

# 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.

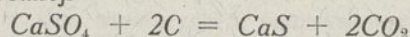
Podczas wojny europejskiej niektóre kraje, zwłaszcza Niemcy zaczęły odczuwać dotkliwy brak surowców do fabrykacji kwasu siarkowego. Zwrócono wówczas uwagę na wielkie ilości siarki, nie znajdującej dotychczas żadnego zastosowania, w bardzo rozpowszechnionych siarczanach wapnia (gips, anhydryt) oraz magnezu (kizeryt) i podjęto próby zużytkowania 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 zużytkowania 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

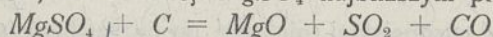


metodę rozkładu siarczanów działaniem wysokiej temperatury. Siarczan magnezu, a szczególnie siarczan wapnia, należą do związków bardzo trwałych, rozkładających się dopiero w bardzo wysokich temperaturach. Próbowano obniżyć temperaturę rozkładu, dodając do gipsu krzemionki, tlenku glinu i żelaza w odpowiednich stosunkach; w ten sposób otrzymywano jednocześnie cement, przyczem siarczan wapnia zastępował zwykle stosowany przy wyrobie cementu węglan. 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 redukować 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 gipsu<sup>1)</sup> 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 oryginał<sup>2)</sup> 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 prowadzimy<sup>3)</sup>. 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

<sup>1)</sup> Przemysł Chemiczny, 4, str. 81 i 106.

<sup>2)</sup> Journal für praktische Chemie t. 100, str. 115 (1920).

<sup>3)</sup> 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.



azotu<sup>1)</sup>; 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 chwywania  $CO_2$  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  $350^\circ$ . 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:

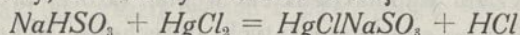
1) Miareczkując ług sodowy kwasem solnym po dodaniu dostatecznej ilości chlorku barowego wobec fenolftaleiny znajdujemy sumę  $SO_2$ ,  $SO_3$  i  $CO_2$ .

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  $SO_2$ .

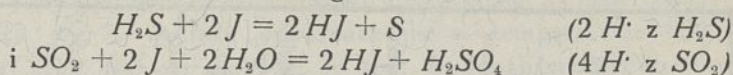
Gdy mamy tylko  $CO_2$ , odpowiedź daje metoda (1); gdy mamy  $SO_2$  obok  $SO_3$  są do wyboru kombinacje metod (1) i (3) lub (2) i (5) lub (2) i (3); gdy wreszcie mamy razem  $CO_2$ ,  $SO_2$  i  $SO_3$  można zastosować kombinacje metod (1), (3) i (4), lub (1), (2) i (3), lub (1), (2) i (5). Metody 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  $H_2SO_4$ ,

<sup>1)</sup> 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 kwasu, powstałe z  $SO_2$  i  $H_2S$  według równań:



co pozwala nam obliczyć ile było  $SO_2$ , 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  $1000^\circ$  ubytku na wadze po godzinnem ogrzewaniu; gaz uchodzący z rury (azot) nie zawierał  $SO_2$ ; w temperaturze  $1000^\circ$  można było już wyraźnie stwierdzić początek rozkładu, jak widać jednak z liczb podanych poniżej rozkład przebiega bardzo powoli nawet w temperaturze  $1150^\circ$ .

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 % $SO_2$ zawartego w $CaSO_4$	
1)	$1000^\circ$	3 godz.	$2\frac{1}{2}$ godz.	0.5744	—	—	2.14
2)	$1050^\circ$	1 godz.	1 godz.	1.3617	0.0045	0.63	0.70
3)	$1100^\circ$	65 minut	50 minut	0.5670	—	—	1.70
4)	$1150^\circ$	35 minut	45 minut	1.3512	0.0073	0.92	0.95



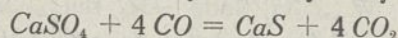
Dla siarczanu magnezu otrzymaliśmy :

TABLICA II.

Nr.	Temperatura	Czas ogrzewania	Czas przepuszczenia azotu	Ilość substancji $MgSO_4$ w gr.	Strata na wadze w gr.	Ilość $SO_2$	Ilość $SO_3$	Suma $SO_2+SO_3$	Strata na wadze w % $SO_3$ zawartego w $MgSO_4$
						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 Mostowitscha<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Centralblatt 1911, I. 1737.



od całkowitego zużycia  $CO$ . W tym celu w pierwszej serji 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  $800^\circ$  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 włoskowatą z obu stron połączoną z rurkami manometru; utrzymując stałą różnicę poziomów cieczy w obu rurkach manometru otrzymywaliśmy stałą szybkość gazu; z rurki włoskowatej 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 tablicy; w produktach gazowych oznaczaliśmy  $CO$ ,  $CO_2$  i  $SO_2$ ; różnicy ciśnień, po obu stronach rurki włoskowatej, 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.

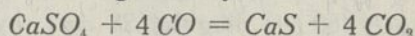
Nr.	Temperatura	Ilość $CaSO_4$ w gr.	Długość warstwy $CaSO_4$ w cm	Różnica ciśnień	Skład gazów uchodzących		
					% $CO$	% $CO_2$	% $SO_2$
1	$700^\circ$	15	5	około 3 cm	83.51	16.49	0
2	"	"	"	" 5 "	93.73	6.27	0
3	"	"	"	" 10 "	94.04 (?) <sup>1)</sup>	5.96 (?) <sup>1)</sup>	0
4	$800^\circ$	18	"	" 3 "	56.32	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	$900^\circ$	18	5	" 3 "	0	100	ślady
9	"	"	"	" 5 "	około 4% (?) <sup>2)</sup>	(?)	"
10	"	"	"	" 10 "	0	100	"
11	$950^\circ$	18	"	" 3 "	0	97.42	2.58
12	$1000^\circ$	18	"	" 3 "	0	95.16	4.84

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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<sub>2</sub>. Jak widać z tego reakcja



w tych temperaturach przebiega praktycznie do końca, co do temperatur 700° i 800°, to doświadczenia nasze nie dają kategorycznej pod tym względem odpowiedzi. Stały wzrost zawartości CO<sub>2</sub> 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 włoskowej 3 mm) i długiej warstwie CaSO<sub>4</sub> (28 cm) już 91.67% CO przeszło w CO<sub>2</sub> przemawia za tem, że i poniżej 900° równowaga leży całkowicie po stronie CO<sub>2</sub>. Zapewne więc i w niższych temperaturach można całkowicie utlenić CO na CO<sub>2</sub>, trzeba tylko zastosować bardzo długą warstwę i bardzo powoli przepuszczać gaz.

W temperaturze 900° występują w produktach gazowych już ślady SO<sub>2</sub>, ilość SO<sub>2</sub> wzrasta szybko w miarę podwyższania temperatury; obok CaS stwierdzamy w pozostałości po redukcji obecność CaO. Ilości SO<sub>2</sub>, które tu powstają przewyższają znacznie ilości SO<sub>2</sub>, jakie w tych temperaturach i przy tej samej mniej więcej szybkości przepływu gazu wydzielają się wskutek rozkładu CaSO<sub>4</sub> bez współdziałania CO. Tak np. w temp. 950° nie udało się stwierdzić rozkładu CaSO<sub>4</sub> w strumieniu azotu, w strumieniu CO powstało w przeciągu 10 minut 0.0177 gr SO<sub>2</sub> z 18 gr substancji. W temperaturach wyższych otrzymaliśmy przy prażeniu CaSO<sub>4</sub> w strumieniu azotu:

W temp. 1000° z 0.5744 gr CaSO <sub>4</sub> przez 3 godz. 0.0058 gr SO <sub>2</sub> tj. na 10 gr i godz. 0.0333 gr SO <sub>2</sub>
„ 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 <sub>4</sub> przez 10 minut 0.0326 gr SO <sub>2</sub> tj. na 10 gr i godz. 0.1087 gr SO <sub>2</sub>
---

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<sub>4</sub> na CaSO<sub>3</sub>, który łatwiej niż CaSO<sub>4</sub> rozkłada się pod działaniem wysokiej temperatury. Dla ostatecznego potwierdzenia tego poglądu, powszechnie dziś zdaje się przyjętego (p. wyżej) należałoby zbadać rozkład CaSO<sub>3</sub>, co będzie przedmiotem dalszych doświadczeń. Dziś na poparcie przytoczymy jeszcze wyniki kilku doświadczeń z redukcją CaSO<sub>4</sub> 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  $1000^\circ$  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  $900^\circ$  przy redukcji tlenkiem węgla znajdowaliśmy w pozostałości stałej wyłącznie  $CaS$ . Podajemy wyniki doświadczenia, wykonanego w temp.  $860^\circ$ , 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  $900^\circ$  tlenek węgla ilościowo redukuje siarczan na siarczek, sam zaś w odpowiednich warunkach ilościowo przechodzi w  $CO_2$ . W doświadczeniach naszych nie przekraczaliśmy szybkości przepływu tlenu 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  $80 \text{ kg}$  siarczanu, wapnia na godzinę przy długości warstwy  $5 \text{ cm}$ . 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  $800 \text{ kg}$  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 tlenu 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  $CO$ <sup>1)</sup>; 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.

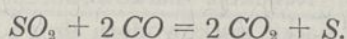
Wzięto substancji	Strata na wadze	Strata na wadze obliczona w przypuszczeniu że cała ilość $MgSO_4$ przeszła w $MgO$	$MgSO_4$	$MgS$	$SO_2$ w % ilości teoretycznej	$SO_3$	$H_2S$
0·6103	0·3988	0·4057	0	ślady	83·76	ślady	ślady

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

<sup>1)</sup> Riesenfeld podaje równanie  $CaSO_4 + 3 C = CaS + CO_2 + 2 CO$ .

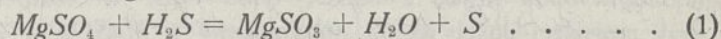


skomplikowany, niż w przypadku  $CaSO_4$ . W produktach gazowych występuje obok  $SO_2$  także  $S$ ; tlenek węgla przynajmniej w tych warunkach, w jakich doświadczenia prowadzono (szybkość przepływu gazu niespełna 3 litry na godzinę) nie przechodzi całkowicie w  $CO_2$ , a podwyższenie temperatury od  $700^{\circ}$ — $800^{\circ}$  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

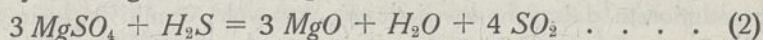


Prócz  $SO_2$  i  $S$  znajdowaliśmy w produktach gazowych  $SO_3$ . Tak np. w doświadczeniach w których ogrzewaliśmy  $MgSO_4$  z węglem w stosunku około 10:1 w strumieniu azotu przez godzinę w temp.  $800^{\circ}$  otrzymaliśmy w produktach gazowych 32,84%  $SO_2$  i 11,37%  $SO_3$ ; 26,98%  $SO_2$  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.  $1000^{\circ}$  otrzymaliśmy przez godzinę 66,73%  $SO_2$  i 6,17%  $SO_3$ ; 65,89%  $SO_2$  i 6,36%  $SO_3$ . Pozostałość w temp.  $1000^{\circ}$  nie zawierała już prawie wcale  $MgSO_4$ , w temperaturze  $800^{\circ}$  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 projekty<sup>1)</sup> redukcji  $MgSO_4$  siarkowodorem. Redukcja ta przebiega szybko już w temperaturze  $600^{\circ}$ , zapewne według równania



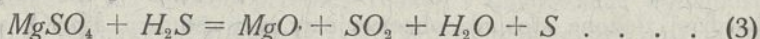
ponieważ wydzielają się wielkie ilości siarki, a  $SO_2$  występują jedynie ślady. Powyżej temperatury  $600^{\circ}$  zaczyna się wydzielać  $SO_2$ , w temperaturze zaś około  $700^{\circ}$  reakcja idzie głównie według równania



<sup>1)</sup> D. R. P. 12. i. 300716; Am. P. 1213375.



Przepuszczaliśmy siarkowodór 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 siarkowodoremi mogłaby znaleźć pewne zastosowanie w technice. Redukcja siarkowodoremi 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  $900^\circ$  ilościowo  $CaS$ , przyczem przynajmniej w temperaturze  $900^\circ$  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  $900^\circ$  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  $MgSO_4$  siarkowodoremi powyżej  $700^\circ$  daje w pozostałości  $MgO$ , w produktach gazowych  $SO_2$  i wolną siarkę; przy redukcji siarkowodoremi  $CaSO_4$  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°
$n_D^{20}$	1,4826	1,4939	1,4963	—	1,4962
Liczba bromowa	—	0,20	0,10	—	—

Rezultaty rektyfikacji prowadzą do następujących wniosków:

1) Pirogenacja, wykonana w  $t = 600^{\circ}$ – $620^{\circ}$ , 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  $t = 650^{\circ}$ – $670^{\circ}$  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  $t = 700^{\circ}$ – $720^{\circ}$  daje możliwość otrzymania przez rektyfikację chemicznie czystego benzolu i toluolu.

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

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

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

4) Pirogenacja, wykonana przy  $t = 750^{\circ}$ – $770^{\circ}$  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 nieprzemyciego.

	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 <sup>3</sup>	1,29	1,72	2,24
stąd objętość gazu przed pochłaniaczem wypadnie:			
40,9 m <sup>3</sup>	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 m<sup>3</sup> gazu:

	I	II	III	IV
Ilość „benzoli“ w gr/m <sup>3</sup> 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 m<sup>3</sup>.

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 *m*<sup>3</sup>:  
 przy 0° — 113 *gr*  
 „ 10° — 202 „  
 „ 20° — 343 „

Temperatura gazów w pochłaniaczu wahała się od 15° do 20°, powinniśmy więc mieć benzolu w *m*<sup>3</sup>: 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, nasyconym 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<sup>1</sup>/<sub>2</sub> razy.

W gazie świetlnym z węgla zawartość „benzoli“ w *m*<sup>3</sup> 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, ksyloli 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, wrzającej 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%
Podobniez wyliczymy zawartość w gazie frakcji oleju, wrzającej do 100°:			
58 gr/m <sup>3</sup>	71 gr/m <sup>3</sup>	76 gr/m <sup>3</sup>	85 gr/m <sup>3</sup>

Mamy więc  $C_s$  (stężenie „benzoli“ w smołe) = 10 — 11, (w % od smoły) a  $C_g$  (stężenie „benzoli“ w gazie) = 60 — 85 (gr na m<sup>3</sup> 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:

$$C_s = \infty 3\%$$

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

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

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 ( $\infty 40 \text{ m}^3$  w doświadczeniu I i ok.  $70 \text{ m}^3$  — w IV). Większa zawartość „benzoli“ w m<sup>3</sup> gazu od pirogenacji ropy, niż w zwykłym gazie świetlnym (ok.  $100 \text{ gr/m}^3$  zamiast  $40 \text{ gr}$ ), 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 homologe (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 rzeczywistości<sup>1)</sup>.

	I <sup>2)</sup>	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°—620°, a 8,8% przy 750°—770°; 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

<sup>1)</sup> Nauczeni tym gorzkim doświadczeniem, stosujemy w dalszym ciągu naszych badań odpowiednio opracowaną metodę podwójnego spalania nad  $CuO$ .

<sup>2)</sup> 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.  $115^0 - 116^0$ ; 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 chłodnego. 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 $0^0/760$ 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		
$CH_4$	}	}	}	[56,4] ?		
$C_2H_6$				62,6	72,0	86,6
$H_2$						[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 odbie-  
nych przy destylacji smoły węglowej, a więc:

- 1) 170°—230° — Olej „średni“,
- 2) 230°—280° — „ „ciężki“,
- 3) 280°—350° — „ antracenyowy,
- 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 antracenyowego, szczególnie powyżej 320°—330°, przy wykonaniu laboratoryjnym (w retortach ze szkła jenajskiego) 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 <sup>1)</sup>	‰ na ropę	‰ na smołę <sup>1)</sup>	‰ na ropę	‰ na smołę <sup>1)</sup>	‰ na ropę	‰ na smołę <sup>1)</sup>	‰ na ropę
0 Przedgonu do 170°	0,5%		1,0%		—		—	
		0,22%		0,41%		—		—
1 Oleju „średniego“ (170°—230°)	10,5%		18,2%		19,8%		15,8%	
		4,58%		7,29%		7,35%		5,01%
2 Oleju „ciężkiego“ (230°—280°)	15,1%		11,8%		5,2%		7,24%	
		6,79%		4,71%		1,93%		2,30
3 Oleju „antraceny.“ (280°—350°)	12,2%		9,1%		11,5%		11,9%	
		5,49%		3,63%		4,28%		3,80
4 Paku	24,9%		30,4%		43,8%		52,9%	
		10,87%		12,16%		16,24%		16,81%

Dane Tablicy XI prowadzą do następujących wniosków:

<sup>1)</sup> 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“ ( $230^{\circ}$ — $280^{\circ}$ ) na ogół spada ilość oleju antracenenowego zmienia się nieznacznie.

2) Zawartość paku w smole ze wzrostem temperatury pirogenacji znacznie wzrasta, wynosząc przy  $t = 600^{\circ}$ — $620^{\circ}$  ok. 25%, a przy  $t = 750^{\circ}$ — $770^{\circ}$  — 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  $t = 600^{\circ}$ — $620^{\circ}$  — ok. 11%, a przy  $t = 750^{\circ}$ — $770^{\circ}$  — ok. 17%.

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

1) W doświadc. I-szem ( $600^{\circ}$ — $626^{\circ}$ ) 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 doświadc. II-giem ( $650^{\circ}$ — $670^{\circ}$ ) z destylatów, początkowo płynnych, wydzielają się przy staniu substancje krystaliczne, szczególnie w frakcji  $170^{\circ}$ — $230^{\circ}$  (naftalin) i  $280^{\circ}$ — $350^{\circ}$  (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 doświadc. III-em ( $700^{\circ}$ — $720^{\circ}$ ) 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 doświadc. IV-tem ( $750^{\circ}$ — $770^{\circ}$ ) otrzymane destylaty krzepną przy staniu prawie całkowicie, szczególnie w frakcji  $170^{\circ}$ — $230^{\circ}$ .

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  $170^{\circ}$ ,



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 (nafталin, antracen), jak zawarte w smole węglowej, lecz w ilościach większych od zawartych w smole węglowej.

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

TABLICA XII.

	Gazu		$d = \text{gazu i wartość opałowa } W$	Smoly	Koksu (pozostałości w retortcie)	„Benzoli“ w gazie
	kg	$m^3$				
Ze 100 kg węgla gazowego otrzymuje się przeciętnie w gazownictwie $t = 1200^\circ \text{ i } >$	$\approx 18 \text{ kg}$	$\approx 32 \text{ m}^3$	$d = 0,45$ $W = 5000 \text{ kal.}$	$\approx 5,0\%$	$\approx 70,0\%$	$\approx 1,2\%$
Ze 100 kg ropy przez pirogenację (III doświad.) $t = 700-720^\circ$						
przed pochł.	{ 50,0 kg	59,7 $m^3$	$d = 0,648$ $W = 10,000 \text{ kal.}$	38,0%	9,0%	6,0%
po pochł.	{ 44,0 kg		$d = 0,586$ $W = 9000 \text{ kal.}$			

Ze 100 kalorji 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	0,03 — 0,04	0,3 — 0,4%	0,01 — 0,02%
	0,06 — 0,10% <sup>1)</sup>			
Ze 100 kg ropy przez pirogenację (III doświad.)	7,50%	2,8%	3,0%	∞ 0,15%
	10,3% <sup>2)</sup>			

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  $\infty$  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  $\infty$  8 razy większa, niż przy odgazowaniu węgla.

5) Ilość koksu przy pirogenacji ropy jest  $\infty$  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 —  $\infty$  10 razy większa.

8) Ilość czystego antracenu —  $\infty$  10 razy większa.

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

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

<sup>2)</sup> Ze smoły i z gazu przez pochłanianie.



**Smoła** 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 zbyteczne, 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 uzmysłowienia, 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 m<sup>3</sup> 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, otrzymanej 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 byłyby 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 otrzymana 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 rafinerji 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.**

Teorja 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 węglowodorów 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 płynami, 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 ( $500^{\circ}$ — $600^{\circ}$ ) 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 hipotezy<sup>1)</sup>.

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-galijskich wykazały:

1) że z ropy tej można uzyskać węglowodory aromatyczne w ilościach zbliżonych do otrzymywanych z rop bakińskich, a mianowicie w temperaturach 650°—700°—750° 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

<sup>1)</sup> 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 odpadowe 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 m<sup>3</sup> gazu o  $d=0,73-0,59-0,44$  i  $W=10,500-9,000-7,500$  kal. w m<sup>3</sup>, nareszcie 7,5—9,0—14,0 kg koksu retortowego;

2) że ilość i jakość otrzymanywanych przez pirogenację produktów zależy głównie od temperatury pirogenacji; ze względu na ilość i czystość otrzymanywanego 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, otrzymanywanych 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 ZAKŁADU TECHNOLOGII OGÓLNEJ ORGANICZNEJ  
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, W MAJU 1921.



## Z RUCHU WYDAWNICZEGO.

**Mechanik, specjalny zeszyt cieplny.** 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 lokomobilih rolniczych. — J. Kunstetter, O silnikach spalinowych. — S. Biedrzycki i Cybulski, O wyzyskaniu ciepła w instalacjach cieplnych. — Prof. K. Smoleński, O gospodarce cieplnej cukrowni.

Liczne wykresy i ryciny uzupełniają obfitą treść tego zeszytu, który stanowi owoc zbiorowej pracy pierwszorzędných 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 małym jeszcze u nas rozwiniętym przemyśle 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.

Pierwszorzędny uczony zajmujący się badaniami ciał promieniotwórczych obejmujący szerokie horyzonty współczesnej fizyki i chemji, znakomity pedagog ukończony 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!