

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIG. I OŚWIEC. PUBL.

NR. 10

LWÓW, PAŹDZIERNIK 1921.

ROCZNIK V.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ: Nr. 10: J. Zawadzki, K. Kossak i H. Narbut: O redukcji siarczanu wapnia tlenkiem węgla, str. 225. — Prof. K. Smoleński: Badania nad pirogenacją ropy naftowej (dokończenie), str. 237. — Z ruchu wydawniczego, str. 255. — Z towarzystw naukowych, str. 255. — Wiadomości bieżące, str. 255.

J. ZAWADZKI, K. KOSSAK i H. NARBUT.

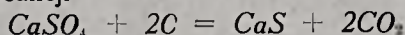
O REDUKCJI SIARCZANU WAPNIA TLENKIEM WĘGLA.

Podczas wojny europejskiej niektóre kraje, zwłaszcza Niemcy zaczęły odczuwać dotkliwy brak surowców do fabrykacji kwasu siarkowego. Zwrócono wówczas uwagę na wielkie ilości siarki, nie znajdującej dotychczas żadnego zastosowania, w bardzo rozpowszechnionych siarczanach wapnia (gips, anhydryt) oraz magnezu (kizeryt) i podjęto próby użytkowania tych związków. Po wojnie sprawa ta straciła swój ostry charakter, niewątpliwie jednak kwestja siarkowa istnieje w dalszym ciągu, tak jak istnieje kwestja azotowa, i dziś, czy jutro chemicy będą musieli rozwiązać sprawę racjonalnego użytkowania siarki, zawartej zarówno w węglu kamiennym, jak w siarczanach mineralnych.

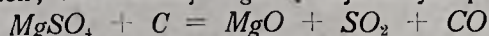
Dotychczas największe zastosowanie znalazła metoda otrzymywania z gipsu siarczanu amonowego działaniem węglanu amonowego, względnie amonjaku i dwutlenku węgla; metodę tę stosuje na wielką skalę Badeńska Fabryka Aniliny i Sody; drogą tą można oszczędzić wielkie ilości kwasu siarkowego, które zużywał przemysł siarczanu amonowego. Próbowano jednakowoż zastosować technicznie również metody, pozwalające otrzymywać z siarczanów kwas siarkowy. Z podjętych prób, wymienimy przedewszystkiem

metodę rozkładu siarczanów działaniem wysokiej temperatury. Siarczan magnezu, a szczególnie siarczan wapnia, należą do związków bardzo trwałych, rozkładających się dopiero w bardzo wysokich temperaturach. Próbowano obniżyć temperaturę rozkładu, dodając do gipsu krzemionki, tlenku glinu i żelaza w odpowiednich stosunkach; w ten sposób otrzymywano jednocześnie cement, przyczem siarczan wapnia zastępował zwykle stosowany przy wyrobie cementu węgiel. Reakcja wymagała jednak również jeszcze bardzo wysokiej temperatury i dała wyniki technicznie zadawalające dopiero z chwilą gdy do siarczanu dodano jeszcze nieco węgla. Pod działaniem węgla powstawał zapewne siarczyn, z którego SiO_2 łatwiej wypiera SO_2 , niż SO_3 z siarczanu. To redukujące działanie węgla odgrywa zapewne rolę w metodzie, którą próbowano również zastosować w Niemczech (zbudowano taką instalację również w Lubaniu pod Poznaniem w fabryce, która przeszła niedawno w ręce polskie), gdzie rozkładają anhydryt, wprost mieszając go z koksem i przepuszczając przez rozżarzoną mieszaninę powietrze. Prócz spalania węgla na CO_2 w bezpośrednim zetknięciu z $CaSO_4$, skutkiem czego siarczan ogrzewa się do temperatury, w której rozkład zaczyna być możliwy, wpływa nań także redukcja $CaSO_4$ na mniej od siarczanu trwały $CaSO_3$ (p. niżej).

Jak widzimy, metody powyższe wkraczają już częściowo w dziedzinę metod, polegających na redukcji siarczanu węglem. Redukcja $CaSO_4$ idzie głównie w kierunku reakcji



bynajmniej jednak jak zresztą widać z powyższego nie ilościowo i nie we wszelkich warunkach; dla redukcji $MgSO_4$ najbliższym prawdy jest wzór



w obu przypadkach zarówno skład pozostałości stałej po reakcji, jak i produktów gazowych zależy w bardzo znacznym stopniu od temperatury, stosunku węgla do siarczanu i t. p.

Pozornie winna dać lepsze wyniki w technice reakcja z $MgSO_4$, gdzie otrzymujemy odrazu SO_2 , praktyka tego jednak nie potwierdziła i metodę tę narazie przynajmniej zarzucono; lepsze już wyniki daje reakcja $CaSO_4$ na CaS , który następnie bądź metodą Chance'a i Clausa, bądź Schaffnera i Helbiga (działanie $MgCl_2$) przerabiać można na H_2S ; ten zaś na S .

Proponowano zredukować siarczany gazami (w literaturze patentowej spotykamy propozycję redukcji siarkowodorem), o ile nam wiadomo prób na większą skalę w tym kierunku nie podejmowano.

Reakcjami powyższymi zainteresowano się właściwie dopiero podczas wojny, gdy chodziło o działanie szybkie i wyzyskanie istniejących, a służących do innych celów urządzeń; nie było wówczas czasu na bardzo dokładne badania, nic więc dziwnego że literatura tego tematu jest stosunkowo uboga, pomimo, że reakcje, które w grę wchodzi, są bardzo skomplikowane i trzeba

wiele pracy, by je wszechstronnie teoretycznie opanować. W roku ubiegłym w Zakładzie Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej podjęto szereg prac, mających na celu bliższe poznanie reakcji, które być mogą podstawą otrzymywania kwasu siarkowego z siarczanów. Plan pracy obejmował narazie: 1) działanie węglanu amonowego na gips, 2) rozkład $MgSO_4$ i $CaSO_4$ działaniem wysokiej temperatury bez dodatków i z dodatkami, 3) redukcję $MgSO_4$ i $CaSO_4$ węglem, redukcję $MgSO_4$ i $CaSO_4$ produktami gazowymi, przede wszystkim tlenkiem węgla; następnie siarkowodorem i t. p., 5) zbadanie reakcji otrzymywania H_2S z CaS i wreszcie reakcji takich jak np. $SO_2 + 2 CO = S + 2 CO_2$, które dla wyjaśnienia przebiegu redukcji mają podstawowe znaczenie.

Pracę podjęto na wiosnę roku ubiegłego, przerwano ją jednak przeszło na 6 miesięcy z powodu wypadków wojennych. W tym czasie ukazała się praca Dr. Dominika: Otrzymywanie siarczanu amonowego z węglanu amonowego i gipsu¹⁾ oraz praca Riesenfelda, wykonana wspólnie z Dr. Faberem, Dr. Feldem, panią Dr. Italiener i panią Hesse, „Otrzymywanie siarki i kwasu siarkowego z siarczanów ziem alkalicznych“, o której dowiedzieliśmy się z referatu w Bulletin de la Société Chimique de France (1921 str. 276) i której oryginał²⁾ udało się nam otrzymać dopiero w dniach ostatnich. Ukazanie się tej ostatniej pracy, wykonanej według planu, nawet w szczegółach niekiedy dość zbliżonego do naszego, skłania nas do zarzucenia pierwotnego projektu ogłoszenia wyników pracy dopiero po jej całkowitem ukończeniu i do podania już obecnie do wiadomości rezultatów doświadczeń nad redukcją siarczanu wapnia tlenkiem węgla, (której program Riesenfelda nie obejmował) oraz w streszczeniu tych dotychczas wykonanych doświadczeń z innych działów, które na tę reakcję rzucają pewne światło. Wyniki pracy nad innymi punktami naszego programu podamy później, po ukończeniu całości; wtedy też spróbujemy omówić dane z literatury dawniejszej, oraz pracę Riesenfelda w zestawieniu z wnioskami z naszych doświadczeń.

Dla dokładnego zorientowania się co do przebiegu reakcji siarczanów z tlenkiem węgla należało wiedzieć, jak się zachowują same siarczany w tych warunkach w których reakcję prowadzimy³⁾. W tym celu poddawaliśmy działaniu wysokiej temperatury siarczany wapnia i magnezu w podobnych warunkach, w jakich później szła redukcja; substancję w łódeczce porcelanowej umieszczaliśmy w rurce porcelanowej pieca elektrycznego i ogrzewaliśmy w stałej temperaturze przez czas określony (godzinę lub dłużej w strumieniu

¹⁾ Przemysł Chemiczny, 4, str. 81 i 106.

²⁾ Journal für praktische Chemie t. 100, str. 115 (1920).

³⁾ Dotychczas o ile nam wiadomo nie próbowano oznaczyć prężności rozkładowej $MgSO_4$ i $CaSO_4$; pragnęliśmy od tego rozpocząć swą pracę; z powodu trudności eksperymentalnych zmuszeni byliśmy odłożyć pomiary te na później.

azotu¹⁾; następnie oznaczaliśmy stratę na wadze i analizowali produkty rozkładu. Produkty gazowe rozkładu prowadziliśmy podczas reakcji do aparatu dziesięciokulkowego, wypełnionego roztworem jodu, lub wodorotlenku sodowego o znanym mianie (i zawartości węglanów w $NaOH$). Po aparacie dziesięciokulkowym z jodem umieszczaliśmy płóczkę z $Na_2S_2O_3$, lub, o ile gazy zawierały CO_2 z roztworem jodku potasu. Po aparacie dziesięciokulkowym z $NaOH$ stawialiśmy na wszelki przypadek przyrządek z ługiem potasowym do chwytania CO_2 używany przy spalaniach organicznych; doświadczenie wykazało, że była to zbędna ostrożność. O ile gazy zawierały tlenek węgla, który należało oznaczyć, prowadziliśmy gazy po absorpcji ługiem przez rurkę kwarcową wypełnioną tlenkiem miedzi i ogrzaną do temperatury około 350° . W tych warunkach CO spalał się całkowicie na CO_2 , utworzony dwutlenek węgla absorbowaliśmy w roztworze wodorotlenku o znanym mianie. Na podstawie analizy płynów absorpcyjnych oznaczaliśmy zawarte w gazach SO_2 , SO_3 i CO_2 . Następujące metody nadają się do tego celu:

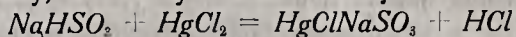
1) Miareczkując ług sodowy kwasem solnym po dodaniu dostatecznej ilości chlorku barowego wobec fenoltaleiny znajdujemy sumę SO_2 , SO_3 i CO_2 .

2) Miareczkując ług kwasem wobec oranżu metylowego znajdujemy sumę $\frac{1}{2}SO_2$ i SO_3 .

3) Miareczkując ług po zakwaszeniu jodem znajdujemy SO_2 .

4) Oznaczając w zakwaszonym roztworze ługu po utlenieniu bromem wagowo siarczany jako $BaSO_4$ znajdujemy sumę SO_2 i SO_3 .

5) Dodając do roztworu po zubożeniu według (2) sublimatu i miareczkując kwas solny, utworzony wskutek reakcji



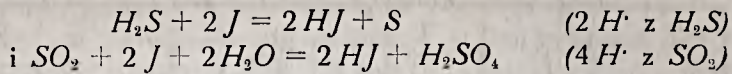
znajdujemy SO_2 .

Gdy mamy tylko CO_2 , odpowiedź daje metoda (1); gdy mamy SO_2 obok SO_3 są do wyboru kombinacje metod (1) i (3) lub (2) i (5) lub (2) i (3); gdy wreszcie mamy razem CO_2 , SO_2 i SO_3 można zastosować kombinacje metod (1), (3) i (4), lub (1), (2) i (3), lub (1), (2) i (5). Metody te dawały zupełnie zgodne rezultaty; tak np. w jednym z doświadczeń nad redukcją $MgSO_4$ węglem zastosowaliśmy do analizy kombinację metod (1), (2) i (5); dla kontroli jednak oznaczyliśmy SO_2 także według metody (3). Znaleźliśmy według metody (5) 0,1097 gr. SO_2 ; według metody (3) — 0,1094 gr SO_2 .

Absorpcja produktów gazowych rozkładu roztworem jodu pozwala oznaczyć SO_2 obok SO_3 , lub SO_2 obok H_2S . W przypadku pierwszym znajdujemy SO_2 , odmiareczkowując nieużyty jod tiosiarczanem, miareczkując zaś następnie w roztworze otrzymanym wolny kwas ługiem znajdujemy sumę HJ i H_2SO_4 , które powstały przez działanie jodu na SO_2 , oraz H_2SO_4 ,

¹⁾ Azot z bomby przechodził uprzednio przez rurę z rozżarzoną miedzią.

utworzony z SO_3 . Gdy niema SO_3 , a jest H_2S , oznaczamy $H_2S + SO_2$, odmiareczkowując niezutyty jod tiosiarczanem, a następnie miareczkujemy ługiem kwasy, powstałe z SO_2 i H_2S według równań:



co pozwala nam obliczyć ile było SO_3 , a ile H_2S .

W pozostałości stałej po reakcji oznaczaliśmy siarczki, wprowadzając substancję do roztworu jodu, zakwaszając roztwór kwasem solnym i odmiareczkowując nadmiar jodu; siarczany — wagowo, jako $BaSO_4$.

W doświadczeniach z siarczanem wapnia oznaczaliśmy w produktach gazowych jedynie SO_2 zapomocą absorpcji jodem; wobec wysokiej temperatury i bardzo małej straty na wadze wydawało się nam to wystarczające, przy rozkładzie siarczanu magnezu, oznaczaliśmy w większości prób prócz SO_2 także i SO_3 .

W doświadczeniach z siarczanem wapnia nie stwierdziliśmy poniżej 1000° ubytku na wadze po godzinnem ogrzewaniu; gaz uchodzący z rury (azot) nie zawierał SO_2 ; w temperaturze 1000° można było już wyraźnie stwierdzić początek rozkładu, jak widać jednak z liczb podanych poniżej rozkład przebiega bardzo powoli nawet w temperaturze 1150° .

TABLICA I.

Nr.	Temperatura	Czas ogrzewania	Czas przepuszczenia azotu	Ilość substancji ($CaSO_4$) w gr.	Strata na wadze		Znaleziona ilość SO_2 w % ilości zawartej w $CaSO_4$
					w gramach	w % SO_3 zawartego w $CaSO_4$	
1)	1000°	3 godz.	$2\frac{1}{2}$ godz.	0.5744	—	—	2.14
2)	1050°	1 godz.	1 godz.	1.3617	0.0045	0.63	0.70
3)	1100°	65 minut	50 minut	0.5670	—	—	1.70
4)	1150°	35 minut	45 minut	1.3512	0.0073	0.92	0.95

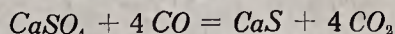
Dla siarczanu magnezu otrzymaliśmy :

TABLICA II.

Nr.	Temperatura	Czas ogrzewania	Czas przepuszczenia azotu	Ilość substancji $MgSO_4$ w gr.	Strata na wadze w gr.	Ilość SO_3			Strata na wadze w % SO_3 zawartego w $MgSO_4$
						Ilość SO_3	Ilość SO_3	Suma SO_3+SO_2	
						w % ilości zawartej w $MgSO_4$			
1	855°	1½ godz.	1 godz.	1,0434	0.0374	0.42	4.80	5.22	5.39
2	860°	1 godz.	45 min.	1,6544	0.0549	0.56	4.05	4.61	4.99
3	860°	1 godz.	45 min.	0.9856	—	0.64	—	—	—
4a	860°	65 min.	50 min.	0.9391	0.0670	0.51	4.97	10.52	10.69
4b	1000°	1 godz.,	45 min.	—		1.15	3.59		
5	1000°	1 godz.	1 godz.	1,2940	0.0875	6.58	3.45	10.03	10.14
6	1000°	1 godz.	1 godz.	1,7036	0.1050	6.43	3.48	9.91	9.24
7	1000°	1 godz.	1 godz.	1,5000	0.1002	6.64	—	—	10.02

Jak widać z uzyskanych wyników rozkład $MgSO_4$ postępuje w temperaturach badanych również bardzo powoli; stosunek SO_3 do SO_2 zmniejsza się, jak się należało spodziewać, w miarę podwyższania temperatury, stosunek ten jest znacznie wyższy, niżby to odpowiadało znanej stałej równowagi reakcji rozkładu SO_3 ; widać więc, że SO_3 utworzony z $MgSO_4$, nie rozkłada się dość szybko; przybliżona stałość tego stosunku w określonej temperaturze w naszych doświadczeniach tłumaczy się tem, że próby prowadzone były w jednakowych mniej więcej warunkach (szybkość strumienia azotu).

Do badań redukcji tlenkiem węgla braliśmy siarczan wapnia bezwodny, otrzymany przez prażenie $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; z pracy Hofmana i Mostowitscha¹⁾ wiadomem było, że głównym produktem reakcji jest CaS ; chodziło więc nam przedewszystkiem o stwierdzenie, w jakich warunkach redukcja idzie z dostateczną dla celów technicznych szybkością, czy i w jakich warunkach CaS jest jedynym produktem redukcji oraz czy i w jakich warunkach reakcja



przebiega praktycznie do końca; czy też ustala się tu, jak np. w przypadku redukcji tlenkiem węgla tlenków żelaza równowaga, w punktach odległych

¹⁾ Centralblatt 1911, I. 1737.

od całkowitego zużycia CO . W tym celu w pierwszej serii doświadczeń przepuszczaliśmy CO przez warstwę $CaSO_4$ długości 5 cm , umieszczoną w rurze porcelanowej o średnicy 2,1 cm , w piecu elektrycznym w stałej temperaturze (mierzonej zapomocą termoelementu Le Chatelier'a), ilość $CaSO_4$ w rurze wynosiła 18 $gr.$; w jednym doświadczeniu w temperaturze 800° wzięliśmy warstwę $CaSO_4$ (60 gr) długości 28 cm ; wykonaliśmy szereg doświadczeń w różnych temperaturach i z różnemi szybkościami przepływu gazu. Tlenek węgla z gazomierza szedł przez rurkę włoskową z obu stron połączoną z rurkami manometru; utrzymując stałą różnicę poziomów cieczy w obu rurkach manometru otrzymywaliśmy stałą szybkość gazu; z rurki włoskowej szedł tlenek węgla dla pewności przez rurkę z rozżarzoną siatką miedzianą celem usunięcia tlenu, następnie przez płóczkę z KOH , płóczkę z stężonym H_2SO_4 i wreszcie do rury, w której odbywała się reakcja. Wyniki doświadczeń zestawiliśmy w następującej tabelicy; w produktach gazowych oznaczaliśmy CO , CO_2 i SO_2 ; różnicy ciśnień, po obu stronach rurki włoskowej, 3 cm odpowiadała szybkość przepływu gazu około 3 litrów na godzinę; ciśnieniu 5 cm — blisko $4\frac{1}{2}$ litra, ciśnieniu 10 cm około 6 litrów.

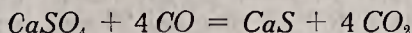
TABLICA III.

Nr.	Temperatura	Ilość $CaSO_4$ w $gr.$	Długość warstwy $CaSO_4$ w cm	Różnica ciśnień	Skład gazów uchodzących		
					% CO	% CO_2	% SO_2
1	700°	15	5	około 3 cm	83.51	16.49	0
2	"	"	"	" 5 "	93.73	6.27	0
3	"	"	"	" 10 "	94.04 (?) ¹⁾	5.96 (?) ¹⁾	0
4	800°	18	"	" 3 "	56.32	43.68	0
5	"	"	"	" 5 "	65.08	34.92	0
6	"	"	"	" 10 "	74.94	25.06	0
7	"	60	28	" 0.3 "	8.33	91.67	0
8	900°	18	5	" 3 "	0	100	ślady
9	"	"	"	" 5 "	około 4% (?) ²⁾	(?)	"
10	"	"	"	" 10 "	0	100	"
11	950°	18	"	" 3 "	0	97.42	2.58
12	1000°	18	"	" 3 "	0	95.16	4.84

¹⁾ Tlenek miedzi w rurce, w której spalał się CO zupełnie niemal się zredukował, wobec czego znaleziono zapewne nieco zbyt małą ilość CO ; % CO był więc zapewne w tem doświadczeniu w istocie nieco większy; % CO_2 jeszcze nieco mniejszy, niż podano.

²⁾ Analiza CO_2 nieudana, obliczono więc tylko w przybliżeniu; w istocie % CO był mniejszy.

Reakcja rozpoczyna się w temperaturze 680° , w tej temperaturze gazy z pieca zaczynają już wywoływać zmętnienie w roztworze wodorotlenku barowego. W temperaturach 700° , a nawet 800° szybkość reakcji jest jeszcze niedostateczna, natomiast w temperaturze 900° i wyżej CO całkowicie przechodzi w CO_2 . Jak widać z tego reakcja



w tych temperaturach przebiega praktycznie do końca, co do temperatur 700° i 800° , to doświadczenia nasze nie dają katagorycznej pod tym względem odpowiedzi. Stały wzrost zawartości CO_2 w gazach w miarę zmniejszania szybkości przepływu tlenku węgla, a szczególnie doświadczenie Nr. 7, gdzie przy bardzo małej szybkości przepływu (różnica ciśnień po obu stronach rurki włoskowatej 3 mm) i długiej warstwie $CaSO_4$ (28 cm) już 91.67% CO przeszło w CO_2 przemawia za tem, że i poniżej 900° równowaga leży całkowicie po stronie CO_2 . Zapewne więc i w niższych temperaturach można całkowicie utlenić CO na CO_2 , trzeba tylko zastosować bardzo długą warstwę i bardzo powoli przepuszczać gaz.

W temperaturze 900° występują w produktach gazowych już ślady SO_2 , ilość SO_2 wzrasta szybko w miarę podwyższania temperatury; obok CaS stwierdzamy w pozostałości po redukcji obecność CaO . Ilości SO_2 , które tu powstają przewyższają znacznie ilości SO_2 , jakie w tych temperaturach i przy tej samej mniej więcej szybkości przepływu gazu wydzielają się wskutek rozkładu $CaSO_4$ bez współudziału CO . Tak np. w temp. 950° nie udało się stwierdzić rozkładu $CaSO_4$ w strumieniu azotu, w strumieniu CO powstało w przeciągu 10 minut 0.0177 gr SO_2 z 18 gr substancji. W temperaturach wyższych otrzymaliśmy przy prażeniu $CaSO_4$ w strumieniu azotu:

W temp. 1000° z 0.5744 gr $CaSO_4$ przez 3 godz.	0.0058 gr SO_2 tj. na 10 gr i godz.	0.0333 gr SO_2
„ 1050 „ 1,3617 „ „ „ 1 godz.	0.0045 „ „ „ „ „ „ „	0.0331 „ „
„ 1150 „ 1,3512 „ „ „ 35 minut	0.0061 „ „ „ „ „ „ „	0.0774 „ „

gdy tymczasem przy redukcji

w temp. 1000° z 18 gr $CaSO_4$ przez 10 minut 0.0326 gr SO_2 tj. na 10 gr i godz. 0.1087 gr SO_2

a więc znacznie więcej nawet, w tym samym czasie i w obliczeniu na tę samą ilość substancji niż przy rozkładzie w temp. 1150° . Należałoby więc z tego wnioskować, że począwszy od temp. 900° mamy do czynienia częściowo z redukcją $CaSO_4$ na $CaSO_3$, który łatwiej niż $CaSO_4$ rozkłada się pod działaniem wysokiej temperatury. Dla ostatecznego potwierdzenia tego poglądu, powszechnie dziś zdaje się przyjętego (p. wyżej) należałoby zbadać rozkład $CaSO_3$, co będzie przedmiotem dalszych doświadczeń. Dziś na poparcie przytoczymy jeszcze wyniki kilku doświadczeń z redukcją $CaSO_4$ węglem w temp. 1000° przy zastosowaniu mniejszej, niż teoretycznie potrzebna ilości węgla. W doświadczeniach tych redukcja węglem, która w niższej temperaturze i wobec nadmiaru węgla prowadzi wyłącznie do CaS , dawała w po-

zostałości dużo CaO , w produktach zaś gazowych znaczną ilość SO_2 i nieco wolnej siarki, utworzonej wskutek reakcji $SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S$, a także niewielką ilość SO_3 . Tak np. w jednym doświadczeniu, gdzie ogrzewano przez godzinę do 1000° mieszaninę $1,1651\text{ gr } CaSO_4$ i $0,1128$ koksu otrzymano w produktach gazowych obok niewielkiej ilości siarki $34,46\%$ $SO_2 + SO_3$ (licząc w stosunku do SO_2 , zawartego w $1,1651\text{ gr } CaSO_4$), w innym doświadczeniu gdzie w łódeczce ogrzewano $1,0769\text{ gr } CaSO_4$ i $0,0989\text{ gr}$ koksu znaleziono $25,81\%$ $SO_2 + SO_3$ i nieco siarki; w obu tych doświadczeniach stwierdzono obecność nierozłożonego $CaSO_4$. W miarę podwyższania temperatury w coraz większej ilości występują między produktami reakcji siarczanu wapnia CaO i SO_2 ; siarczku jest coraz mniej, zupełnie tak samo, jak przy redukcji tlenkiem węgla.

Poniżej 900° przy redukcji tlenkiem węgla znajdowaliśmy w pozostałości stałej wyłącznie CaS . Podajemy wyniki doświadczenia, wykonanego w temp. 860° , które jednocześnie stwierdza, że ogrzewając CaS z roztworem $MgCl_2$ można całą ilość siarki wydzielić w postaci H_2S .

Odważone w łódeczce porcelanowej $0,0700\text{ gr } CaSO_4$ umieszczono w rurze pieca elektrycznego; przepuszczano przez kilka godzin powolny strumień CO ; pozostałość po redukcji wynosiła $0,0363\text{ gr}$; teoretyczne obliczenie na CaS daje $0,0371\text{ gr}$. Pozostałość tę ogrzewano z roztworem chlorku magnezu; wydzielający się H_2S prowadzono do aparatu dziesięciokulkowego napełnionego roztworem jodu o znanym mianie. Znaleziono $0,0169\text{ gr } H_2S$ zamiast ilości obliczonej z $0,0363\text{ gr } CaS$ równej $0,0171\text{ gr}$; wydajność wynosiła więc $98,9\%$. Widzimy zatem, że w temperaturze około 900° tlenek węgla ilościowo redukuje siarczan na siarczek, sam zaś w odpowiednich warunkach ilościowo przechodzi w CO_2 . W doświadczeniach naszych nie przekraczaliśmy szybkości przepływu tlenku węgla, wynoszącej 6 litrów na godzinę, co odpowiadało redukcji około $8\text{ gr } CaSO_4$ na godzinę; gdybyśmy zamiast rury o średnicy $2,1\text{ cm}$ wzięli piec o średnicy np. $2,1$ metra, to moglibyśmy zredukować około 80 kg siarczanu wapnia na godzinę przy długości warstwy 5 cm . W technice długość (wysokość) warstwy byłaby oczywiście kilkadziesiąt razy większa, w odpowiednim stosunku możnaby zwiększyć szybkość przepływu gazu. Obliczając już tylko na dziesięciokrotne zwiększenie szybkości otrzymalibyśmy 800 kg przerobionego siarczanu na godzinę; przy zastosowaniu zasady przeciwprądu ilościowa przemiana zarówno $CaSO_4$ na CaS , jak CO na CO_2 nie powinna przedstawiać żadnych trudności. Szybkość przepływu tlenku węgla, którą wzięliśmy za podstawę do rachunku bynajmniej nie jest tą maksymalną szybkością, powyżej której przemiana CO w CO_2 przestaje być ilościową; według wszelkiego prawdopodobieństwa możnaby przy tej samej długości warstwy tę szybkość jeszcze znacznie zwiększyć; rachunek nasz więc w żadnym razie nie jest chyba zbyt optymistyczny.

W porównaniu do stosowanej dotychczas metody redukcji $CaSO_4$ węglem

ma metoda redukcji tlenkiem węgla wiele stron dodatnich. Redukcja węglem przebiega w temperaturach poniżej 1000° bardzo wolno, w temperaturach zaś wyższych nie otrzymujemy już ilościowo CaS , lecz także CaO , a w gazach SO_2 ; węgiel utlenia się w znacznej części na CO , który z SO_2 daje siarkę, komplikując w ten sposób przebieg reakcji i zmniejszając wydajność. Zużycie węgla przy redukcji węglem jest tylko pozornie mniejsze, reakcja nie odpowiada bynajmniej równaniu $CaSO_4 + 2 C = CaS + 2 CO_2$; w produktach gazowych znajdujemy bardzo dużo CO ¹⁾; dla przeprowadzenia redukcji konieczny jest nadmiar węgla. Przy redukcji siarczanu wapnia tlenkiem węgla przypadają wprawdzie na cząsteczkę $CaSO_4$ cztery cząsteczki CO , ale za to reakcja przebiega w temp. 900° ilościowo zarówno w kierunku zużytkowania CO , jak i $CaSO_4$, a szybkość reakcji w tej temperaturze jest znacznie większa.

Dla porównania podajemy w krótkości wyniki dotychczasowych jeszcze nieukończonych doświadczeń nad redukcją siarczanu magnezu. Przepuszczaliśmy tlenek węgla przez warstwę $MgSO_4$ o długości 15 cm umieszczoną w rurze porcelanowej w piecu elektrycznym. Redukcja zaczyna się w temp. 550°, w temp. 600° znaleziono w produktach reakcji tylko ślady SO_2 , w miarę podwyższania temperatury zawartość procentowa SO_2 wzrastała, znajdowano również stale w produktach reakcji siarkę. Tak np. otrzymaliśmy następujący skład gazów uchodzących z pieca:

Temp.	CO	CO_2	SO_2
600°	61·6 ‰	38·3 ‰	ślady
700°	11·24 „	75·16 „	- 13·6 ‰
800°	13·5 „	68·7 „	17·8 „

Celem zbadania pozostałości po redukcji przepuszczaliśmy CO przez czas dłuższy przez $MgSO_4$ w łódeczce porcelanowej w temp. 780°. Znaleźliśmy:

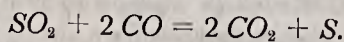
TABLICA IV.

Wzięto substancji	Strata na wadze	Strata na wadze obliczona w przypuszczeniu że cała ilość $MgSO_4$ przeszła w MgO	$MgSO_4$	MgS	SO_2 w % ilości teoretycznej	SO_3	H_2S
0·6103	0·3988	0·4057	0	ślady	83·76	ślady	ślady

W produktach gazowych znaleziono siarkę, obliczając jej ilość z różnicy otrzymamy 12·24‰ siarki. Jak widzimy przebieg reakcji jest tu bardziej

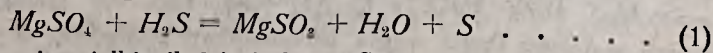
¹⁾ Riesenfeld podaje równanie $CaSO_4 + 3 C = CaS + CO + 2 CO$.

skomplikowany, niż w przypadku $CaSO_4$. W produktach gazowych występuje obok SO_2 także S ; tlenek węgla przynajmniej w tych warunkach, w jakich doświadczenia prowadzono (szybkość przepływu gazu niespełna 3 litry na godzinę) nie przechodzi całkowicie w CO_2 , a podwyższenie temperatury od 700° — 800° zwiększyło nawet zawartość procentową CO w gazach. Jeszcze bardziej złożone stosunki obserwujemy przy redukcji $MgSO_4$ węglem. Wobec nadmiaru węgla redukcja szczególnie w temperaturach niższych prowadzi częściowo do MgS , a w produktach rozkładu znajduje się obok SO_2 także H_2S (z wilgoci zawartej w $MgSO_4$), w miarę zmniejszania ilości węgla zawartość MgS w pozostałości i H_2S w gazach się zmniejsza i wreszcie związki te znikają zupełnie; stale natomiast występuje w produktach gazowych siarka powstała wskutek reakcji

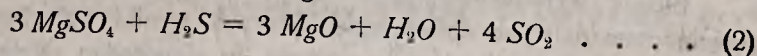


Prócz SO_2 i S znajdowaliśmy w produktach gazowych SO_3 . Tak np. w doświadczeniach w których ogrzewaliśmy $MgSO_4$ z węglem w stosunku około 10:1 w strumieniu azotu przez godzinę w temp. 800° otrzymaliśmy w produktach gazowych 32,84% SO_2 i 11,37% SO_3 ; 26,98% SO_2 i 11,79% SO_3 ; 32,22% SO_2 i 11,94% SO_3 ; ogrzewanie przez 2 godziny dało 44,5% SO_2 i 18,82% SO_3 ; w temp. 1000° otrzymaliśmy przez godzinę 66,73% SO_2 i 6,17% SO_3 ; 65,89% SO_2 i 6,36% SO_3 . Pozostałość w temp. 1000° nie zawierała już prawie wcale $MgSO_4$, w temperaturze 800° natomiast godzinne ogrzewanie nie wystarczało do rozłożenia $MgSO_4$. Zwraca tu uwagę, że ilość SO_3 , jak świadczy porównanie liczb powyżej podanych z wynikami rozkładu $MgSO_4$ (tablica II) była tu większa niż przy rozkładzie $MgSO_4$ działaniem wysokiej temperatury. To samo zjawisko obserwowaliśmy przy rozkładzie $CaSO_4$. Jest to wynik dość nieoczekiwany, nic więc dziwnego, że np. Riesenfeld wcale SO_3 nie szukał i nic o nim nie wspomina. Jakiś błąd metodyczny w naszych doświadczeniach nie wydaje się nam prawdopodobny, dalsze nasze doświadczenia niewątpliwie sprawę tę ostatecznie wyjaśnią.

Naogół o ile z dotychczasowych już prób sądzić można, redukcja $MgSO_4$ węglem i tlenkiem węgla ma mniejsze szanse technicznego urzeczywistnienia niż redukcja $CaSO_4$. Na uwagę jeszcze zasługują projekty¹⁾ redukcji $MgSO_4$ siarkowodorem. Redukcja ta przebiega szybko już w temperaturze 600° , zapewne według równania

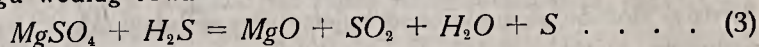


ponieważ wydzielają się wielkie ilości siarki, a SO_2 występują jedynie ślady. Powyżej temperatury 600° zaczyna się wydzielać SO_2 , w temperaturze zaś około 700° reakcja idzie głównie według równania



¹⁾ D. R. P. 12. i. 300716; Am. P. 1213375.

Przepuszczaliśmy siarkowódor przez warstwę $MgSO_4$ długości 15 cm (40 gr), ogólnie przepuściliśmy 0.8433 gr H_2S ; w produktach gazowych znaleźliśmy 4,7891 gr SO_2 ; H_2S jedynie ślady. MgS w pozostałości nie było a jedynie MgO i nadmiar nierozłożonego $MgSO_4$. Gdybyśmy założyli, że reakcja przebiega według równania



tobyśmy otrzymali zaledwie 1.5851 gr SO_2 , gdyby redukcja szła ilościowo według równania (2), to powinniśmy znaleźć 6,3404 gr SO_2 , rzeczywistość leży, jak widzimy pośrodku, bliżej jednakowoż równania (2). Gdyby się udało znaleźć warunki, w którychby można prowadzić reakcję według tego równania ilościowo, metoda redukcji siarkowodorem mogłaby znaleźć pewne zastosowanie w technice. Redukcja siarkowodorem siarczanu wapnia daje CaS , można jednakowoż siarkę siarkowodoru drogą tą przeprowadzić w SO_2 .

Zestawienie.

Z dotychczasowych doświadczeń możemy wyprowadzić następujące wnioski:

1) Redukcja siarczanu wapnia tlenkiem węgla daje poniżej 900° ilościowo CaS , przyczem przynajmniej w temperaturze 900° tlenek węgla przechodzi ilościowo w CO_2 , szybkość reakcji jest dostateczna dla celów technicznych. Siarczek wapnia można, ogrzewając z roztworem chlorku magnezowego ilościowo przeprowadzić w H_2S .

2) Powyżej temperatury 900° w produktach redukcji $CaSO_4$ tlenkiem węgla występują CaO i SO_2 w tym większym stosunku, im wyższa temperatura.

3) Redukcja $MgSO_4$ tlenkiem węgla daje w pozostałości niemal wyłącznie MgO , w produktach gazowych SO_2 i S .

4) Redukcja $MgSO_4$ siarkowdorem powyżej 700° daje w pozostałości MgO , w produktach gazowych SO_2 i wolną siarkę; przy redukcji siarkowdorem $CaSO_4$ powstaje CaS .

5) Przebieg redukcji węglem $MgSO_4$ i $CaSO_4$ różni się tylko pod względem ilościowym; pogląd, że przy redukcji $MgSO_4$ powstaje MgO i SO_2 , a przy redukcji $CaSO_4$ — CaS byłby zbyt ogólny; przebieg redukcji zależy od temperatury i stosunku węgla do siarczanu w mieszaninie. Niższa temperatura i nadmiar węgla sprzyja powstawaniu siarczków: z $MgSO_4$ otrzymujemy MgS obok MgO , z $CaSO_4$ tylko CaS . W temperaturach wyższych i przy mniejszej ilości węgla otrzymujemy z $MgSO_4$ w pozostałości tylko MgO , a w produktach gazowych SO_2 i S , z $CaSO_4$ zaś obok CaS coraz więcej CaO i SO_2 .

Bliższe wyjaśnienie zagadnień wymienionych w punktach 2—5 jest przedmiotem dalszych doświadczeń, których wyniki ogłosimy po wyczerpaniu programu, nakreślonego we wstępie do niniejszego referatu.

PROF. K. SMOLEŃSKI.

BADANIA NAD PIROGENACJĄ ROPY NAFTOWEJ.

(Dokończenie).

Własności rektyfikowanych „benzoli“.

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV	chemicznie czysty węglowodor
Toluol					
granice wrzenia	107°—113°	109°—111°	110,3°—110,8°	—	110,5°
$n_D^{20^\circ}$	1,4826	1,4939	1,4963	—	1,4962
Liczba bromowa	—	0,20	0,10	—	—

Rezultaty rektyfikacji prowadzą do następujących wniosków:

1) Pirogenacja, wykonana w $t = 600^\circ$ — 620° , daje benzol, toluol, zawierające po oczyszczeniu chemicznem jeszcze znaczną ilość węglowodorów postronnych nie aromatycznych, od których nie dadzą się one uwolnić nawet przez staranną rektyfikację. Ponieważ prócz tego przy tej temperaturze pirogenacji otrzymuje się, nawet tak znacznie zanieczyszczonych, benzolu i toluolu znacznie mniej, niż przy temperaturach wyższych, więc temperatura ta musi być uznana za zbyt niską dla pirogenacji, mającej na celu uzyskanie węglowodorów aromatycznych.

2) Pirogenacja wykonana przy $t = 650^\circ$ — 670° daje rezultaty ilościowo i jakościowo o wiele lepsze: w postaci produktów, z których przez rektyfikację można uzyskać benzol i toluol, o zawartości powyżej 90% tych węglowodorów.

3) Pirogenacja, wykonana przy $t = 700^\circ$ — 720° daje możliwość otrzymania przez rektyfikację chemicznie czystego benzolu i toluolu.

Z oczyszczonej frakcji benzolowej otrzymaliśmy destylat, wrzący w $t = 79^\circ$ — 81° (prawie całkowicie $80,0^\circ$ — $80,4^\circ$) o $n_D^{20^\circ} = 1,5009$ i liczbie bromowej = 0,10.

Posiadany przez nas „chemicznie czysty benzol“ od Kahlbaum'a („für Melekulargewichtsbestimmung“) wykazał $n_D^{20^\circ} = 1,5008$, liczba bromowa = 0,19.

Z oczyszczonej frakcji toluolowej otrzymaliśmy destylat, wrzący 109° — 111° (prawie całkowicie $110,3^\circ$ — $110,8^\circ$) o $n_D^{20^\circ} = 1,4963$.

4) Pirogenacja, wykonana przy $t = 750^\circ$ — 770° daje produkty jeszcze wyższej czystości, które nawet w stanie surowym są prawie 100%-ymi węglowodorami aromatycznymi a po oczyszczeniu i rektyfikacji dają chemicznie czyste węglowodory.

Otrzymany benzol wykazał: $d_{15}^{15} = 0,8854$; $n_D^{20} = 1,5010$, L. br. = 0,03.
 Chemicznie czysty benzol: „ = 0,8855; „ = 1,5011, „ —

5) Maksymalny wydatek benzolu, toluolu i ksyloli, razem wziętych, osiąga się przy $t = 700^{\circ} - 720^{\circ}$ i to w ilości 10,8%.

6) Stosunek benzolu do toluolu, mniejszy od jedności przy $t = 600^{\circ} - 620^{\circ}$, wzrasta ze wzrostem temperatury pirogenacji, wynosząc 2,7 przy $t = 700^{\circ} - 720^{\circ}$ i 9,2 przy $t = 750^{\circ} - 770^{\circ}$.

7) Z praktycznego punktu widzenia temperaturą najodpowiedniejszą dla pirogenacji ropy, o ile chodzi o otrzymanie czystego benzolu i toluolu, byłyby temperatury pomiędzy $650^{\circ} - 700^{\circ}$.

BADANIE GAZU.

(Opracowane przy udziale pp. stud. M. Świderka i A. Zetla).

Ciężar właściwy gazu określaliśmy zapomocą znanego przyrządu Schilling'a.

Powtarzamy tutaj dane dla ciężarów właściwych, oraz objętości gazu w m^3 na 100 kg ropy, które już były przytoczone wyżej na str. 212 w T. II.

	I	II	III	IV
Ciężar wł. gazu po przemyciu w pochłaniaczu	0,8525	0,7307	0,5864	0,4444
Waga 1 Lt przy $0^{\circ}/760\text{ mm}$	1,102 gr	0,945	0,758	0,575
Objętość gazu m^3 na 100 kg ropy	39,9	47,6	58,0	70,0

Znalezione ciężary właściwe dotyczą gazu, z którego uprzednio. w pochłaniaczu zostały wymyte „benzole“, ciężary zaś gazu przed przemyciem byłyby odpowiednio wyższe.

Spróbujmy obliczyć w przybliżeniu ciężar właściwy i objętość gazu przed pochłaniaczem, w celu porównania z cyframi podawanymi zwykle dla gazu „olejowego“, a dotyczącymi gazu nieprzemycytego.

	I	II	III	IV
Waga gazu przed pochłaniaczem (= gaz po pochłaniaczu + pochłonięte „benzole“).	47,5	49,5	50,0	48,0%

Przyjmując pochłonięte „benzole“ przeciętnie za benzol rzeczywisty, którego 1 Lt pary przy 0°/760 mm waży 3,487 gr, wyliczymy z ilości pochłoniętych „benzoli“ (patrz Tablica I) następujące dla nich objętości w postaci pary:

I	II	III	IV
1,00 m ^s	1,29	1,72	2,24
stąd objętość gazu przed pochłaniaczem wypadnie:			
40,9 m ^s	48,89	59,72	72,24
a ciężary właściwe:			
0,898	0,783	0,648	0,514

Teraz przechodzę do omówienia sprawy względnej zawartości „benzoli“ (oleju lekkiego) w smole i gazie.

Na str. 213, (p. Tablica III) przytoczyliśmy już dane o tej względnej zawartości „benzoli“. Teraz wyliczymy ilość „benzoli“, zawartych w 1 m³ gazu:

	I	II	III	IV
Ilość „benzoli“ w gr/m ³ gazu przed pochłaniaczami	85,5	92,0	100,5	108,0

Jak widzimy, ilość ta waha się w niewielkich granicach, wynosząc przeciętnie ok. 95 gr w m³.

Ciśnienie pary benzolu wynosi: w 0° — 25,31 mmHg
 „ 10° — 45,25 „
 „ 20° — 76,65 „

Stąd dla powietrza np. nasyconego parą benzolu wyliczają się następujące objętości benzolu w mieszaninie:

przy 0° — 3,33% objęt.
 „ 10° — 5,95 „
 „ 20° — 10,08 „

co wyniesie w gr na 1 m³:

przy 0° — 113 gr

„ 10° — 202 „

„ 20° — 343 „

Temperatura gazów w pochłaniaczu wahała się od 15° do 20°, powinniśmy więc mieć benzolu w m³: 200 — 340 gr. W rzeczywistości mamy go znacznie mniej, co się tłumaczy w następujący sposób:

1) W pochłoniętym oleju lekkim, oprócz benzolu, mamy węglowodory wyższe, jak toluol i t. d., które mają znacznie niższą prężność pary.

2) Główną zaś przyczyną jest fakt, że mamy tu do czynienia nie z gazem, nasycanym wprost benzolem, lecz z gazem, który się styka ze smołą; benzol rozpuszczony w smole jest przez nią bardzo silnie zatrzymywany, prężność jego pary zostaje znacznie zmniejszona. Na zasadzie znalezionych danych moglibyśmy powiedzieć, że prężność pary benzolu zostaje zmniejszona około 2^{1/2} razy.

W gazie świetlnym z węgla zawartość „benzoli“ w m³ wynosi jeszcze znacznie mniej, mianowicie ok. 40 — 45 gr.

W wypadkach stykania się gazu ze smołą mamy do czynienia z rozdziałem „benzoli“ między smołą i gazem, stosunek stężeń „benzoli“ w smole i w gazie powinien więc być dla danej temperatury wielkością stałą:

$$\frac{C_g}{C_s} = K$$

Spółczynnik K pozostaje stałym, póki mamy do czynienia z jednakowym składem gazu i smoły; wraz z ich zmianą ulega oczywiście zmianie.

Ponieważ stężenie „benzoli“ w gazie jest wielkością, we wszystkich doświadczeniach naszych, prawie stałą, powinnyby więc i stężenie „benzoli“ w smole być wielkością prawie stałą. W rzeczywistości znajdujemy jednak cyfry rozbieżne, mianowicie:

	I	II	III	IV
% oleju lekkiego w smole	36,7%	28,8%	19,2%	11,9%

Musimy tu jednak uwzględnić różny skład smoły i oleju w różnych doświadczeniach. W doświadczeniu I mamy w oleju ze smoły nieznaczną zawartość benzolu właściwego, a znaczną toluolu, ksylolli i innych, prócz tego znaczną zawartość węglowodorów aromatycznych, w doświadczeniu IV olej lekki — to prawie czysty benzol.

Wyliczmy dla smoły z poszczególnych doświadczeń, zamiast zawartość oleju lekkiego całkowitego, %-wą zawartość frakcji oleju lekkiego, wrzącej do 100°, co będzie najślusniejsze, wobec tego, że do gazu przychodzą głównie węglowodory wrzące do 100°.

Znajdziemy:

I	II	III	IV
11,6%	11,0%	10,0%	10,0%
Podobnie wyliczymy zawartość w gazie frakcji oleju, wrzącej do 100°:			
58 gr/m ³	71 gr/m ³	76 gr/m ³	85 gr/m ³

Mamy więc C_s (stężenie „benzoli“ w smołe) = 10 — 11, (w % od smoły) a C_g (stężenie „benzoli“ w gazie) = 60 — 85 (gr na m³ gazu) i prawie stały stosunek

$$K = \frac{C_s}{C_g};$$

dla doświadczenia III i IV (smoła wysoce aromatyczna)

$$K = \frac{10}{80} = 0,125.$$

Dla smoły i gazy węglowego mamy:

$$C_s = \approx 3\%$$

$$C_g = \approx 30 \text{ gr/m}^3$$

$$\text{i } K = \frac{3}{30} = \approx 0,100.$$

Kwestję rozdziału „benzoli“ między smołą i gazem poruszyłem tu dlatego, że należyte pojmowanie tej sprawy tłumaczy nam wiele faktów, dotyczących zawartości „benzoli“ w różnych smołach i gazach. Ilość „benzoli“, wymytych z gazu, znaleziona w rozmaitych naszych doświadczeniach, wzrasta, jak to widzieliśmy z Tablicy I i III, wraz ze wzrostem temperatury pirogenacji, tłumaczy się to po prostu coraz to większą objętością otrzymywanych gazów ($\approx 40 \text{ m}^3$ w doświadczeniu I i ok. 70 m^3 — w IV). Większa zawartość „benzoli“ w m³ gazu od pirogenacji ropy, niż w zwykłym gazie świetlnym (ok. 100 gr/m^3 zamiast 40 gr), tłumaczy się większą zawartością oleju lekkiego w smołe. Otrzymywanie w dośw. I i II głównej części oleju lekkiego (85% — 75%) ze smoły, a mniejszej z oleju chłonnego, a w doświadczeniu III i IV — odwrotnie, głównej części (44% — 66%) — z oleju chłonnego, a mniejszy ze smoły — tłumaczy się większą ilością smoły, a mniejszą gazu w doświadczeniu I i II w porównaniu z III i IV.

Dalsze badania miały wyjaśnić skład gazu.

Mieliśmy tu początkowo nadzieję, że uda się nam obejść stereotypowymi ramkami: 1) węglowodory t. zw. ciężkie, a więc po wymyciu benzolu,

głównie nienasycone tłuszczowe; 2) CH_4 i 3) H_2 . (CO_2 i CO gaz z ropy, dla zrozumiałych przyczyn, zawiera znikome ilości, co kilkakrotnie sprawdziliśmy).

Zastosowaliśmy stereotypową metodę analizy gazu z pipetami Hempla z eksplozją po uprzednim pochłonięciu nienasyconych przez H_2SO_4 dym. Jednakże dane osiągnęte przez eksplozję (w pipecie napełnionej wodą) przekonały nas wkrótce, że gazy nasze oprócz CH_4 i H_2 zawierają jeszcze, szczególnie przy niższej temperaturze pirogenacji, C_2H_6 , a prawdopodobnie i wyższe homologi (propan, butan), a może i inne nieznanne jeszcze składniki (typu polimetylenów?). Wobec trudności, na które natrafiliśmy przy próbach urzeczywistnienia eksplozji nad rtęcią (brak rtęci, dostatecznie mocnych pipet) i innych metod, musieliśmy w tej części naszych badań zadowolnić się analizą zwykłą.

Podajemy tutaj te rezultaty, zastrzegając się, że rzeczywistą wartość posiadają w nich tylko cyfry dla węglowodorów ciężkich (nienasyconych), cyfry zaś dla CH_4 i H_2 dla wskazanej przyczyny są dalekie od rzeczywistości¹⁾.

	I ²⁾	II	III	IV
$C_n H_{2n}$	37,4%	28,0%	13,4%	8,8%
CH_4	[62,6%] (?)	[71,0%] (?)	[83,3%] (?)	[56,4%]
H_2	?	[1,0%] (?)	[3,2%] (?)	[34,7%]

Z tych danych widzimy: 1) że ilość nienasyconych węglowodorów w gazie szybko spada ze wzrostem temperatury pirogenacji, wynosząc 37,4% przy $600^\circ - 620^\circ$, a 8,8% przy $750^\circ - 770^\circ$; 2) możemy się domyślać, że ilość wodoru wzrasta wraz z temperaturą pirogenacji, oraz że przy niskiej temperaturze pirogenacji oprócz metanu mamy znaczną zawartość etanu i homologów.

Podajemy jeszcze ilość węglowodorów nienasyconych w m^3 na 100 kg ropy:

I	II	III	IV
14,77%	13,33	7,88	6,19

¹⁾ Nauczeni tym gorzkim doświadczeniem, stosujemy w dalszym ciągu naszych badań odpowiednio przepracowaną metodę podwójnego spalania nad CuO .

²⁾ W rzeczywistości gaz ten zawiera znaczne ilości etanu i wyższych homologów.

Widzimy, że ilość węglowodorów nienasyconych w gazie ze wzrostem temperatury pirogenacji spada (podobnie jak w oleju lekkim).

Dalsze nasze badania nad gazami, tymczasowo nieukończone, mają na celu bliższe wyjaśnienie składu węglowodorów nienasyconych. W tym celu poddajemy je bromowaniu i badamy otrzymane bromki.

Z rezultatów tymczasowych zaznaczamy: 1) że głównym składnikiem wśród nienasyconych, szczególnie przy wyższej temperaturze pirogenacji, jest etylen; 2) że gazy od pirogenacji ropy zawierają względnie znaczne ilości erytrenu, (1,3 butadienu): $CH_2 = CH - CH = CH_2$, który otrzymujemy w postaci pięknie krystalizującego czterobromku, o p. t. $115^{\circ} - 116^{\circ}$; 3) w gazach przy niskiej temperaturze pirogenacji oprócz etylenu znajdują się większe ilości propylenu i butylenu.

Erytren, jak wiadomo, jest jednym z węglowodorów o sprzężonych podwójnych wiązaniach, dających przez polimeryzację syntetyczny kauczuk.

Oprócz gazu właściwego skierowaliśmy jeszcze naszą uwagę na gazy które wydzielają się przy destylacji smoły na olej lekki, przy następnej destylacji oleju lekkiego oraz przy odpędzaniu oleju lekkiego z oleju chłonnego. W gazie ze smoły znaleźliśmy znaczną zawartość erytrenu.

Na zakończenie rozdziału o badaniu gazu podajemy zestawienie rezultatów w postaci Tablicy X.

TABLICA X.
Gaz po przemyciu w pochłaniaczach.

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
1 Obj. gazu w m^3 na 100 kg ropy	39,9 m^3	47,6	58,0	70,0
2 Ciężar wł. gazu	0,8525	0,7307	0,5864	0,4444
3 Waga 1 Lt przy $0^{\circ}/760\ mm$	1,002 gr	0,945	0,758	0,575
4 Zawartość „benzoli“ w gazie przed pochłaniaczem g/m^3	85,5 gr	92,0	100,5	108,0
5 Skład gazu:				
C_nH_{2n}	37,4	28,0	13,4	8,8
CH_4	62,6	72,0	86,6	[56,4] ?
C_2H_6				
H_2				[34,7] ?
6 Węglowodorów nienasyconych $C_nH_{2n} - m^3$ na 100 kg ropy	14,8 m^3	13,3	7,9	6,2
7 Wartość opałowa gazu (obliczona w przybliżeniu): kcalorji na m^3	$\approx 12,000$	$\approx 10,500$	$\approx 9,000$	7,500

BADANIE OLEJÓW „CIĘŻKICH“.

(Opracowane przy udziale st. polit. p. J. Wierusz-Kowalskiego).

Pozostałość po odpędzeniu ze smoły oleju lekkiego (do 170°) poddawano dalszej destylacji, dzieląc destylat na frakcje, analogiczne do odbiegnych przy destylacji smoły węglowej, a więc:

- 1) 170°—230° — Olej „średni“,
- 2) 230°—280° — „ „ciężki“,
- 3) 280°—350° — „ antracenowy,
- 4) Pozostałość „Pak“.

Destylację prowadziliśmy na gołym ogniu, ażeby zbliżyć się do metody stosowanej przeważnie do niedawnych czasów w praktyce przerobu smoły węglowej.

Wypędzenie oleju antracenowego, szczególnie powyżej 320°—330°, przy wykonaniu laboratoryjnym (w retortach ze szkła jenańskiego) staje się operacją bardzo uciążliwą; prawdopodobnie nie udawało się nam doprowadzić destylacji tej frakcji tak daleko, jak to stosuje praktyka przemysłowa.

Osiągnięte rezultaty ze strony ilościowej ilustruje Tablica XI.

TABLICA XI.
Oleje ciężkie ze smoły.

Nr. doświadczenia	I		II		III		IV	
	% na smołę ¹⁾	% na ropę	% na smołę ¹⁾	% na ropę	% na smołę ¹⁾	% na ropę	% na smołę ¹⁾	% na ropę
0 Przedgonu do 170°	0,5%	0,22%	1,0%	0,41%	—	—	—	—
1 Oleju „średniego“ (170°—230°)	10,5%	4,58%	18,2%	7,29%	19,8%	7,35%	15,8%	5,01%
2 Oleju „ciężkiego“ (230°—280°)	15,1%	6,79%	11,8%	4,71%	5,2%	1,93%	7,24%	2,30
3 Oleju „antracen.“ (280°—350°)	12,2%	5,49%	9,1%	3,63%	11,5%	4,28%	11,9%	3,80
4 Paku	24,9%	10,87%	30,4%	12,16%	43,8%	16,24%	52,9%	16,81%

Dane Tablicy XI prowadzą do następujących wniosków:

¹⁾ na smołę pierwotną, całkowitą wraz z olejem lekkim, porównaj Tablicę III.

1) Ilość oleju „średniego“ (zawierającego naftalin), licząc w % na smołę i na ropę, ze wzrostem temperatury pirogenacji wzrasta, ilość zaś oleju „ciężkiego“ (230° — 280°) na ogół spada ilość oleju antracenenowego zmienia się nieznacznie.

2) Zawartość paku w smole ze wzrostem temperatury pirogenacji znacznie wzrasta, wynosząc przy $t = 600^{\circ}$ — 620° ok. 25%, a przy $t = 750^{\circ}$ — 770° — ok. 53%, zbliżając się do zawartości paku w smole węglowej.

Pak, szczególnie przy wyższych temperaturach pirogenacji, otrzymuje się b. ładny, nie różniący się co do własności fizycznych od paku ze smoły węglowej.

Pak ze smoły aromatycznej jest, jak wiadomo cennym artykułem, służącym do wyrobu lakierów, do brykietowania mialu węglowego i t. d.

3) Również wzrasta ilość paku, liczona na ropę, wynosząc przy $t = 600^{\circ}$ — 620° — ok. 11%, a przy $t = 750^{\circ}$ — 770° — ok. 17%.

Pod względem jakościowym destylaty ciężkie ze smoły wybitnie się różnią między sobą w zależności od temperatury pirogenacji.

1) W doświadcz. I-szem (600° — 626°) są to oleje płynne, bez domieszek ciał stałych, o zabarwieniu względnie ciemnym, z silną fluorescencją, zawierają względnie znaczne ilości związków nienasyconych. Po oczyszczeniu kwasem siarkowym i ługiem przedstawiają żółtawo zabarwione olejki o dosyć przyjemnym zapachu.

2) W doświadcz. II-giem (650° — 670°) z destylatów, początkowo płynnych, wydzielają się przy staniu substancje krystaliczne, szczególnie we frakcji 170° — 230° (naftalin) i 280° — 350° (antracen?); ilość surowego naftaliny wynosi ok. 0,80% na ropę, oczyszczonego naftaliny ok. 0,58%; ilość surowego antracenu (licząc na 25—30%-wy) — ok. 0,05% na ropę.

3) W doświadcz. III-em (700° — 720°) destylaty otrzymują się odrazu jako mieszanina ciał płynnych i stałych (krystalicznych); ilość surowego naftaliny wynosi ok. 13% na smołę, czyli ca 4,5% na ropę, ilość oczyszczonego naftaliny ok. 8% na smołę, czyli ok. 3% na ropę, ilość surowego antracenu (25—30%-go) wynosi około 0,6% na ropę.

4) W doświadcz. IV-tem (750° — 770°) otrzymane destylaty krzepną przy staniu prawie całkowicie, szczególnie we frakcji 170° — 230° .

Ilość surowego naftaliny wynosi ok. 16% na smołę, czyli ok. 4% na ropę; ilość oczyszczonego naftaliny wynosi ok. 11% na smołę, czyli ok. 3,7% na ropę, ilość surowego antracenu (25%—30%) wynosi ok. 0,5% na ropę.

Badanie produktów, otrzymanych przy destylacji smoły powyżej 170° ,

prowadzimy w dalszym ciągu, obiecując sobie wiele ciekawego, szczególnie; z poznania destylatów z doświadczenia I-go i II-go.

Wykonana część badań pozwala wypowiedzieć zdanie, że przy wyższej temperaturze pirogenacji ze smoły ropowej dają się uzyskać, w znacznej ilości, takie same węglowodory (naf-talin, antracen), jak zawarte w smole węglowej, lecz w ilo-ściach większych od zawartych w smole węglowej.

Porównanie pirogenacji ropy z wytwarzaniem gazu świetlnego z węgla ilustrują dane, zawarte w Tablicy XII.

TABLICA XII.

	Gazu		$d =$ gazu i war- tość opałowa W	Smoły	Koksu (pozosta- łości w re- torcie)	„Benzoli” w gazie
	kg	m^3				
Ze 100 kg węgla ga- zowego otrzy- muje się prze- ciętnie w gazo- wnictwie $t = 1200^\circ$ i >	~ 18 kg	~ 32 m^3	$d = 0,45$ $W = 5000$ kal.	$\sim 5,0\%$	$\sim 70,0\%$	$\sim 1,2\%$
Ze 100 kg ropy przez pirogenację (III doświad.) $t = 700-720^\circ$ przed pochł. po pochł.	{ 50,0 kg 44,0 kg	{ 59,7 m^3 58,0 m^3	$d = 0,648$ $W = 10,000$ kal. $d = 0,586$ $W = 9000$ kal.	38,0%	9,0%	6,0%

Ze 100 kalorii surowca (węgla ewent. ropy) otrzymuje się

	W gazie	W smole	W koksie
W gazownictwie węglowem	21,0%	6,0%	66,0%
Przez pirogenację ropy (III. dośw.)	48,0%	42,0%	7,0%

Ilości otrzymywanych węglowodorów aromatycznych:

	Czystego benzolu	Czystego toluolu	Czystego naftalinu	Czystego antracenu
Ze 100 kg węgla w gazownictwie	0,03 — 0,05 0,06 — 0,10% ¹⁾	0,03 — 0,04	0,3 — 0,4%	0,01 — 0,02%
Ze 100 kg ropy przez pirogenację (III doświad.)	7,50% 10,3% ²⁾	2,8%	3,0%	∞ 0,15%

Dane tej tablicy pouczają nas, że z jednakowej ilości surowca otrzymuje się:

1) Gazu przez pirogenację ropy $2\frac{1}{2}$ razy więcej na wagę i ∞ 2 razy więcej na objętość, niż przez odgazowanie węgla.

2) Wartość opałowa gazu z pirogenacji ropy jest ok. 2 razy wyższa, niż gazu świetlnego z węgla, otrzymuje się więc kalorii w postaci gazu 4 razy więcej ze 100 kg ropy, niż ze 100 kg węgla.

3) Ciężar właściwy gazu z pirogenacji ropy jest znacznie wyższy, niż zwykłego gazu świetlnego.

4) Ilość smoły przy pirogenacji ropy jest ∞ 8 razy większa, niż przy odgazowaniu węgla.

5) Ilość koksu przy pirogenacji ropy jest ∞ 8 razy mniejsza, niż przy odgazowaniu węgla.

6) Ilość otrzymywanego ze 100 cz. ropy przez pirogenację czystego benzolu i toluolu jest 100—200 razy większa, niż ze 100 cz. węgla w gazownictwie.

7) Ilość czystego naftalinu — ∞ 10 razy większa.

8) Ilość czystego antracenu — ∞ 10 razy większa.

Porównanie ilości rozmaitych produktów oraz zawartego w nich ciepła pozwala wypowiedzieć zdanie, że podczas kiedy gazownia węglowa jest przedewszystkiem wytwórnią koksu, następnie gazu, smołę zaś otrzymuje w nieznacznej ilości, jako odpadek, fabryka pirogenacji ropy byłaby przedewszystkiem wytwórnią gazu i smoły aromatycznej, otrzymując nieznaczne ilości koksu ropowego, jako odpadek.

1) Tylko ze smoły; pochłanianie benzolu i toluolu z gazu świetlnego nie jest normalnie praktykowane.

2) Ze smoły i z gazu przez pochłanianie.

Smola z pirogenacji ropy różni się od węglowej (pogazowej czy koksowniczej) zupełnym prawie brakiem połączeń fenolowych i innych tlenowych, brakiem związków azotowych (amonjaku, zasad pirydynowych i innych), oraz bardzo nieznaczną ilością związków siarkowych (mniejszą lub większą, zależnie od zawartości siarki w ropie). Składa się więc smoła pirogenacyjna prawie wyłącznie z węglowodorów, a przy odpowiednio wybranej temperaturze pirogenacji, głównie z węglowodorów aromatycznych i „paku“. Taki skład smoły pirogenacyjnej czyni z niej pierwszorzędny materiał do otrzymywania węglowodorów aromatycznych: benzoli, naftalinu, antracenu. Otrzymywanie ich ze smoły w czystej postaci, jak to stwierdziliśmy doświadczalnie, jest o wiele łatwiejsze, prostsze i tańsze, niż ze smoły węglowej, przyczynia się do tego również większa ilość zawartości w smole. Benzol i toluol otrzymują się bez specjalnych zachodów wolne od siarczku węgla i wolne od tiofenu, lub zawierające zaledwie ślady tego związku, naftalin przez samo prasowanie otrzymuje się prawie biały i bardzo czysty, antracen wolny jest od karbazolu, co ułatwia oczyszczanie i t. d.

Gaz pirogenacyjny różni się wybitnie od gazu węglowego świetlnego przede wszystkim przez zupełny prawie brak CO_2 , CO i N_2 , dalej przez mniejszą zawartość H_2 , a większą węglowodorów t. zw. ciężkich, wreszcie przez większą zawartość wyższych węglowodorów nasyconych (C_2H_6). W związku z takim składem posiada gaz pirogenacyjny wyższy ciężar właściwy i znacznie wyższą wartość opałową. Surowy gaz pirogenacyjny różni się od surowego gazu węglowego przez brak związków azotowych (NH_3 , związk. cyjanowych) i przez zupełny prawie brak związków siarkowych. Oczyszczanie gazu ropowego, poza skropleniem smoły i przemyciem olejem chłonnym, staje się prawie zbyt ciężkie, co upraszcza robotę i zmniejsza koszty otrzymywania gazu konsumpcyjnego. Naogół, gaz otrzymywany drogą pirogenacji z ropy może być uznany za pierwszorzędny gaz opałowy i świetlny. Ze względu na wysoki ciężar właściwy (znaczna zawartość węglowodorów ciężkich) i wysoką wartość opałową, gaz pirogenacyjny potrzebuje do całkowitego spalania większej ilości powietrza, niż zwykły gaz świetlny, co prowadzi do odmiennej nieco budowy palników.

Praktyczne znaczenie pirogenacji ropy, polega przede wszystkim na możliwości otrzymywania obok gazu świetlnego znacznych ilości węglowodorów aromatycznych, niezależnie od posiadania gatunków węgla, przydatnych dla gazownictwa lub koksownictwa. Dla uzmysłwienia, jakie ilości benzolu i toluolu mogą być tą drogą otrzymywane, podajemy następujące zestawienia:

Wielka gazownia węglowa (w rodzaju warszawskiej), wytwarzająca ok. 170 000 m^3 gazu na dobę, zużywa rocznie około 200 000 t węgla i otrzy-

muje, jako produkt uboczny, ok. 10.000 t smoły, z której przez destylację i oczyszczenie — 100 do 150 t rocznie czystego benzolu i toluolu.

Wyprodukowanie odpowiedniej co do wartości kalorycznej ilości gazu z ropy (lub oleju gazowego), czyli ok. 95.000 m³ na dobę, wymagałoby około 50.000 t ropy rocznie i dałoby ze smoły i gazu 5.000 t czystego benzolu i toluolu, czyli ilość 50 razy większą niż gazownia węglowa; ilość ta prawdopodobnie pokrywałaby z nadmiarem całkowite zapotrzebowanie tych węglowodorów w Polsce.

Dla porównania przypominamy, że przerób całej smoły, otrzymywanej przez wszystkie istniejące gazownie węglowe Polski, dałby rocznie ok. 500 t czystego benzolu i toluolu. Dziś z powodu utrudnionego dowozu węgla gazowego ze Ślązka i dla innych przyczyn otrzymujemy czystego benzolu i toluolu mniej niż 100 t rocznie.

Przyłączenie Górnego Ślązka dałoby nam ze smoły i gazów koksowniczych ok. 10.000 t czystego benzolu i toluolu rocznie, w tej liczbie ok. 1000 t toluolu.

Nareszcie wysyskanie aromatycznych benzyn galicyjskich, przy wydobyciu ropy ok. 1.000.000 t rocznie mogłoby dać prawdopodobnie ok. 5.000 t rocznie benzolu i toluolu.

Z zestawienia tego widzimy, że poza Górnym Ślązkiem, najprostszym źródłem zaopatrzenia Polski w dostateczną ilość czystych węglowodorów aromatycznych byłaby pirogenacja ropy.

Pirogenacja ropy, obliczona na wytwarzanie węglowodorów aromatycznych, miałaby jeszcze tą wyższość nad gazownictwem i koksownictwem, że pozwalałaby przez odpowiedni wybór lub zmianę warunków pirogenacji (głównie temperatury) otrzymywać z tego samego surowca i na tem samym urządzeniu rozmaite ustosunkowanie głównych węglowodorów aromatycznych, przechylając, zależnie od potrzeb rynku, szalę bądź to w stronę otrzymywania toluolu i benzolu, bądź to naftalinu i benzolu, bądź to benzolu, naftalinu i antracenu.

Najodpowiedniejszym surowcem dla pirogenacji będzie t. zw. olej gazowy, czyli destylat, wrzący w granicach 270°—330°, pośredni między naftą a olejami smarnymi, który dla własności swoich (palności i smarności) nie nadaje się do innych celów poza gazownictwem olejowym. Dostateczne ilości tego względnie taniego surowca będziemy zawsze posiadali.

Fabryka pirogenacji ropy, obliczona wyłącznie na produkcję węglowodorów aromatycznych (takie fabryki istniały w Rosji, w Baku) oczywiście źle się kalkuluje, z powodu niemożności wartościowego wyzyskania gazu. Fabryka pirogenacji musi być albo połączona z całokształtem innych fabryk, które zużywałyby gaz do celów opalania, oświetlenia lub wytwarzania energii mechanicznej w silnikach wybuchowych, albo, co rokowałoby największe zyski, być zarazem wytwórnią gazu świetlnego. Gazy pirogenacyjne, otrzy-

mane w wyższych temperaturach, po wymyciu „benzoli“ mogą być użyte, jako gaz świetlny, bądź same przez się (co wymagałoby specjalnej konstrukcji palników), bądź po uprzednim zmieszaniu z gazem ubogim, np. z gazem wodnym. W tym ostatnim wypadku gaz mieszany byłby bardzo zbliżony do gazu wodnego nawęglanego (karburowanego) za pomocą pirogenowanego oleju gazowego. Gaz taki, jak wiadomo, produkuje z powodzeniem cały szereg gazowni. Ponieważ gaz wodny w gazowniach tych zabiera z produktów pirogenacji ropy, wobec wysokiego stosunku ilości gazu wodnego do olejowego, prawie całą ilość „benzoli“, przeto otrzymywana przez nie smoła nie zawiera prawie benzolu i toluolu (natomiast zawiera zapewne znaczne ilości naftalinu i antracenu), wymycie zaś z gazu benzoli obniżyłoby znacznie jego wartość kaloryczną; gazownie takie, nie nadają się przeto do wytwarzania benzoli. Należałoby mieszać gaz wodny z gazem olejowym, oddzielnie wytworzonym, dopiero po skropleniu z ostatniego smoły i wymyciu benzoli; odpowiednią wydawałaby się proporcja 2 obj. gazu wodnego + 1 obj. gazu z ropy.

Naturalnem miejscem powstawania gazowni olejowych, pracujących jednocześnie na węglowodory aromatyczne, byłyby miasta Małopolski, położone przy liniach kolejowych, niedaleko od rafinerij ropy.

Nie podając narazie kalkulacji gazowni olejowej, pracującej na węglowodory aromatyczne i gaz świetlny, bo przy dzisiejszych nienormalnych i zmiennych cenach, żadna kalkulacja szczegółowa nie da się przeprowadzić, wyrazimy tylko zdanie, że jesteśmy głęboko przekonani, iż gazownia taka pracująca na oleju gazowym, w każdym razie powinna się kalkulować nie gorzej niż gazownia węglowa; opieramy się na przeświadczeniu, że „benzole“ (wymyte z gazu), smoła aromatyczna i szczególnie gaz świetlny były zawsze produktami znacznie droższymi od oleju gazowego.

W sprawie teorii pirogenacji.

Teoria pirogenacji, czyli suchej (rozkładowej) destylacji rozmaitych związków organicznych, a szczególnie zawartych w różnych gatunkach paliwa: w drzewie, torfie, węglu kamiennym i brunatnym, łupkach bitumicznych, ropie — daleka jest jeszcze od wykończenia.

Ropa naftowa zdaje się być produktem bardzo odpowiednim do wyjaśnienia podstawowych praw pirogenacji, a to dla przyczyn następujących:

1) surowiec (ropa) i otrzymane z niego produkty (gaz, smoła) nie zawierają prawie zupełnie O_2 , N_2 i S , przedstawiając prawie wyłącznie węglowodory; mamy tu więc do czynienia prawie wyłącznie z pirogenacją węglodorów i przez to względnie ułatwione zadanie badania;

2) ropa daje się podzielić na mniej lub więcej szerokie grupy składników w postaci określonych frakcyj, czego nie możemy dokonać n. p. dla

węgla; pirogenacja poszczególnych frakcyj może ułatwić wykrycie praw rządzących pirogenacją węglowodorów;

3) korzystając z rozmaitego składu typowych rop, możemy poddawać pirogenacji określone grupy węglowodorów, np. parafinowych (ropy amerykańskie), naftenowych (ropy bakińskie), aromatycznych.

4) znając już dziś z grubsza skład ropy, możemy poddawać pirogenacji poszczególne indywidualia w ropach zawarte.

Przez zastosowanie katalizatorów, szczególnie odwodorniających, udaje się badać procesy „pirogenetyczne“ w znacznie niższych temperaturach, co znakomicie ułatwia poznanie przebiegu zjawiska, szczególnie przy użyciu określonych węglowodorów lub ich grup.

Przy pirogenacji ropy i jej składników mamy do czynienia z plynami, które w temperaturze pirogenacji przechodzą w pary; możemy więc z łatwością regulować temperaturę pirogenacji, szybkość przepływu par i t. d., oraz stosować katalizatory. Badania nad pirogenacją (odgazowaniem) węgla natrafiają pod tymi względami na bardzo znaczne trudności doświadczalne.

Z różnych więc względów ropa naftowa jest materiałem bardzo przydatnym do wyjaśnienia podstawowych praw pirogenacji węglowodorów.

Jednym z celów naszych badań jest przyczynianie się do zbudowania całkowitej i jednolitej teorii pirogenacji węglowodorów. Ażeby się przekonać, jak mało jeszcze w tym kierunku zostało zrobione, wystarczy przejrzeć „klasyczne“ podręczniki niemieckie, np. Lunge-Köhler — *Industrie des Steinkohlenteers*, T. I, str. 313—322 lub Engler'a „*Das Erdöl*“, T. I, str. 562—593; w rozdziałach, traktujących o teorii pirogenacji, znajdujemy nagromadzenie poszczególnych poglądów, tak zagmatwanych, (szczególniej przez pseudonaukowe badania praktyków i „wynalazców“), że z trudnością daje się wśród nich odnaleźć nitkę uogólnień, rzeczywiście naukowo udowodnionych. Przystudjowanie natomiast rzeczywiście w swoim rodzaju klasycznych, a rzetelnie naukowych badań nad procesami katalitycznymi, francuskiego uczonego Sabatier'a i jego uczniów, wskazuje nam, że nawet w wielce złożonym przebiegu procesów pirogenetycznych, można po nitce rozplątać kłębek przyczyn i skutków. Poznanie praw, rządzących pirogenacją ropy, pociąga nas nie tylko z ogólnego punktu widzenia, lecz przede wszystkim z tej racji, że spodziewamy się, idąc tą drogą, ułatwić sobie opracowanie takich warunków dla wykonania pirogenacji ropy i jej składników, które pozwolą nam osiągnąć największą sumę pożytecznych dla przemysłu chemicznego produktów, a więc „na dziś“ węglowodorów aromatycznych.

Pirogenacja ropy była do niedawna sprawą otrzymywania gazu świetlnego t. zw. olejowego i cała uwaga techników była skierowaną na otrzymywanie możliwie znacznej ilości dobrego gazu palnego; naszym dążeniem będzie raczej zmniejszenie ilości gazu i zawartych w nim węglowodorów,

natomiast otrzymanie możliwie znacznej ilości węglowodorów (ewentualnie innych związków organicznych), bardziej cennych dla przemysłu chemicznego niż zawarte pierwotnie w ropie.

Pierwsza część naszych badań nie upoważnia nas jeszcze do wyciągania zbyt daleko idących wniosków w sprawie teorii pirogenacji; chociaż więc moglibyśmy przytoczyć pewne uogólnienia, uważamy za wskazane powstrzymać się z ich wypowiedzeniem, aż do czasu nagromadzenia obfitszego materiału doświadczalnego.

Pozwalamy sobie jedynie zwrócić uwagę czytelnika na to, że badania nasze wyraźnie ilustrują stopniowość tworzenia się węglowodorów aromatycznych w miarę wzrostu temperatury: a więc najpierw w niższej temperaturze, kiedy mamy małe ilości węglowodorów aromatycznych, występują głównie wielometylowane (alkilowane) benzole i prawdopodobnie małe ilości metylowanych naftalinów; w miarę podnoszenia się temperatury zamiast metylowanych benzoli, stopniowo, przez związki pośrednie (ksylole, toluol), otrzymują się coraz to większe ilości zwykłego benzolu, jednocześnie tworzą się coraz to większe ilości naftalinów, w tej liczbie zwykłego naftalinu, a wreszcie metylowany i zwykły antracen. Ciekawą jest rzeczą, że badania ostatnich czasów, a szczególnie badania niemieckich chemików i technologów, dokonane w czasie wojny, wykazały, że przypuszczenie o stopniowym przejściu od węglowodorów parafinowych przez nienasycone i inne do aromatycznych, znajduje potwierdzenie w pirogenacji (odgazowaniu) węgla kamiennego, który przy odgazowaniu w niskich temperaturach (500° – 600°) daje smołę, ze składu swojego, co do węglowodorów, zbliżoną do ropy naftowej, t. j. zawierającą głównie węglowodory parafinowe (ewentualnie naftenowe), i dopiero w miarę podnoszenia temperatury tworzą się coraz to większe ilości węglowodorów aromatycznych, przyczem co do tworzenia metylowanych benzoli i t. d. dają się zauważyć te same prawidłowości, jakie znaleźliśmy dla pirogenacji ropy w swoich badaniach. Tak więc pirogenacja (odgazowanie) węgla i ropy zostają do siebie zbliżone teoretycznie.

Praktycznie biorąc węgiel dla państw pozbawionych ropy staje się źródłem „sztucznej ropy“, zaopatrującej kraj w benzynę, naftę, smary; ropa zaś dla nas i innych państw, posiadających znaczne jej zapasy, stać się może źródłem smoły aromatycznej, zaopatrującej nas w benzol, toluol, naftalin, antracen, pak.

W sprawie hipotez o pochodzeniu ropy.

Wspomniane wyżej prace nad odgazowaniem węgla kamiennego w niskich temperaturach, oraz znalezione przez nas rezultaty pirogenacji ropy w różnych temperaturach, tak ściśle wiążą ze sobą węgiel kamienny i ropę, że trudno się jest powstrzymać od wyrażenia przypuszczenia o wspólnem ich pocho-

dzeniu. Ponieważ zaś węgiel kamienny uważany jest powszechnie za wytwór świata roślinnego, w tem samym więc źródle chciałoby się dopatrywać pochodzenia ropy naftowej. Przypuszczeniem najprostszym, choć zarazem dla różnych przyczyn najśmielszym, byłoby zapatrywanie się na ropę, jako na produkt pirogenacji (suchej destylacji) węgla kamiennego czy brunatnego. Rozumiemy dobrze jakie trudności do pokonania piętrzą się na drodze do udowodnienia, chociażby z chemicznego punktu widzenia (nie mówiąc o geologicznym!) podobnej hipotezy. Należy więc patrzeć na wypowiedziane przez nas zdanie, jako na myśl o możliwości — z chemicznego punktu widzenia — takiej hipotezy¹⁾.

Uważamy za przedwczesne dalsze rozwijanie naszej myśli i próby obalania nasuwających się zarzutów. Zamiast tego, uważamy za swój obowiązek zbierać w dalszym ciągu materiał doświadczalny w tej sprawie. Należy go poszukiwać w 3-ch kierunkach: 1) w badaniach nad pirogenacją ropy, 2) nad odgazowaniem węgla, szczególnie w niskich temperaturach i 3) w badaniach nad składem rop, szczególnie „aromatycznych“.

Gdyby dalsze badania dowiodły niemożliwości uzasadnienia hipotezy o wspólnem pochodzeniu węgla i ropy, w każdym razie da się obronić przypuszczenie, już i dzisiaj przez różnych badaczy wypowiedziane, o wytwarzaniu rop naftenowych, „aromatycznych“ i mieszanych z pierwotnych rop parafinowych (lub z pierwotnego materiału podstawowego) przez pirogenację w rozmaitych temperaturach, ewentualnie w zależności od różnych warunków: ciśnienia i udziału katalizatorów.

KRÓTKIE STRESZCZENIE BADAŃ.

Doświadczenia nad pirogenacją jednej z typowych rop zachodnio-galiczyjskich wykazały:

1) że z ropy tej można uzyskać węglowodory aromatyczne w ilościach zbliżonych do otrzymywanych z rop bakińskich, a mianowicie w temperaturach 650^o—700^o—750^o ze 100 kg ropy: 5,2—7,5—8,3 kg czystego benzolu, 3,8—2,8—0,9 kg czystego toluolu, 1,4—0,6—0,3 kg ksyloli, 0,6—3,0—3,7 kg czystego naftalinu, 0,02—0,2—0,15 kg czystego antracenu; prócz tego 14,0—9,0—6,0 kg różnych olejów i węglowod. stałych, oraz 12,0—16,0—17,0 kg

¹⁾ Hipoteza taka staje się szczególnie pociągającą w zastosowaniu do terenu polskiego, który na niewielkim względnie obszarze posiada wśród płodów kopalnych rozmaite gatunki węgla kamiennego i brunatnego, ropy, oraz produkty pośrednie lub odpadkowe domniemanej pirogenacji: gazy ziemne, rozmaite gatunki wosku ziemnego, łupki bitumiczne i inne. Ogarńnięcie tych wszystkich naszych bogactw kopalnych organicznych jednym wspólnem pochodzeniem i ustalenie genetycznego między nimi związku byłoby wielkim tryumfem dla nauki polskiej.

paku; dalej 45,0—44,0—40,0 kg lub 48—58—78 m³ gazu o $d=0,73-0,59-0,44$ i $W=10,500-9,000-7,500$ kal. w m³, nareszcie 7,5—9,0—14,0 kg koksu retortowego;

2) że ilość i jakość otrzymywanych przez pirogenację produktów zależy głównie od temperatury pirogenacji; ze względu na ilość i czystość otrzymywanego benzolu i toluolu najodpowiedniejsze są $t = 680-720^{\circ}$;

3) przez zachowanie odpowiednich warunków pirogenacji — szybkości przepływu ropy i temperatury — można z łatwością uzyskać z ropy węglowodory aromatyczne, które przez zwykłe oczyszczanie dają chemicznie czysty benzol, toluol, ksylole, naftalin i wysoko procentowy antracen.

Szczegółowe dane, dotyczące rezultatów osiągniętych przez pirogenację w $t = 1) 600^{\circ}-620^{\circ}$, 2) $650^{\circ}-670^{\circ}$, 3) $700^{\circ}-720^{\circ}$ i 4) $750^{\circ}-770^{\circ}$ zestawione są w Tablicach: I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X i XI.

W chwili oddawania do druku pracy niniejszej zbliża się do wykończenia następny cykl badań naszych nad pirogenacją ropy, wznowionych w grudniu 1920.

Cykl ten objął: 1) dalsze doświadczenia nad pirogenacją, a mianowicie: a) pirogenację 2-ch innych (oprócz krośnieńskiej) rop galicyjskich (borysławskiej, bitkowskiej); b) pirogenację poszczególnych destylatów ropy krośnieńskiej benzyny, nafty, oleju gazowego, olejów smarnych, resztek podestylacyjnych; c) pirogenację parafiny [przy udziale p. St. Turowicza, p. R. Dobrowolskiego, stud. polit. p. Liwowskiego i p. Taraszkiewiczówny];

2) dalsze badania nad składem olejów ciężkich [stud. p. W. Kowalski]: otrzymywanie czystego naftalinu, oczyszczanie antracenu, a głównie dokładne poznanie węglowodorów aromatycznych frakcji antracenu;

3) ścisłe analizy gazów pirogenacyjnych, otrzymywanych w różnych warunkach pirogenacji [adjunkt p. M. Struszyński, stud. pol. p. Liwowski];

4) dalsze badania nad węglowodorami olefinowymi gazów pirogenacyjnych oraz nad ich zastosowaniem do celów techniczno-chemicznych [stud. polit. p. M. Świderek];

5) dokładne analizy 3-ch gatunków rop, użytych do doświadczeń nad pirogenacją [asyst. p. R. Dobrowolski].

Osiągnięte rezultaty w swoim czasie będą podane do wiadomości publicznej.

Z RUCHU WYDAWNICZEGO.

Mechanik, specjalny zeszyt ciepłny. Warszawa. Październik. Na treść tego wyjątkowo uposażonego numeru składają się artykuły: M. H-n. Źródła i formy energii materialnej. — B. Rzeszotarski, Bilans produkcji i konsumpcji węgla w 1920 r. — J. Harabaszewski, O paliwie. — K. Nowicki, O wyborze kotła parowego i o kotłowni przemysłowej. — Opalanie pyłem węglowym. — R. Biedrzycki, O wyzyskaniu ciepła w silnikach parowych. — O korzyści stosowania pary przegrzanej w maszynach parowych. — B. Rzeszotarski, O wskaźcu (indykatorze). — Prof. S. Biedrzycki, O lokomobilach rolniczych. — J. Kunstetter, O silnikach spalinowych. — S. Biedrzycki i Cybulski, O wyzyskaniu ciepła w instalacjach ciepłych. — Prof. K. Smoleński. O gospodarce cieplnej cukrowni.

Liczne wykresy i ryciny uzupełniają obfitą treść tego zeszytu, który stanowi owoc zbiorowej pracy pierwszorzędnych specjalistów i jako taki stanowi trwały dorobek na polu popularyzacji tej gałęzi wiedzy technicznej, jakiej jest poświęcony.

Z TOWARZYSTW NAUKOWYCH.

POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE (ODDZIAŁ POZNAŃSKI).

Oddział Poznański powstał w lipcu 1920 r. i rozpoczął swą działalność we wrześniu. W ciągu r. 1920/21 odbyło się 7 posiedzeń odczytowych. Odczyty były następujące: Prof. Dr. Pęczalski: „*Badania naukowe a przemysł.*“ Prof. Dr. Hrynakowski, „*Mechanizm tworzenia kryształów i granice ich wzrostu.*“ Prof. Dr. Świętosławski (z Warszawy), „*Kalorymetr adiabatyczny. 2) Rozbieżność wartości mechanicznego równoważnika ciepła.*“ Prof. Dr. Glixelli, „*O adsorpcji i powinowactwie chemicznem.*“ Prof. Dr. Korczyński, „*Niektóre spostrzeżenia nad reakcjami katalitycznymi u związków organicznych.*“ Dr. K. Celichowski, „*O związkach fosforowych w nawozach sztucznych i ich oznaczaniu.*“ Dr. Seyda, „*O oznaczaniu kw. fosforowego jako bezwodnika kw. fosforo-molibdenowego.*“ Inż. Habermann, „*Program chemji w szkołach średnich.*“ — Oddział poznański liczy 41 członków.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

— **Subwencja dla „Przemysłu Chemicznego“.** Ministerstwo Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego poleceniem z dnia 16. IX. 1921 L. 7642 przyznało Instytutowi „Metan“ subwencję pieniężną w kwocie 700.000 Mk na wydawnictwo „Przemysłu Chemicznego“. Wobec tego w nagłówku czasopisma umieszczamy począwszy od niniejszego numeru dopisek: wydawany „z zasiłkiem Min. Wyz. Rel. i Ośw. Publ.“ Subwencja zmniejszy znacznie niedobór wydawnictwa nieuchronny przy tak mało jeszcze u nas rozwiniętym przemysle chemicznym.

— **Targi Wschodnie** w dniach od 25. września do 5 października b. r. ściągnęły do Lwowa pokaźny zastęp chemików, zwłaszcza grupujących się w „Zrzeszeniu Gazowników“ i „Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego“. Stowarzyszenia te odbyły swe zebrania tym razem we Lwowie. Posiedzenia zarządu Z. G. odbywały się w lwowskiej Gazowni miejskiej dnia 3-go października zaś Z. Z. W. P. Ch. zainicjował następnego dnia, w lokalu Polskiego Banku Krajowego obrady chemików i przemysłowców. Na porządku dziennym znalazł się rzeczowy referat przewodniczącego Związku p. E. Trepki, profesora politechniki warszawskiej, na temat potrzeb polskiego przemysłu chemicznego oraz między innymi szczegółowe, przemówienie inż. W. Płużańskiego, Dyrektora Spółki Akcyjnej „Przemysłu Chemicznego w Polsce“ ze Zgierza, W tym też okresie odbyła się w sali Towarzystwa Politechnicznego interesująca prelekcja inż. E. Kwiatkowskiego, docenta politechniki warszawskiej, na temat ogólny: „Rozwój przemysłu chemicznego, jako najważniejszy postulat gospodarczy Polski“. Powyższy odczyt przeznaczony dla szerszych kół odbył się staraniem warszawskiej S. P. P. C. (Sekcji Popierania Przemysłu Chemicznego), która wytknęła sobie za cel szerzenie w społeczeństwie zrozumienia, że przemysł chemiczny, u nas tak nie doceniany, jest właściwie najważniejszym czynnikiem gospodarczym nowoczesnych ustrojów społecznych.



Dnia 28 lipca b. r. zmarł we Lwowie

Prof. Dr. TADEUSZ GODLEWSKI

Profesor zwyczajny fizyki w Politechnice lwowskiej, Członek licznych Towarzystw naukowych w kraju i zagranicą.

Pierwszorządny uczony zajmujący się badaniami ciał promieniotwórczych obejmujący szerokie horyzonty współczesnej fizyki i chemji, znakomity pedagog ukochany przez młodzież i kolegów. Nazwisko śp. profesora Godlewskiego zapisze się trwale w historii polskiej Nauki. Śp. zmarły był członkiem naszego Instytutu Badawczego „Metan“.

Cześć jego niezapomnianej pamięci!