans doświadczenia przedstawia się, jak następuje:

Wprowadzono		Otrzymano	
Asfaltu	100 g	1. Węglowodorów ciekłych	48,0 g
Wody	34 „	2. Ekstraktu benzenowego .	7,2 „
Gazu wodnego	38,4 „	3. Wody	26,0 „
Razem	172,4 g	4. Gazu	37,0 „
		5. „Koksu“	38,4 „
		6. Przyrost wagi węgla akty-	
		wowanego i straty . .	15,8 „
		Razem	172,4 g

Otrzymaliśmy w tem doświadczeniu ilość ciekłych węglowodorów mniej więcej taką samą, jak przy upłynnianiu zapomocą wodoru. Otrzymany olej przedestylowano z przegrzaną parą wodną i otrzymano 114 g destylatu o ciężarze właściwym $d_{20^\circ/4^\circ} = 0,835$. Destylacja tego oleju dała następujące wyniki:

F r a k c j a	% wagowo na olej	$d_{20^{\circ}/4^{\circ}}$
Do 150° (benzyna)	16,1	0,708
150°—300° (nafta)	40,8	0,809
Pozostałość wrząca powyżej 300°	39,8	—
Straty	3,3	—
	100,0%	

Pozostałość wrząca powyżej 300° zastyga na krystaliczną masę, z której przy ogrzewaniu w 32° zaczynają się wydzielać krople oleju a w 40° następuje roztopienie. Oznaczenie parafiny metodą Engler'a i Holde'go w tej pozostałości dało 17%, co w przeliczeniu na olej pierwotny daje 6,8% parafiny.

Tablica VIII. przedstawia analizy elementarne otrzymanego oleju surowego, frakcji benzynowej i stałej pozostałości w autoklawie po upłynnieniu.

P r z e d m i o t	% C	% H
Całkowity olej ciekły	87,45	12,31
Frakcja benzynowa	84,44	15,31
„Koks“ (stała pozostałość od upłynnienia)	85,5	4,4

Otrzymane w tem doświadczeniu benzyna i nafta posiadały takie same zewnętrzne własności, jak otrzymane przy upłynnianiu asfaltu czystym wodorem. Przez rafinowanie frakcji naftowej otrzymano również produkt identyczny z naftą handlową.

Doświadczenie to prowadzi do następującego ważnego wniosku praktycznego: Upłynnianie asfaltu naftowego może być z powodzeniem wykonane przy użyciu gazu wodnego i pary wodnej, zamiast czystego wodoru. Stroną ujemną takiej metody będzie potrzeba użycia autoklawów wytrzymałych na wyższe ciśnienia (do 400 atm w 400° C) oraz prędkie zużywanie się autoklawu przez działanie na żelazo pary wodnej i dwutlenku węgla w wysokiej temperaturze.

Wykonaliśmy też próbę zastosowania wyłącznie CO i wody. Niestety ze względu na wytrzymałość autoklawu, mogliśmy zastosować temperatury nie przekraczające 300°—310°, gdyż ciśnienie już w tej temperaturze wynosiło ok. 400—420 atm. Analiza otrzymanego gazu była następująca:

CO . . .	26,7%	CH_4 . . .	7,8%
CO_2 . . .	31,5 „	O_2 . . .	0,4 „
H_2 . . .	29,0 „	N_2 . . .	4,6 „

Z analizy gazu widzimy, że więcej niż 50% tlenku węgla przereagowało z wodą dając wodór i dwutlenek węgla. Samo uwodornianie asfaltu natomiast wobec zbyt niskiej temperatury (300° zamiast 400°) zaszło w stopniu bardzo słabym: produktów ciekłych nie otrzymano.

9. Zestawienie wyników. Wnioski praktyczne.

Z doświadczeń, opisanych w pracy niniejszej, wynika, że asfalt otrzymywany przy destylacji polskich rop parafinowych, nadaje się do otrzymywania ciekłego paliwa metodą Bergius'a. Wydajność ogólna ciekłego paliwa wynosi około 60% na użyty asfalt, w tej liczbie około 20% benzyny i około 20% nafty. Otrzymana benzyna i nafta zbliżone są ze swych własności do produktów otrzymywanych z lekkich rop polskich. Benzyna zawiera głównie wysokowartościową benzynę lekką. Pozatem otrzymuje się ok. 25—30% pozostałości stałej w postaci „koku“, z którego przez dalsze uwodarnianie nie można już otrzymać produktów ciekłych. „Koks“ ten zawiera ok. 87% C i 4% H , posiada więc wartość opałową ok. 8.000 Cal . Po zbrykietowaniu nieznaczną ilością asfaltu „koks“ dałby wyborowe paliwo stałe. Przy upłynnianiu wodorem otrzymuje się ok. 15% (wagowych) na asfalt gazu o znacznej zawartości CH_4 i H_2 , który z powodzeniem mógłby zastąpić gaz świetlny. W sumie otrzymać można z asfaltu szereg produktów, których wartość ogólna znacznie przewyższa wartość pierwotnego asfaltu.

Rentowność upłynniania asfaltu zależy głównie od kosztów otrzymywania wodoru. Oprócz znanych metod otrzymywania wodoru technicznego, znajdujących zastosowanie przy wyrobie wodoru do syntezy amonjaku, może tu być brana w rachubę możliwość zastosowania CO lub gazu wodnego ($CO + H_2$) wobec pary wodnej. Dla przemysłu można też myśleć o zastosowaniu gazu ziemnego do otrzymywania wodoru bądź to przez zwykły rozkład pirogenetyczny ($CH_4 \rightleftharpoons 2 H_2 + C$) bądź to przez rozkład wobec pary wodnej ($CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$).

Co do aparatury, to dążyć należy do opracowania urządzenia o ciągłym działaniu, najlepiej w przeciwprądzie między asfaltem i wodorem.

Zakład Technologii Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej

Listopad 1927 r.