

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ZESZYT 6.

LWÓW, CZERWIEC 1927.

ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TADEUSZ KUCZYŃSKI.

STUDJUM NAD NATURALNEMI EMULSJAMI ROPNEMI OKRĘGU BORYSŁAWSKO-TUSTANOWICKIEGO.

II.

W pierwszej części¹⁾ moich doświadczeń przy badaniu znaku ładunku elektrycznego kropelek wody zawieszonych w emulsjach ropnych doszedłem do przekonania, że można bardzo skutecznie przy pomocy teorii strącania koloidów koloidami przeciwnego znaku wytłumaczyć mechanizm działania niektórych nierozpuszczalnych w ropie preparatów chemicznych służących do rozdzielania emulsyj. Z bardzo wielu poddanych doświadczeniom alkalicznych roztworów mydeł najkorzystniejszym w praktyce będzie użycie takich mieszanin, które — jak to bardzo ściśle ujął Ayres²⁾ — zawierają w równoważnej ilości emulgator antagonistyczny dążący do wytworzenia emulsji o przeciwnej fazie zwartej, a więc w tym wypadku wodnej. Badania Ayresa poprzedziły już częściowe badania podjęte w tej mierze przez Bancrofta³⁾, Clowesa⁴⁾ i innych badaczy⁵⁾.

¹⁾ Przemysł chem. **11**, 188 (1927).

²⁾ E. E. Ayres Jr. U. S. P. 1,454.616 z 10/2 1921, udziel. 8/5 1923. U. S. P. 1,454.617 z 24/2 1921, udziel. 8/5 1923. J. Ind. Eng. Chem. **13**, 1013 (1921).

³⁾ Bancroft. J. Phys. Chem. **19**, 287, 308 (1915).

⁴⁾ Clowes. J. Phys. Chem. **20**, 407 (1916).

⁵⁾ Patrz literatura W. Clayton. Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung. tóm. Dr. I. Farmer Loeb. Berlin J. Springer 1925, str. 78 i 109, patrz także D. R. Dow. i C. E. Reistle jn. Oil Gas. J. 1925, VII.

Pośród środków proponowanych do rozbijania naturalnych emulsyj wymienia się także odpadkowe kwasy porafinacyjne¹⁾.

Gdy rafinujemy produkty naftowe stężonym kwasem siarkowym otrzymujemy przez energiczne mieszanie emulsję, która się ścina po pewnym czasie. Otrzymany gąszcz nadaje się po odgotowaniu nadmiaru wolnego kwasu do rozbijania emulsyj bezpośrednio, lub też po ewentualnym zalkalizowaniu. Na podstawie moich wspomnianych doświadczeń możnaby sądzić, że asfalt będąc kwaśnym, szczególnie przy niedostatecznym odgotowaniu, powinien dawać emulsję o dodatnim ładunku elektrycznym; tymczasem doświadczenie zaprzeczyło temu przedwczesnemu wnioskowi. Gdy w oleju nierafinowanym zawiesiłem kwas siarkowy stężony tak, że emulsja była trwałą osadzał się przy kataforezie na anodzie smolisty kwas siarkowy. Jest to dowodem, że zawieszane kropelki były ujemnie naładowane, a zatem i odpadkowy kwas porafinacyjny zawieszony w oleju, względnie w ropie, musi być ujemnie naładowany i będzie miał zdolność strącania emulsyj o kropelkach wody naładowanych dodatnio. Wynik tego doświadczenia tłumaczę w sposób następujący: Zawieszona kropelka kwasu siarkowego oblepia się natychmiast asfaltem i związkami nienasyconymi tak, że mamy do czynienia raczej z kulką ściętego asfaltu a nie z kwasem siarkowym. Możliwość wprowadzenia próbować tłumaczyć to zjawisko także tym faktem, że stężony kwas siarkowy sam się mało autodysocjuje i że na jego powierzchni następuje typowe skierowanie cząsteczek w myśl teorii Langmuira-Harkinsa. Jeżeli jednak pierwsze rozumowanie jest słuszne, to w takim razie możnaby postawić hipotezę znaku zawieszzonego koloidalnie asfaltu w olejach, znak ten byłby także ujemny, czego jednakże nie zdołałem udowodnić w bezpośrednim doświadczeniu. Mimo to hipotezę tę uznać można za prawdopodobną.

Dla uzupełnienia tych badań kataforetycznych nad znakiem ładunku elektrycznego postanowiłem jeszcze zbadać koloidalne roztwory iłowe w ropie, zwane pospolicie emulsjami iłowymi, które mogą zawierać wodę lub też są bezwodne. Powstanie tych emulsyj zawdzięczamy w kopalnictwie zjawisku, że ropa wydobywająca się ze złoża piaskowego spotyka się z wodą, która wdarła się, wskutek niedostatecznego zamknięcia jej rurami, z warstw łożysk i niesie ze sobą poważne ilości łu. Jeszcze częściej emulsja ta bywa syntezowana na powierzchni w kopalniach przez to, że wydobytą ropę lub emulsję ogrzewa się w dołach ziemnych żywą parą i rozbełtuje się glinę i łu tworzące dno i ściany zbiornika. Bezpośrednie badanie naturalnej emulsji iłowej w ultramikroskopie nie udało mi się z powodu nieprzezroczystości roztworu. Badałem takie emulsje dopiero po rozcieńczeniu węglowodorami lekkimi i otrzymałem przy kataforezie ten wynik, że łu jest naładowany ujemnie, choć sama ropa reagowała kwaśno z powodu obecności fenoli, któ-

¹⁾ R. A. Hallovan przeniesione na Standard Oil Co. U. S. P. 1597461 z 11/6 1925.

remi wydzielono z tej emulsji wodę. Wynik to dość niespodziewany. Według zasady wzajemnego strącania się koloidów przeciwnego znaku nie powinna być trwałą emulsja, która równocześnie zawiera zawieszoną kwaśnie reagującą wodę i ility a mimo to te emulsje są nadzwyczaj trwałe. Wykluczam pomyłkę w doświadczeniu, skoro nawet udało mi się udowodnić bez rozcieńczenia ropy przy kataforezie, że ility wędruje do anody. Rozbijając emulsję odpadkową ze sekcji „Stateland“ zawierającą wodę i ility metodą szybkiej kataforezy zauważyłem po częściowem rozdzieleniu się tej emulsji, że platynowa siatka wirująca tworząca anodę, była całkowicie zabita ility i piaskiem, podczas gdy woda wydzielala się na stojącej katodzie. Stwierdzenie tego ładunku na zawieszonym w oleju ility nasunęło mi myśl możliwości wydzielenia ility przy pomocy sztucznej kwaśnej emulsji, jednakże doświadczenia prowadzone w rozmaitych warunkach nie powiodły się prawdopodobnie skutkiem złego doboru stężeń emulsji. Najwidoczniej rola ility jest zupełnie specyficzną w emulsjach naturalnych. Jeszcze Sherrick (l. c.) zwrócił uwagę na to, że ility są w naturalnych emulsjach bardzo często czynnikiem emulgującym czyli koloidem ochronnym. W całej pełni mogę potwierdzić powyższe zdanie, ponieważ sztucznie syntezowane przezemnie w roztworach koloidalnych ility emulsje wodne wykazywały nadzwyczajną trwałość tak, że nie mogłem ich rozbić przez ogrzewanie. Takie emulsje stawiają również opór nawet przy ogrzewaniu pod ciśnieniem. Jeszcze w roku 1923/4 mając za zadanie rozdzielenie emulsji wodno-ility w ilości około 400 wagonów sprawdziłem, że emulsja opierała się działaniu ogrzewania nawet aż do ciśnienia 20 Atm., odpowiadającemu temperaturze około 200° C. Tę emulsję należącą do firmy „Fanto“ udało mi się rozdzielić przy pomocy ogrzewania w sposób perjodyczny pod ciśnieniem do 6 atm. z dodatkiem około 0,2% technicznego fenolu.

Powyższe doświadczenia nad znakiem zawieszzonego ility udowadniają, że z chwilą, gdy w emulsji naturalnej ility znajdzie się w dostatecznej ilości i utworzy główny koloid ochronny czyli warstwę graniczną, emulsja taka musi być ujemnie naładowana, tak właśnie, jak to stwierdził na emulsjach amerykańskich Sherrick. Odnośnie do tych badań emulsyj ility należy jeszcze dodać, że oznaczenie zawartości ility nie da się przeprowadzić w sposób racjonalny i łatwy. Badana przezemnie emulsja osadowa ility ze sekcji „Stateland“ wykazała, gdy oznaczano je metodą rozcieńczenia i odstawiania przez 24 godz. na ciepło, 62% zanieczyszczeń. Gdy z ponad osadu odlano roztwór benzolowy ropy i nalano na nowo świeżego benzolu, objętość osadu znacznie się zmniejszyła tak, że wynosiła tylko 44% licząc na ropę. Jak z tego widać objętość ility zależy od stopnia zbitcia się osadu i na centryfudze byłaby jeszcze mniejszą. Jedynie oznaczenie wagowe przez odsączenie osadu i wysuszenie go dałoby ścisłe wyniki ale metoda ta byłaby nazbyt żmudną i nie odpowiadałaby wymogom i życzeniom praktyki.

Stwierdzenie, że ropy i piasek ładują się w zetknięciu z ropą ujemnie, wyjaśnia bardzo wiele wypadków dostrzeżonych w praktyce. I tak wiadomo, że filtrowanie emulsji wody w ropie lub w oleju przez piasek¹⁾ lub inne materiały porowate²⁾ powoduje rozbitcie się emulsji. Tłumaczono to działaniem ostrych kantów na kropelki wody i t. p., czego bezwarunkowo nie mogą uznać za uzasadnione. Tworzenie się ładunków przeciwnego znaku na granicy tych dwóch faz tłumaczy w sposób jak sądzę niewymuszony działanie piasku i innych środków porowatych na emulsje. Zjawisko zakłócenia stanu równowagi w roztworach koloidalnych, a nawet przeładowanie się cząsteczek przy sączeniu przez bibułę zauważone już przez T. Malarskiego³⁾, jest zjawiskiem zupełnie podobnym. Niezawodnie przy użyciu tych materiałów o wielkich powierzchniach mamy także do czynienia, przynajmniej w pierwszej chwili sączenia, z zakłóceniem stanu równowagi adsorpcji na powierzchniach koloidu, co także w pewnej mierze musi się przyczyniać do zachwiania równowagi roztworu koloidalnego.

Szybka kataforeza.

Jednym z najważniejszych warunków trwałości układu koloidalnego — co szczególnie podkreślał Smoluchowski — są ładunki elektryczne umieszczone na fazie rozproszonej. Gdy układ przechodzi w stan izoelektryczny wtenczas staje się nietrwały (Hardy)⁴⁾. Najprostszy jest sposób wyładowania zawieszonych cząsteczek przez kataforezę. Niestety przebieg jej jest zwykle bardzo powolny i w wypadku zastosowania do emulsyj ropnych pomimo usiłowań wprowadzenia jej w życie techniczne (Seibert i Brady)⁵⁾ nie dała rezultatów pozytywnych. Jak już wspomniałem w pierwszej części tej pracy zauważone przezemnie zjawisko zanikania kuleczek emulsji w najbliższej okolicy elektrody nasunęło myśl, usuwania tych zmian koncentracji przez mieszanie, w sposób zupełnie analogiczny jak się to wykonuje przy metodzie szybkiej elektrolizy. Rezultatem praktycznym tego doświadczenia byłoby zwiększenie chyżości kataforezy nie przez zwiększanie natężenia pola, ale przez mieszanie cieczy. Celem szczegółowego zbadania zjawiska szybkiej kataforezy postanowiłem zrobić doświadczenia, któreby udowodniły, że rzeczywiście przy szybkim mieszaniu następuje kataforeza znacznie szybciej przyczem usiłowałem przynajmniej w przybliżeniu wykreślić funkcję zależności

1) L. Dittersdorf. D. R. P. 257 194 (1911) i Petroleum Z. 13, 1046 (1918) — patrz także Mc. Kenzie, Erdöl u. Teer 1926, 110 i U. S. P. 1569 695.

2) Hatschek. J. Soc. Chem. Ind. 215, 125 (1910).

3) T. Malarski. Spraw. Akad. Umiej. Kraków. 1918. 72 i Spr. Pol. Tow. Fiz. 1925. z. IV. 1.

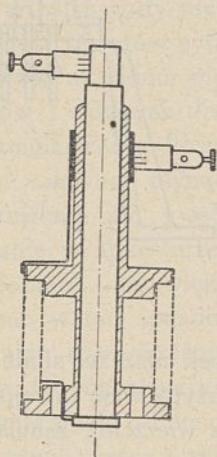
4) Hardy. Z. physik. Chem. 33, 385 (1900).

5) Seibert i Brady U. S. P. 1,290.369 (1919).

kataforezy od ilości obrotów. Dla wykonania tych pomiarów trzeba było najpierw przeprowadzić cały szereg doświadczeń celem głębszego zbadania obserwowanego zjawiska. W pierwszych doświadczeniach użyto aparatu służącego do szybkiej elektrolizy. Wlewano do naczynka różne emulsje naturalne, których kropelki naładowane były dodatnio. Pierwsze pytanie, na które usiłowałem odpowiedzieć, było, co daje lepsze rezultaty, czy jeśli wiruje anoda czy katoda? Próbne doświadczenia wykazały, że przy wirującej anodzie rozdzielanie postępuje znacznie szybciej, aniżeli przy wirującej katodzie. Badania ilościowe nie dały się przeprowadzić na aparacie służącym do szybkiej elektrolizy, ponieważ przy elektrodach odległych od siebie około 3 mm następowały ciągle spięcia przez wydzieloną wodę tak, że równocześnie odbywała się i elektroliza. Jednakże ten jakościowy wynik nasuwa myśl, że gdy katoda jest w spoczynku, czyli gdy względna chyżość płynów względem katody jest większa, to wówczas wydzielanie kropelek przebiega znacznie lepiej. Gdy zaś katoda wiruje, to wówczas wydzielone kropelki z trudnością zlewają się razem, a gdy się nawet połączą we większą kroplę, to ona z powrotem ulega rozbiciu. Zachodzi zatem, być może, zupełnie analogiczne zjawisko, jakie widzimy przy młynku koloidującym, które jak wiadomo polega na tem, że szybko w płynie wirująca tarcza rozbija większe cząsteczki na drobne. To wtórne zjawisko powrotnego rozbijania skoagulowanego koloidu przez szybko wirujące siatki może bardzo komplikować samo zjawisko kataforezy i uczynić zalety szybkiej kataforezy iluzorycznymi.

W opisanym aparacie wirowała elektroda wewnętrzna, być może zatem, że, gdy katoda tworzyła siatkę zewnętrzną pozostającą w spoczynku, to wyładowane na niej kuleczki wody zostały wyrzucone na zewnątrz i tam dopiero w otaczającej cieczy, pozostającej prawie w zupełnym spoczynku, następowała właściwa koagulacja. W takim razie wynikałoby z tego doświadczenia, że szybka kataforeza nada się w zupełności do rozbijania emulsyj, ale należy ją przeprowadzać w ten sposób, aby właściwa koagulacja przebiegała poza częścią wirującą.

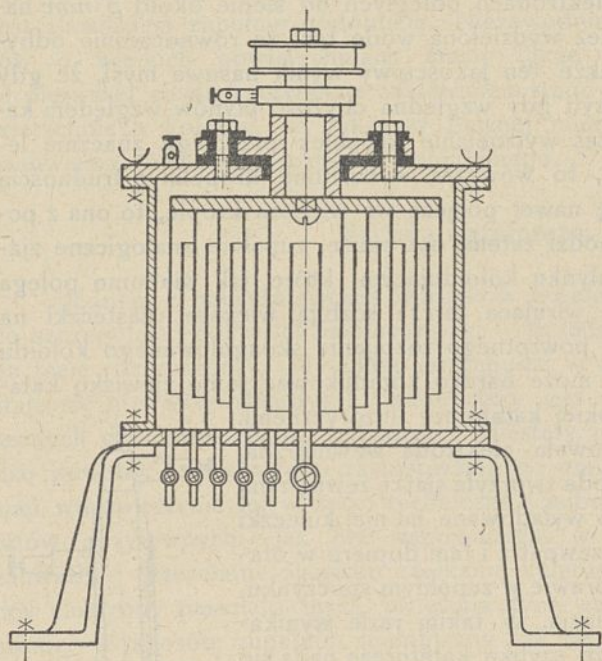
W następnych doświadczeniach postanowiłem przetestować się, czy zachodzi zjawisko szybkiej kataforezy względnie zbitcia emulsji, jeżeli i katoda i anoda wirują z tą samą chyżością. W tym celu zbudowano aparat przedstawiony na ryc. I. Doprowadzenie prądu odbywało się przy pomocy odpowiednich ślizgowych kontaktów a siatki rozpięto na ebonitowym rusztowaniu. W tym aparacie przy najrozmaitszych chyżościach i przy rozmaicie nakładanych potencjałach nie zauważono w zupełności wydzielania się wody. Doświadczenie to udowadnia, że w badanych przezemnie emulsjach siła odśrodkowa wywołana obrotem elektrod nie może sama wy-



Ryc. I.

wrzeń decydującego wpływu na rozbijanie się emulsji. Szybka kataforeza polega na mieszaniu cieczy i na względnej chyżości elektrody względem płynu. Poślizg przy tych cieczach o dużej lepkości jest tak nieznaczny, że nie wywiera wpływu. Z tego doświadczenia widać, że A. Marx¹⁾ w swoim urządzeniu, które jest kompilacją centryfugi i kataforezy, niema zjawiska szybkiej kataforezy, ponieważ u niego i katoda i anoda wirowały z takimi samymi chyżościami.

Wobec osiągnięcia tych wyników zbudowano większy aparat złożony z całego szeregu elektrod cylindrycznych współśrodkowych²⁾ w których



Ryc. II.

tylko co druga elektroda wiruje, a inne pozostają w spoczynku (patrz ryc. II). Elektrody wykonano z powodu chwilowego braku solnotrwałych aljaży, ze zwykłego żelaza pocynowanego. Odległości elektrod wynosiły średnio około 0,5 cm. Emulsję wlewano do przyrządu przez otwór w górnym dnie niezaznaczony na rycinie.

Pierwsze próby czyniono na tym aparacie z emulsją iłową, osadową, wziętą ze zbiorników sekcji „State-land“. Przy 200 obrotach na minutę woda zaczynała się szybko wydzielać i następowało krótkie spięcie.

Wydzielający się ił i piasek niszczył silnie aparaturę. Ta emulsja nie nadawała się do ścisłych badań, użyto więc niższejprocentowych emulsyj z szybu „Kujawy II“, biorąc próbki z wierzchu. Emulsja ta przy potencjale 220 V izolowała w sposób prawie idealny i nawet przy 200 obrotach na minutę praktycznie kataforeza się nie odbywała. Wówczas nałożono potencjał 440 V, poczem natężenie prądu przepływającego wynosiło kilka amperów. Zauważono przytem, tak silne ogrzewanie się emulsji, że musiałem doświadczenie przerwać. Kropelki wody po-

¹⁾ A. Marx. D. R. P. 431.252 11/7, 1923 udzielony 11/7, 1926.

²⁾ Szeregu nieruchomych elektrod używa już Samuel A. Gebner Bakersfield Kalifornia A. P. 1,414.079 12/5 1919 wydany 25/4 1922 przeniesiony na Electric Dehydrating Compagny San Francisco.

większyły się znacznie i były już widzialne, jednak nie doprowadzono do wydzielania się wody w formie zwartej. Powyższe doświadczenia są o tyle pouczające, że wskazują na nadzwyczajną różnorodność zachowywania się różnych emulsyj. Należałoby właściwie przy tych samych odległościach elektrod używać różnych potencjałów, ażeby otrzymywać praktyczne efekty. Jednak ta droga, jakoteż zmienianie odległości elektrod nie mogą prowadzić do celu praktycznego, i dlatego postanowiono przy takich emulsjach użyć bardzo wielkiej ilości obrotów, spodziewając się, że wówczas mimo wszystko odbywać się będzie kataforeza w sposób dostatecznie szybki. I rzeczywiście, ta sama emulsja „Kujawy II.“ (próbka pobrana z wierchu) izolująca doskonale, przepuściła przy 900 obrotach na minutę już 1,6 amp. a przy 1100 obrotach 4 ampery. Oczywiście ogrzewanie się cieczy przy tak szybkiej kataforezie było bardzo znaczne, a do ogrzania przyczyniało się bardzo znacznie wirowanie, na które zużywano około 1/2 HP. Nawet przy dłuższem trwaniu kataforezy woda nie wydzielala się w formie zwartej, lecz w formie grubszych kropelek. Ta sama emulsja, częściowo odczyszczona kataforetycznie od większych kropeł, po należytem odstaniu i wzięciu próbki z wierchu, przy zawartości jeszcze około 20% wody izolowała tak dobrze, że nie przepuściła prądu przy potencjale 220 V nawet przy 1040 obrotach na minutę (dokładność odczytu ampermetru 0.05 amp.).

Następnie przystąpiono do badania średnich próbek różnych emulsyj. Przy tych doświadczeniach zauważono, że skutkiem zawartości wody niezemulgowanej następowały krótkie spięcia. Dopiero kiedy ilość obrotów była odpowiednio wysoka, krótkie spięcia ustawały, ponieważ woda skutkiem siły centryfugalnej układała się na ścianach wirujących cylindrów i wówczas dopiero płynący prąd był prądem kataforetycznym. Przy zmniejszaniu ilości obrotów można było określić wyraźnie moment, w którym zaczynał płynąć prąd elektrolityczny, ponieważ wówczas, skutkiem rozgrzewania się gwałtownego warstewek wody, następowało strzelanie i pukanie w aparaturze. Rzetelne zatem pomiary kataforezy mogły się odbywać dopiero przy większej ilości obrotów niż około 800. Pomiary przeprowadzano w ten sposób, że mierzono ilość amperów płynących przez obwód, notując równocześnie napięcie na końcówkach aparatu służącego do kataforezy. Gdyby zjawisko było czyste, możnaby mierzyć ilości wydzielanej wody w zależności od ilości obrotów, wydzielane jednak kropelki wody były w przeważnej części z powrotem rozbijane na emulsje. Pomiary te zestawiono w następujących tablicach I i II i ryc. III i IV.

Tablica I.

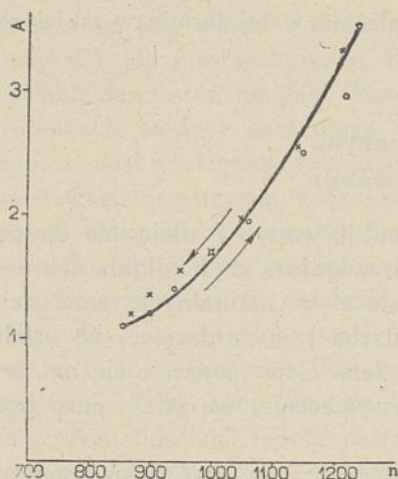
Badana emulsja „Kujawy“ II.

Czas pom.	Obrotów na min.	Amperów	Volt.	Watt.
45''	860	1,1	190	209
1'30''	900	1,2	178	214
2'	940	1,4	174	244
2'53''	1000	1,7	165	281
3'30''	1060	1,95	159	310
4'15''	1150	2,5	140	350
4'52''	1220	2,95	135	399
5'25''	1240	3,25	125	407,5
6'	1220	3,15	130	410
6'45''	1140	2,55	148	378
7'30''	1050	1,95	159	310
8'15''	1000	1,7	170	289
9'10''	950	1,55	178	276
10'10''	900	1,35	180	243
10'55''	870	1,2	184	221
12'	780	1,1	185	204

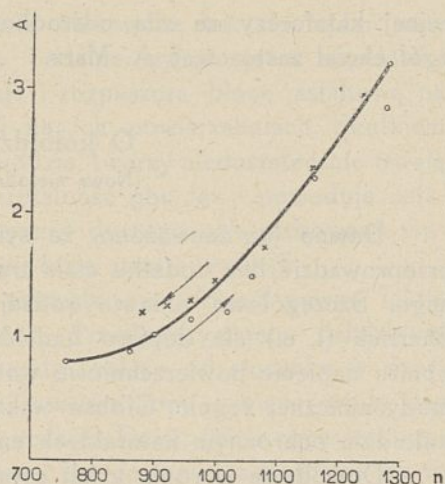
Tablica II.

Badana emulsja „Walka“ I.

Czas pom.	Obrotów na min.	Amperów	Volt.	Watt.
30''	760	0,8	192	153
1'	860	0,9	190	171
1'30''	900	1,025	185	190
2'	960	1,15	180	207
2'30''	1020	1,2	180	216
3'	1060	1,5	158	237
3'30''	1160	2,15	155	333
4'	1280	2,87	138	396
4'30''	1280	3,222	127	410
5'	1240	2,97	135	402
5'30''	1160	2,36	149	352
6'	1080	1,725	165	285
6'30''	1000	1,47	175	257
7'	960	1,3	178	231
7'30''	920	1,25	180	225
8'	880	1,2	185	222



Ryc. III.



Ryc. IV.

Z tablic tych można odczytać, że natężenie prądu przepływającego przez emulsję zwiększa się w miarę ilości obrotów w sposób nieproporcjonalny przy większych obrotach szybciej w granicach badanych obrotów i innych parametrów. W czasie doświadczenia wzrastała temperatura emulsji, a tym samym zmniejszała się lepkość, stąd też pochodzi, że linia powrotna płynących amperów leży zawsze wyżej od linii wznoszenia się szybkości obrotów. Pewien błąd doświadczalny tkwi również w niedostatecznym odczekaniu dojścia prądu do maximum przy danych ilościach obrotów. Gdy wzrasta natężenie prądu, to wówczas spada oczywiście napięcie na końcówkach, bo zmienia się opór aparatury kataforezy, powiększa się ilość watów czyli sprawność prądu. Wyniki te nadają się w całości do reprodukowania, pomimo, że w czasie zmienia się emulsja o tyle, iż kropelki się powiększają, a ilość ich się zmniejsza. Reprodukcyjność wyników można także tłumaczyć tem, że następuje pewien stan równowagi pomiędzy koagulacją kropelek wody a powrotnem ich rozbijaniem przez szybko wirujące cylindry, działające jak młynek koloidalny. Gdy doświadczenia prowadzono na jednej emulsji przez dłuższy przeciąg czasu, wówczas po wypuszczeniu emulsji z aparatury osadzała ona po pewnym czasie pewną ilość wody, dalej wydzielala się gruboziarnista emulsja, a odstała ropa była wcale czystą. Było to wynikiem i szybkiej kataforezy i równocześnie silnego rozgrzewania się emulsji w aparaturze. Jednakże mój aparat nie nadaje się do celów praktycznego rozbijania emulsji, a służył tylko do pomiarów. Przez wprowadzenie ciągłości w przepuszczaniu emulsji przez ten aparat otrzymywałyby się niechybnie emulsje o zachwianym stanie równowagi.

Rezultaty praktyczne możnaby otrzymać tylko przy metodzie kompila-

cyjnej kataforezy ze siłą odśrodkową, — ale nie w tej formie w jakiej na ogół chciał zastosować A. Marx.

O koloidzie ochronnym.

(Nowa metoda syntezy emulsyj).

Dawno już zauważono, że synteza emulsji wody w oleju nie da się przeprowadzić bez dodatku ciała trzeciego, emulgatora czyli koloidu ochronnego. Szczegółowo omawia rodzaj emulgatora w naturalnych emulsjach Sherrick (l. c.) ale dopiero badania Gurwitscha¹⁾ stwierdzające, że asfalt obniża napięcie powierzchniowe wody względem oleju i oparcie się na termodynamicznej regule Gibbsa wskazały bezsprzecznie, że asfalt musi być koloidem ochronnym naturalnych emulsji.

Dowód, że w ropie asfalt gromadzi się na granicy dwóch faz przeprowadziłem znacznie łatwiej, w sposób następujący. Gdy kropelki emulsji otaczają się asfaltem, to pozostała ropa temsamem częściowo się odasfaltowuje. Gdybyśmy zatem częściowo zagęszczoną emulsję oddzielali od reszty ropy przy pomocy np. łagodnego odcentryfugowania, to wówczas moglibyśmy ropę, względnie zasfaltowany olej, zrafinować. Przy użyciu kropelek wody czynność taka jest bardzo niewygodną do uskutecznienia. Natomiast, jeżeli ropę zadamy stężonym roztworem koloidalnym rtęci w oleju i po należytem wymieszaniu pozwolimy rtęci osiąść, względnie ją odcentryfugujemy, to ropa rzeczywiście zrafinowuje się, przybierając kolor o wiele jaśniejszy, a przy użyciu olejów nierafinowanych otrzymujemy zapomocą takiej rafinacji zupełnie identyczne efekty jak przy rafinacji proszkowej. Doświadczenie to nadaje się szczególnie jako pokazowe i porównawcze z rafinacją proszkową.

Również zupełnie pewny dowód, że właśnie ciała asfaltowe gromadzą się na granicy fazy olejowej i wodnej, przeprowadziłem, badając trwałość emulsji przez dodawanie najrozmaitszych rozpuszczalników trzecich, które miałyby naruszyć stan równowagi emulsji, powiększając wzajemną rozpuszczalność tych dwóch faz względem siebie. Z całego szeregu rozpuszczalników okazał się jedynie aktywnym fenol i jego pochodne, charakteryzujące się doskonałą rozpuszczalnością asfaltów. Ponieważ fenol jest mało rozpuszczalny w węglowodorach alifatycznych, przeto fakt ten zużytkowano do celów praktycznych i oparto na nim metodę rafinację produktów naftowych²⁾. Dziwnym zbiegiem okoliczności patent identyczny co do brzmienia i treści z moim został zgłoszony wprawdzie nieco wcześniej przez firmę Dea w Niemczech, lecz wyłożony i udzielony dopiero znacznie później, po 5 latach³⁾.

¹⁾ L. Gurwitsch. *Petroleum Z.* **18**, Nr. 30.

²⁾ *Przemysł chem.* **5**, 153. (1923). P. P. 2695 zgł. 27/8 1922 otrz. 29/8 1925.

³⁾ *Deutsche Erdöl A. G. D. R. P.* 429. 444. zgłoszony 19/3 1921, udzielony 27/5 1926.

Metoda ta jest obecnie dość powszechnie stosowaną tak do badań naukowych¹⁾ jak i w technice²⁾. Dokonane badania wyjaśniają w zupełności działanie fenolu na emulsje. Fenol atakuje i rozpuszcza błonę asfaltową na kropelkach wody i sam ulega adsorbacji na ich powierzchniach. Skutkiem tego, że jest i następnie rozpuszczany w wodzie, tworzy niedostatecznie trwałą warstwę adsorbcyjną, zwiększa rozpuszczalność obu faz i powoduje ostatecznie załamanie się emulsji. Jest to pierwszy do tego celu stosowany środek odznaczający się rozpuszczalnością we fazie zwartej emulsji.

Powyższa teoria działania fenolu pozwala przewidzieć pewne fakta, które doświadczeniem zostały sprawdzone. Przedewszystkiem działalność fenolu i ilość konieczna do rozbicia emulsji zależy od stosunku w danej emulsji ropy do wody. Im emulsja mniej zawiera ropy a więcej wody tem mniejszymi ilościami fenolu potrafimy ją rozbić. Dalej, jeżeli ropa jest aromatyczną rozpuszczającą bardzo łatwo fenol, to ponieważ adsorbcja, jak to ściśle wykazałem³⁾, a także i współczynnik rozdziału między dwie fazy zależy od rozpuszczalności, to oczywiście działanie fenolu jest słabsze.

Trzeci wniosek, który da się wysnuć z tej teorii jest ten, że homologi fenolu, a więc krezole, xylenole i t. p. działać muszą słabiej na emulsje ropne, ponieważ rozpuszczalność ich w węglowodorach jest znacznie większa aniżeli w fenolu. I rzeczywiście dla pewnej emulsji zbiornikowej wystarczało 0,1% fenolu chem. czystego do rozbicia, podczas gdy czystego krezolu trzeba było zużyć 0.15%.

Wreszcie związki aromatyczne posiadające więcej hydroxyli lub innych grup zmniejszających rozpuszczalność w ropie, a zwiększających we wodzie, działałyby prawdopodobnie lepiej na emulsje.

Doświadczeń takich z braku materiału nie przeprowadzono.

Wkrótce po ogłoszeniu moich prac nad działaniem fenolu okazała się praca van Dodd'a⁴⁾, potwierdzająca w pewnej części powyższe obserwacje z tą jednak odmianą, że autor ten miał w rękach emulsję alkaliczną i skutkiem tego bardzo wiele reakcji odbywało się inaczej i musiał używać dodatku kwasu siarkowego do fenolu, aby te emulsje odalkalizować. Stwierdziłem, że na silnie alkaliczne emulsje syntezowane sztucznie z ropy borysławskiej, fenol nie działa.

Asfalt, jak każdy emulgator, działa w emulsjach ropnych przez to, że zmniejsza napięcie powierzchniowe. Można jednak pomyśleć obniżenie napięcia międzyfazowego, a zatem syntezy trwałej emulsji, bez dodatku emulgatora. Możliwość takiej syntezy nasuwa praca Lewis'a⁵⁾. Przeprowadza on

¹⁾ Vendracek. *Petroleum*, Z. **21**, 1039 (1925).

²⁾ Dr. A. Fürth. *Braunkohle*. Lipsk 1926.

³⁾ *Przemysł chem.* **8**, 207 (1926).

⁴⁾ H. Dodd. *Chem. Met. Eng.* **28**, 249 (1923).

⁵⁾ Wm. C. Mc. C. Lewis. *Kolloid — Z.* **5**, 91 (1909).

następujące rozumowanie. Krople emulsji są naładowane elektrycznie i dzięki temu istnieje na nich pewne ciśnienie, które stara się te krople rozerwać. Lewis oblicza, że to rozrywające ciśnienie jest odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi promienia, napięcie zaś powierzchniowe, którego składowa radialna jest odwrotnie proporcjonalna do pierwszej potęgi promienia, jest tą siłą, która nie pozwala na rozleczenie się kropli. Gdy te dwie siły ze sobą się zrównają, co przy danym ładunku może mieć miejsce tylko przy pewnych wielkościach promienia, to wówczas ta kropla zachowuje się tak, jakby te siły nie działały. Chociaż wyniki jakie otrzymuje autor na podstawie tych rozumowań niezupełnie przemawiają do przekonania to jednak to rozumowanie pozwala na wyciągnięcie daleko idących wniosków, przypominając o znanym fakcie, że ładunek elektryczny działa w kierunku rozerwania ciała.

Dawno już było wiadomem z doświadczenia, że silnie naładowane przez potarcie ciała stałe mogą się rozsypać w proszek skutkiem napięcia elektrycznego. Przy tych doświadczeniach pierwszy raz zetknięto się z działaniem ciśnienia, spowodowanem własnym odpychaniem się ładunku elektrycznego, rozmieszczonego na powierzchni. Jeżeli zatem naładujemy kroplę wysokim potencjałem, to wówczas musi nastąpić moment, w którym kropla rozsypie się na pewną ilość drobnych kropelek, przez co powiększy się sumaryczna powierzchnia, a zmniejszy promień kulek; działanie naboju elektrycznego wówczas zmaleje. Wykorzystał ten fakt Püning¹⁾ przeprowadzając następujące doświadczenie. Z wązkich otworów wypływał płyn przewodzący prąd elektryczny. Gdy ten płyn połączono z biegunem transformatora o wysokim napięciu spadające krople rozpylały się w zupełności na drobny deszczyk. Celem pracy Püninga było zbijanie pyłu z gazów. Powyższe prace nasunęły mi myśl możliwości wkraplania cieczy przewodzącej do izolującej przy pomocy zanurzonej pipety, a po nałożeniu wysokiego potencjału można się było spodziewać, że wypływające krople rozpylą się mniej lub więcej zależnie od użytego napięcia, bezwładności i innych parametrów, i że w ten sposób będzie można syntezować emulsje w sposób niezmiernie wygodny.

Nadto można było przypuszczać, co się okazało w doświadczeniu mylnem, że taka emulsja będzie trwała nawet bez obecności koloidu ochronnego, ponieważ napięcie powierzchniowe kropelek będzie w zupełności zneutralizowane ładunkiem elektrycznym.

W doświadczeniach okazało się, że rzeczywiście w ten sposób można doskonale rozpylić np. wodę lub roztwory wodne w oleju i otrzymywać emulsje, których cząsteczki są tem mniejsze im wyższy potencjał został użyty do rozpylania. Przy wodzie i oleju czystym już przy potencjale około 35.000 V. na transformatorze czyli 17500 V względem ziemi (drugi biegun nieuziem-

¹⁾ H. Püning D. R. P. 262 882 z 16/1 1913. — C. F. R. Koch D. R. P. 300 589 z 6/2 1916.

niony), rozpylenie było doskonałe i tworzyło koloid, którego kropelki były dla oka niewidzialne. Przy niższych potencjałach rozpylenie było gorsze. Przy rtęci i oleju trzeba było użyć potencjałów znacznie wyższych (około 120.000 V a więc conajmniej 60.000 V względem ziemi), aby uzyskać rozpylenie na szarą emulsję.

Skoro zatem ta metoda syntezy emulsji okazała się niezmiernie praktyczną i bardzo łatwą do przeprowadzenia postanowiono ją nieco bliżej zbadać, zwłaszcza, że dotychczasowe metody otrzymywania emulsyj są bardzo kosztowne i długo trwające. Najczęściej bowiem syntezujemy emulsję¹⁾ przez bezpośrednie rozpylenie energią mechaniczną, wstrząsając lub mieszając, przy czem tylko mała część energii zużytkowuje się na rozproszenie jednej fazy, czynimy to także metodą termiczną dyspersji, np. przez wprowadzenie pary i skropienie jej w innym medjum, a wreszcie przez wytwarzanie łuku elektrycznego między elektrodami utworzonymi z jednej cieczy w otoczeniu drugiej cieczy, przy użyciu stałego lub zmiennego prądu. Praktycznie przeprowadza się syntezy najlepiej przy pomocy młynka koloidalnego²⁾. Przy wszystkich tych metodach wydajność energii jest niezmiernie małą, ponieważ większa część wprowadzonej energii zamienia się na ciepło. Idealna ilość energii potrzebnej do syntezy da się łatwo obliczyć, ponieważ musimy wytworzyć wbrew sile napięcia powierzchniowego ogromne powierzchnie styku i praca w to włożona równa się iloczynowi napięcia powierzchniowego pomnożonego przez powierzchnię. Nowa tu przezemnie podana metoda syntezy emulsyj polega teoretycznie tylko na doprowadzeniu pewnego ładunku elektrycznego do kropli w tym celu, aby zniweczyć działanie napięcia powierzchniowego, musi się jednak ponieść pewne straty energii, w ogrzewaniu się dielektryku, w energii kinetycznej rozpadającej się kropli na drobne kropelki, w tarcjach wewnętrznych i t. d.

W myśl powyższych rozważań należałoby się spodziewać, że rozpylenie elektryczne uda się lepiej przy pomocy prądu stałego. Doświadczenia wykazały, że i prąd jednokierunkowy pulsujący, a także i prąd zmienny o 50 perjodach doskonale nadają się do rozpylenia. Jeżeli nie użyto żadnych koloidów ochronnych przy syntezie, to w wypadku użycia wody i oleju nie otrzymywano trwałych emulsyj i wogóle nie udało się syntezować wysoko procentowych emulsyj. Przyczyna leżała także i w tem, że prądy zmienne o wysokiem napięciu z powrotem mogą zbijać emulsję. Emulsje syntezowane osiadały się po kilku dniach, a najdłużej po kilku tygodniach. Natomiast emulsje rtęciowe wykazywały trwałość bardzo znaczną i niezauważono tendencji do zlewania się zawieszonych kropelek w duże krople. Oczywiście emulsja rtęci, jako bardzo ciężka osadzała się po pewnym czasie na dnie,

¹⁾ Iwar Nordlund. Kolloid — Z. 26, 121 (1920).

²⁾ Plauson, opis B. Block. Z. angew. Chem. 34, 25 (1921).

ale przez lekkie zmieszanie można było regenerować z powrotem równomierne stężenie. Nie można jednak stanowczo twierdzić, że w danym czystym oleju transformatorowym węglowodory wysokocząsteczkowe nie stanowiły pewnego rodzaju ochronnego koloidu. Dla otrzymania trwałych emulsyj wody w oleju trzeba było i przy tej metodzie dodawać koloidu ochronnego albo do wody albo do oleju. Zawiodła zatem nadzieja, ażeby przez rozpylenie elektryczne otrzymać można trwale emulsje bez koloidu ochronnego.

Dla bliższego zbadania tej metody syntezy emulsji postanowiłem zbadać znak ładunku kropelek wody, względnie roztworów wodnych, bez obecności koloidu ochronnego; spodziewałem się bowiem, że znak ten będzie można zupełnie dowolnie regulować, rozpylając już to biegunem dodatnim już to biegunem ujemnym. Tymczasem zawsze, a więc także przy rozpylaniu ujemnym, zawieszane kropelki wody miały ładunek dodatni, co stwierdzano przy pomocy kataforezy, także roztwory wodne równowartościowych katjonów i anjonów dawały zawiesinę dodatnio naładowaną. I kwaśne i alkaliczne roztwory w wypadku użycia najczystszeo oleju transformatorowego dawały emulsje dodatnio naładowane. Powyższe fakty dają pewien wgląd w mechanizm rozpylania. Nie jest on najwidoczniej taki prosty jakiego spodziewałem się na początku na podstawie teorii zmniejszania napięcia powierzchniowego przez ładunek elektryczny. Wprowadzenie ładunku na kropelkę zawieszoną powoduje powstawanie w otoczeniu naboji influencyjnych przeciwnego znaku, które przyciągają tę kropelkę równomiernie ze wszystkich stron, o ile rozłożenie przedmiotów naokoło jest równomierne. Powstałe naboje influencyjne działają przyciągająco na kroplę, którą rozrywają. Naboje influencyjne mogą powstawać w przewodnikach otaczających nasze urządzenie, a także i w dielektrykach przez ich polaryzację. Gdyby wziąć tylko polaryzację pod uwagę, to wówczas c. p. rozpylenie będzie tem łatwiejsze im medjum, w którym pracujemy, ma wyższą stałą dielektryczną. Doświadczenie potwierdziło w całości to wnioskowanie. Nie udało się rozpylić rtęci w powietrzu potencjałem do 220 K. V., zauważono tylko pozorne zmniejszanie się napięcia powierzchniowego t. j. ilość kropeł wypływających z odpowiedniego stalagmometru znacznie się powiększała. Natomiast w rozmaitych rozpuszczalnikach organicznych, a w szczególności w różnych węglowodorach, alkoholach, eterach, ketonach, rozpylenie było tem łatwiejsze, a więc mogło być przeprowadzone tem niższym potencjałem, im wyższa była stała dielektryczna tego medjum. Niestety skutkiem braku urządzeń pomiarowych wysokiego napięcia nie oznaczono ilościowo potencjału potrzebnego do zupełnego rozpylenia, mierzono tylko napięcie na cewce pierwotnej transformatora. Oczywiście nie uwzględniano także poprawki w odniesieniu do wielkości napięcia powierzchniowego rtęci względem danych medjów. Ponieważ rozpylenie jest zależne od pola elektrycznego, przeto przy zwykłym rozpylaniu rtęci lub wody w oleju, ustawienie w pobliżu aparatury płyt przewodzących ładowanych elektrostatycznie

drugim biegunem transformatora, powodowało zwiększenie się intensywności rozpylania, które można już było przeprowadzić potencjałem o wiele mniejszym niż pierwotnie. Można było nawet dokonać rozpylenia nie ładując zupełnie cieczy mającej być rozpyloną, ale tylko otoczenie, np. płyty ułożone pod naczyнием, w którym miało się rozpylenie odbywać.

Dopiero ściśle ilościowe pomiary potrzebnych napięć i zużytych przy rozpylaniu energii będą mogły dać wgląd w zupełną istotę tego skomplikowanego mechanizmu rozpylania.

O stałej dielektrycznej olejów przed i po rafinacji.

W poprzednim ustępie udowodniono, że ciała asfaltowe gromadzą się na granicy dwóch faz i że można dzięki temu nawet emulsjami rafinować ropę względnie oleje. Mamy tu zatem do czynienia ze zjawiskiem zwykłej adsorpcji. Zjawisko to może być ujmowane w bardzo różny sposób. Termodynamicznie według Gibbsa adsorpcja jest wynikiem nagromadzenia się na powierzchni granicznej ciał obniżających napięcie powierzchniowe. Mimo, że wzory na podstawie powyższego rozumowania wyprowadzone zawierają w sobie bardzo wiele prawdy, to jednak nie zupełnie zgadzają się z doświadczeniem. Langmuir ¹⁾ pojmuje adsorpcję jako wynik nasycania się niewysyconych jeszcze wartościowości ubocznych. Można także ujmować adsorpcję jako zjawisko czysto elektryczne, co w zakresie rafinacji olejów wypowiedziałem równocześnie z W. Tarassowem ²⁾. Liczne prace, szczególnie Iliina ³⁾ wyjaśniły w tej dziedzinie niektóre fakta, ale mimo to istnieją jeszcze rażące sprzeczności z doświadczeniem.

Oparcie się na regule Coehena, która głosi, że na granicy dwóch faz powstawać muszą ładunki elektryczne w zależności od stałej dielektrycznej, nasuwa przypuszczenie, że to naelektryzowanie się będzie tem większe im większą jest różnica stałych dielektrycznych. W myśl ogólnego ujęcia drugiej zasady termodynamiki, wszystkie zjawiska będą szły po tej linii, aby zmniejszyć powstałą energję swobodną, skutkiem czego musi nastąpić adsorpcja w medjum o niższej stałej dielektrycznej tego rodzaju, aby zmniejszyła się różnica stałych dielektrycznych w miejscu styku. Powyższe ujęcie kwestji zezwala na wyciągnięcie znowu bardzo daleko idących wniosków, które byłyby aktualne w momencie udowodnienia tez, wymagających bardzo wielkiego materiału doświadczalnego. Przedewszystkiem zatem postanowiłem zbadać stałą dielektryczną olejów przed rafinacją i po rafinacji celem udowodnienia, że rzeczywiście oleje porafinacyjne mają niższą stałą dielektryczną

¹⁾ Langmuir. J. Am. Chem. Soc. **38**, 2267 (1916), **39**, 1883 (1917) i **40**, 1361 (1918).

²⁾ W. Tarassow. Physik. Z. **25**, 369 (1924). — T. Kuczyński. Przemysł chem. **6**, 244 (1924).

³⁾ Patrz literaturę Przemysł chem. **7**, 156 (1925).

niż przed rafinacją, czyli, że ciała zaadsorbowane posiadają wyższą stałą dielektryczną. Badano oleje, rafinowane już to chemicznie t. j. kwasem siarkowym a także i proszkami odbarwiającemi. Pierwsza z tych rafinacyj zaczyna się z reguły od zjawisk fizycznych adsorpcji i ma pewne wspólne cechy z rafinacją fizyczną.

Do oznaczania stałej dielektrycznej posłużyłem się metodą Nernsta ¹⁾, ulepszoną przez wielu autorów ²⁾, opartą na dawnych metodach i badaniach Palazza i Salvioni'ego ³⁾ używaną do najnowszych czasów także przy bardzo precyzyjnych oznaczeniach ⁴⁾. Użyłem tej metody, pomimo że nie jest najdokładniejszą i że została prześcigniętą przez metody bardziej modernistyczne ⁵⁾, ponieważ jest łatwiejszą do opanowania a dzięki temu zmniejsza się prawdopodobieństwo popełniania błędów metodycznych. Przy badaniu i cechowaniu aparatu zestawionego w myśl powyższych publikacyj wprowadziłem pewne modyfikacje. Szczególną uwagę poświęciłem generatorowi drgań.

Ton otrzymywany w telefonie nie zawsze jest dość wyraźny i rzadko kiedy daje się otrzymać zupełną ciszę lub choćby wyraźne minimum szmerów. Obszerne doświadczenia nad tem zagadnieniem doprowadziły do rezultatu, że przedewszystkiem praca przy wysoko zmiennych częstościach prądu wymaga nadzwyczajnie dokładnej izolacji, unikania jakichkolwiek krzyżowań drutów i usunięcia możności indukcji w rozpiętych drutach, co szczególnie jest ważnem przy budowie odpowiedniego komutatora. Kondensatory nie mogą być izolowane presspanem, jedynie izolacja ebonitowa dopuszcza pracę przy względnej wilgoci powietrza około 50%. Przy wyższej wilgoci, zdaje się skutkiem hygroskopijności pyłu, który osiada na izolacjach, prądy pełzają w aparaturze w sposób nie dający się kontrolować i powodują niemożność otrzymania jakiegokolwiek wyraźnego minimum w telefonie. Dlatego też pracowałem tylko w dnie zupełnie suche lub też sztucznie suszyłem powietrze otaczające moją aparaturę. Równocześnie musi się zwrócić baczną

¹⁾ W. Nernst. Z. physik. Chem. **14**, 622 (1894).

²⁾ J. C. Philip. ib. **24**, 18 (1895). — B. B. Turner ib. **35**, 385 (1900). — K. Tangel. Ann. **23**, 559 (1907).

³⁾ Palazza. Beibl. Ann. Physik **11**, 259 (1887). — Salvioni. Atti accad. Lincei. **3/4**, 136 (1888). Beibl. Ann. Physik **12**, 483 (1888) cyt. według: Prof. Dr. L. Grätz, Handbuch der Elektrizität und d. Magnetismus. Lipsk (1918), T. I, str. 181.

⁴⁾ Hartwig. Ann. Physik **42**, 1099 (1913). — Haves Javesin ib. **60**, 570, 1919. — King i Pateck. J. Chem. Soc. **43**, 1835 (1921). — Kolloid. Z. **31**, 60 (1922). — Lili Krekel. Ann. Physik [4] **77**, 417 (1922). — J. Errera. J. phys. radium. [1] **3**, 404 (1922). — Kolloid. Z. **32**, 373 (1922).

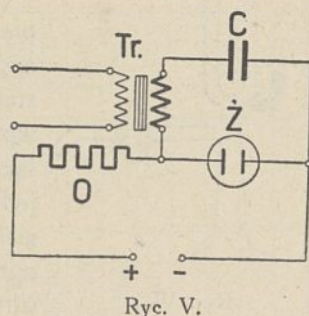
⁵⁾ Patrz szczególnie Lecher, Wied. Ann. Physik **41**, 850 (1890). — P. Drude. Z. physik. Chem. **23**, 267 (1897), patrz tam cytowaną literaturę. — ib. **40**, 635 (1902). — J. Herweg. Verh. physik. Ges. **21**, 572 (1919). — L. Pungs i G. Preurer, Physik Z. **20**, 543 (1919). — P. Walden, H. Ulich i O. Werner. Z. physik. Chem. **115**, 177 (1925) i tam cytowana literatura. — M. Jeżewski. Rozpr. Akad. Um. A. **60**, 73 (1920).

uwagę na ewent. zmiany położenia w okolicy aparatury ciał, które wykazują pewną pojemność i mogą powodować przesunięcia minimum. Nietylko ciało eksperymentatora, ale także wszystkie druty łączące aparaturę i przyrządy, a więc szczególnie kondensator mierniczy, termometry, hygrometr i t. p. muszą pozostawać zawsze w temsamem miejscu.

Nernst podaje, że należy przy zwykłym przerywaczu prądu użyć sprężyny długości 12—14 cm, gdyż wówczas drgania są bardziej nierównomierne i dzięki temu minimum wyraźniejsze. Zdaje się jednak, że nie chodzi tutaj o nierównomierność drgań, ale o częstotliwość, ponieważ ucho znacznie lepiej na niski ton w telefonie reaguje. Aby wybrać taką ilość drgań, jaka najlepiej odpowiada zmysłowi słuchu¹⁾ posłużyłem się zestawieniem umożliwiającem mi dowolną regulację ilości przerw na sekundę a mianowicie użyłem t. zw. mostku jarzącego się w myśl układu Hittorfa¹⁾ jak to wskazuje załączona ryc. V. Zmieniając wielkość kondensatora i oporu mogłem w tym układzie powodować przez lampkę neonową dowolną ilość wyładowań a więc tylu w sekundzie ile właśnie odpowiadało najlepszej częstości przerw w induktorze. Jako prądu stałego używałem zwykle prądu o napięciu 220 V, przekonałem się jednak rychło, że można używać także prądu zmiennego 110 V, ponieważ lampka neonowa działa przy tak słabych prądach częściowo jako prostownik. Przy użyciu miejskiego prądu słyszałem w telefonie stały charakterystyczny jego szmer i pukania wywołane w tym układzie. To właśnie nałożenie dwóch tonów umożliwiało nadzwyczajnie precyzyjne uchwycenie minimum, nastawianie kondensatorów mierniczych z dokładnością 0,1 mm i reprodukcjonowanie każdego pomiaru.

W aparaturze opuszczono tę część, która służy do kompensacji przewodnictwa, ponieważ w olejach przewodnictwo jest tak niskiego rzędu, iż zupełnie nie może szkodzić przy pomiarach.

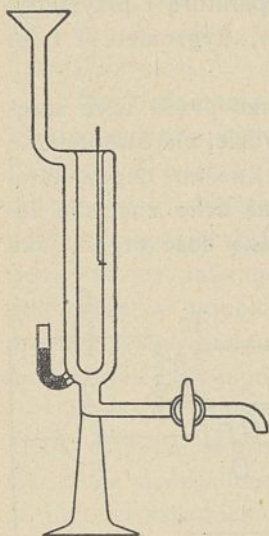
Następnie zmieniono kondensator tygielkowy Nernst'a dostarczany przez fabryki, ponieważ okazało się, że te kondensatory nigdy nie dadzą się ustawić w sposób reprodukcyjny, płytki po powtórnym zestawianiu ustawiają się nieco odmiennie i przez to zmienia się pojemność kondensatora. Dlatego też skonstruowano kondensator stały (patrz ryc. VI), który składał się z dwóch szklanych probówek wlutowanych jedna w drugą, przypominających w zupełności naczynko Dewar'a. Naczynka te srebrzono przy pomocy odpowiednich roztworów, te posrebrzenia były okładkami kondensatora i przy pomocy wlutowanych drucików platynowych mogły być załączane ze źródłem prądu.



Ryc. V.

¹⁾ H. Geffcken u. H. Richter Z. techn. Physik. 5, 511 (1924).

Napełnianie tego naczynka odbywało się od dołu w sposób powolny, a po zupełnym napełnieniu wytwarzano w naczynku małą próżnię, celem usunięcia resztek banieczek powietrza, które mogłyby się przyczepić do ściany. Normalnie wykonane posrebrzenia¹⁾, trzymają się dosyć dobrze, tak, że oleje o niezbyt wysokiej lepkości ich nie zdzierają, a pojemność naczynka nie zmienia się przez długi okres czasu. Bardzo lepkie oleje, np. cylindrowe, zdzierają cieniutką powłokę srebra, tak, że w tym wypadku naczynko takie nie nadaje się do pomiarów.



Ryc. VI.

Pomiary wykonywano w następujący sposób. Najpierw oznaczano pojemność kondensatora doświadczalnego wypełnionego powietrzem, następnie oznaczano stałą dielektryczną benzolu i przy tej sposobności wprowadzano ewent. poprawki na pojemność drucików łączących próbny kondensator z aparaturą. Druciki te jednak były bardzo krótkie i tak rozstawione względem siebie i otoczenia, że poprawka była albo zbędną albo minimalną. Wartości na stałą dielektryczną benzolu otrzymywano stale między 2.26—2.30, jednak wartości skrajne występowały niezmiernie rzadko, a najczęstszą była wartość 2.28 i 2.29. Natychmiast potem oznaczano stałą dielektryczną kilku oleji (suszonych) i na zakończenie znowu oznaczano stałą dielektryczną benzolu celem sprawdzenia, czy przypadkiem nie zaszły jakie zmiany w aparaturze względnie w kondensatorze. W ten sposób osiągnano nadzwyczajną ścisłość wyników, a błąd maksymalny przy pomiarach był co najwyżej $\pm 1\%$. Na podstawie tych pomiarów zestawiono następującą tablicę (tabl. III.).

Oleje charakteryzowano ich nazwą, pochodzeniem z pewnych gatunków ropy, ciężarem właściwym, lepkością w stopniach Englera i zapalnością. Rafinacja kwasem siarkowym odbywała się w rafinerji w „Polminie“ a rafinację fizyczną wykonywano na miejscu przez godzinne mieszanie z odpowiednim proszkiem i odsączenie. Oczywiście nie dochodzono do stanu równowagi adsorbcji, tylko do pewnego wyjaśnienia koloru oleju. Załączona tablica wykazuje, że olej obniża znacznie swoją stałą dielektryczną po rafinacji kwasem siarkowym i tak samo po rafinacji fizycznej. Ogólnie stała dielektryczna jest tem wyższa im wyższy jest ciężar właściwy oleju i przy olejach nierafinowanych waha się w granicach 2,3—2,4 zaś przy olejach rafinowanych jest stale o kilka procent, do 10% niższa. Stwierdzenie tego faktu nie upoważnia jeszcze do twierdzenia,

¹⁾ Dr. E. v. Angerer. Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Brunświg, 1924.

Tablica III.

Nr. porz.	Nazwa oleju	Pochodzenie ropy	Rafinow. % kwasu	Ciężar właściwy	Lepkość w stopniach Englera	Stygnocność	Zapalność	Stała dielektryczna	Rafinowano fizycznie	Stała dielektryczna po raf.
1.	wrzecionowy średni	Borysław	0	0.903	7.43/20°C	+3.5°C	177°C	2.398	filtroil 20%	2.32
			5	0.895	6.74/20°C	+5°C	177°C	2.296		
IX.	wrzecionowy	Harkłowa	0	0.911	5.94/20°C	-20°C pł.	162°C	2.342	5% silicagel	2.29
			5	0.905	5.51/20°C	-20°C pł.	162°C	2.28		
2.	maszynowy 5	Borysław	0	0.922	5.54/50°C	+ 3°C	215°C	2.46		
			6	0.911	4.8 /50°C	+ 3°C	215°C	2.324		
C.	maszynowy 5	Harkłowa	0	0.930	5.25/50°C	- 7°C	193°C	2.373	10% silicagel	2.31
			6	0.921	4.96/50°C	- 4°C	196°C	2.316		
A.	maszynowy 3	mieszana Harkłowa	0	0.924	3.2 /50°C	- 8°C	175°C	2.387	40% węgla kost.	2.346
			5 1/2	0.915	3.08/50°C	- 8.5°C	175°C	2.32		
B.	maszynowy 3	Borysław	0	0.918	3.46/50°C	+ 3°C	188°C	2.445	20% filtroil	2.36
			5 1/2	0.906	3.23/50°C	+ 3°C	190°C	2.310		
D.	maszynowy 7	mieszana Harkłowa	0	0.935	7.25/50°C	- 5.5°C		2.492		
			6 1/2	0.927	6.65/50°C	- 1°C	207°C	2.303		
E.	automobilowy letni	mieszana Harkłowa	0	0.938	10.12/50°C	- 3°C	211°C	2.40		
			7 1/2	0.929	8.6 /50°C	- 0.5°C	210°C	2.316		
VII.	automobilowy ciężki zimowy	Grabownica	0	0.935	10.48/50°C	-17°C	207°C	2.402		
			7 1/2	0.928	9.23/50°C	-16°C	210°C	2.284		
F.	lotniczy letni	mieszana Harkłowa	0	0.940	15.10/50°C	- 3.5°C	220°C	2.41		
			8 1/2	0.930	12.6 /50°C	- 1.5°C	219°C	2.27		
	Ropa Borysławska							2.347		
	Ropa z Klęczan							2.073		
	Ropa Grabownicka							2.237		
	Ropa z Harkłowej							2.51		

że adsorbacja idzie zawsze po linii ciał o wyższej stałej dielektrycznej, ponieważ i inne własności mogą odgrywać decydującą rolę. Oznaczono też stałą dielektryczną kilku tutejszych rop, które nie wykazały nic szczególnego.

Wpływ emulgowania na skład chemiczny ropy.

Na zakończenie chciałbym poruszyć jeszcze problem, który może być interesującym dla chemii naftowej i zastanowić się nad tem, czy samo zemulgowanie się wody w ropie może zmienić jej skład chemiczny przez spowodowanie jakichkolwiek reakcyj, np. polimeryzacji. Na to pytanie należy odpowiedzieć bezwarunkowo twierdząco, ponieważ Gurwitsch¹⁾ wykazał, że na wielkich powierzchniach, np. proszku z Florydy, następuje polimeryzacja nienasyconych węglowodorów. Można by się też starać udowodnić eksperymentalnie powyższe twierdzenie przez badanie ropy pierwotnej i tej samej ropy otrzymanej z emulsji sztucznie syntezowanej. Będąc jednak tego zdania, że mały rząd tego zjawiska utrudniałby jego stwierdzenie, postanowiłem uciec się do doświadczenia, które uprawdopodobni możliwość takich reakcji chemicznych. Jak widzieliśmy na kropelkach zawieszonych wody istnieją naboje elektryczne i pola elektryczne, które także mogą wywierać swój wpływ. Jeżeli zatem udało by się udowodnić, że w polu elektrycznym następuje polimeryzacja nienasyconych związków, to temsamem byłoby się uprawnionym do twierdzenia, że w emulsjach dzieje się to samo. Różne sposoby wytwarzania silnych pól elektrycznych doprowadziły mię do skonstruowania następującego przyrządu. Rurę szklaną wypełnioną opiłkami łączyłem z jednym biegunem transformatora, na wysokie napięcie 150 K. V., (wartość górna około 220 K. V.) tak, iż względem otoczenia posiadały te opiłki potencjał 75 K. V. Z powodu braku prostownika używano prądu zmiennego o 50 perjodach. Najpierw wypełniano rurę z opiłkami cieczą a następnie dopiero załączano transformator. Doświadczenia prowadzono w sposób ciągły, przepuszczając wolno ciecz przez wypełnioną rurę. W pierwszych doświadczeniach w tej aparaturze próbowałem stwierdzić adsorbcję asfaltu używając rozcieńczonych roztworów asfaltu w węglowodorach naftowych. Otrzymane efekty były niskiego rzędu i leżały zawsze w granicach błędu doświadczalnego, i dlatego przeszedłem odrazu na stwierdzanie polimeryzacji, ponieważ ten efekt mogłem sprawdzać metodami fizycznymi, o wiele czulszemi aniżeli kolorymetrja. Najpierw wzięto do doświadczeń benzynę krakową o przenikliwym zapachu związków nienasyconych. Benzyna ta przepływając przez opiłki stojące pod prądem, ulegała bardzo szybko polimeryzacji osadzając częściowo już na opiłkach brunatny osad, częściowo zaś, wydzielając po opuszczeniu aparatury ciała spolimeryzowane, sama zaś traciła w zupełności przykry zapach

¹⁾ L. Gurwitsch. Z. physik. Chem. 106, 235 (1923).

i żółty kolor. Doświadczenie to jednak nie jest miarodajnym; przy użyciu bowiem opiłek żelaznych, miedzianych, mosiężnych, srebrnych, a także i złoconych, efekt ten występował także i bez prądu, choć w stopniu znacznie niższym. Szczególnie szybko następowała polimeryzacja na opiłkach srebrnych tak, że po dwóch tygodniach można było w ten sposób odczyścić zupełnie benzynę krakową. Na podstawie powyższych doświadczeń można jednak twierdzić, że silne pola elektryczne przyspieszają polimeryzację nienasyconych związków benzyny krakowej. Wobec powyższych wyników postanowiłem znaleźć takie związki nienasycone, które nie mogą ulec zmianie na opiłkach w czasie eksperymentowania. Ciało takie znalazłem w terpentynie. Naturalna terpentyna z fabryki hr. Dzieduszyckiego w Krystynopolu o c. wł. 0·8687, współczynniku załamania światła żółtego 1·46865 wykazywała skręcalność płaszczyzny polaryzacji w 20 cm-owej rurce $36^{\circ}15'15''$. Własności te niezmieniały się w ciągu 8-mio godzinnego przepuszczania przez 40 cm-rową warstwę opiłek mosiężnych. Natomiast po jednorazowym przesączeniu tej terpentyny przez tesame opiłki po załączeniu prądu, odczytany kąt wynosił $291^{\circ}30'22''$, przyczem terpentyna silnie zżółkła, zwiększyła swoją lepkość i wydzieliła ze siebie po pewnym czasie kryształki. Wprawdzie analizy chemicznej otrzymanych produktów nie przeprowadzałem, lecz w każdym razie powyższe zmiany fizyczne stwierdzają polimeryzację, pod wpływem pola elektrycznego. Wynik ten uprawdopodobnia twierdzenie, że także w polach elektrycznych kropelek wody emulsji mogą zachodzić analogiczne reakcje polimeryzacji.

Streszczenie wyników pracy.

1. Zawieszono w czystym oleju kropelki wody i jakichkolwiek roztworów wodnych są naładowane zawsze dodatnio, czyli podlegają regule Coehen'a.
2. Kropelki wody zawieszono w nierafinowanych olejach względnie w ropie są dodatnio naładowane, gdy wykazują reakcję kwaśną, zaś w wypadku reakcji alkalicznej są naładowane ujemnie. Powyższa reguła wyświetla w zupełności mechanizm działania alkalicznych roztworów na naturalne emulsje ropne.
3. Il i piasek ładują się względem ropy ujemnie, także asfalt otrzymany z odpadków kwasowych ładuje się ujemnie. Fakt ten wyjaśnia mechanizm działania filtracji przez piasek.
4. Przy badaniu kataforezy wykryto zjawisko analogiczne do szybkiej elektrolizy, polegające na tem, że kataforeza przebiega tem szybciej, im szybciej wirujących elektrod użyjemy.
5. Ciała asfaltowe są czynnikami emulgującym w emulsjach i dzięki temu można przy pomocy wytwarzania emulsji rafinować oleje.
6. Próba syntezowania emulsji, bez dodatków emulgatora, doprowadziła

do nowej wygodnej metody otrzymywania emulsji przez rozpylanie elektryczne, bez wytwarzania łuku.

7. Zbadano stałą dielektryczną różnych olejów przed rafinacją i po rafinacji tak kwasem siarkowym, jak też metodami fizycznymi i znaleziono, że stała dielektryczna zrafinowanego produktu jest stale niższą od stałej produktu wyjściowego.

8. Przez zbadanie wpływu pola elektrycznego na niektóre najłatwiej polimeryzujące się substancje organiczne uprawdopodobniono tezę, że emulsja zmienia skład chemiczny ropy, polimeryzując niektóre jej składniki.

Podziękowanie.

Przy wykonywaniu tej pracy cieszyłem się chętną z wielu stron pomocą. Pracy eksperymentalnej dokonałem w przeważnej części w laboratorium technologii organicznej prof. Leśniańskiego. Cały szereg przyrządów wypożyczono mi najuprzejmiej z katedr fizyki prof. Klemensiewicza, Malarskiego i Reczyńskiego. Materiałów do doświadczeń dostarczyły łaskawie firmy „Polmin“ w Drohobyczu, „Premier“ w Borysławiu i fabryka terpentyny hr. Dzieduszyckiego w Krystynopolu. A więc jeszcze raz składam wszystkim P. T. Profesorom i Firmom najserdeczniejsze podziękowanie za tak życzliwie udzielone poparcie mej pracy.

Zakład chemii fizycznej Lwowskiej Politechniki.

Zusammenfassung.

Zur Kenntnis der natürlichen Rohölemulsionen von Borysław und Tustanowice.

1. In Emulsionen von Wasser in Öl sind im Falle eines hochrafinierten Öles die Wassertropfen immer positiv geladen.

2. In Rohölemulsionen sind die Wassertropfen bei saurer Reaktion positiv, bei alkalischer negativ, geladen. Dadurch wird der Mechanismus der Wirkung von alkalischen Flüssigkeiten auf natürliche saure Emulsionen aufgeklärt.

3. Lehm und Sand ladet sich gegen Rohöl negativ, was die Wirkung der Filtration durch Sand auf Rohölemulsionen erklärt.

4. Es wurde die Erscheinung der Schnellkataphorese entdeckt, die der Schnellektrolyse analog ist und der kataphoretische Stromübergang als Funktion der Tourenzahl einer der Elektroden bestimmt.

5. Der Asphalt reichert sich auf der Phasengrenzfläche der Emulsionen an, was zur Demonstration der Raffinierwirkung benützt werden kann.

6. Es wurde eine neue Methode der Synthese von Emulsionen beschrieben, die darauf beruht, dass die leitende Phase, durch kleine Öffnungen in die isolierende Phase tropfend, auf hohes Potential aufgeladen wird.

7. Es wurde die Dielektrizitätskonstante verschiedener Öle vor und nach der Raffination bestimmt. Es hat sich herausgestellt, daß die raffinierten Öle immer eine kleinere Dielektrizitätskonstante besitzen.

8. Unter Einwirkung eines starken elektrischen Feldes polymerisieren sich ungesättigte organische Substanzen z. B. Terpentin.

ANTONI SZAYNA.

KRAKING OLEJU GAZOWEGO BORYSŁAWSKIEGO.

Proces krakowy posiada bardzo obszerną literaturę naukową i patentową będącą wykładnikiem trudności i rozległości tego problemu pod względem teoretycznym oraz jego doniosłości ekonomicznej. Postęp techniczny krakingu, jakkolwiek jeszcze daleko mu do doskonałości, wyprzedził znacznie studjum teoretyczne i polega częstokroć na czystym empiryzmie. Stąd dużo znajdujemy o krakingu wiadomości sprzecznych i dotychczas nie posiadamy całkowitej teorii jego mechanizmu. Z powodu ogromu zagadnień prace obecne ograniczają się do uwypuklenia poszczególnych punktów problemu i dążą do zgromadzenia jak największej ilości danych doświadczalnych.

Jako temat pracy niniejszej wybrałem kraking oleju gazowego borysławskiego jako materiału interesującego specjalnie nasz przemysł naftowy i ograniczyłem się do badania wpływu temperatury i ciśnienia oraz kilku katalizatorów na wydatek i jakość benzyny. Z powodu trudności eksperymentalnych nie zdołałem przeprowadzić konsekwentnie tego studjum, jednakowoż dane doświadczalne otrzymane pozwalają wyciągnąć parę wniosków końcowych względnie potwierdzić na materiale polskim rezultaty otrzymane przez innych badaczy. O ile nam wiadomo, prace polskie z dziedziny krakingu¹⁾ uwzględniały pirogenację we wyższych temperaturach i zajmowały się głównie wydatkiem węglowodorów aromatycznych.

Praca niniejsza wykonana została w r. 1926 w laboratorium Państwowej Wyższej Szkoły Naftowej i Paliw Płynnych w Strasbourgu na materiale dostarczonym uprzejmie przez Koncern „Dąbrowa“ z rafinerji w Gliniku Marjampolskim zaco na tem miejscu składam Dyrekcji Koncernu podziękowanie.

Zarazem czuję się w obowiązku podziękować pp. Leon Boisselet i Georges Hugel, profesorom wymienionej szkoły za rady udzielone mi w toku tej pracy.

Technicznie przeprowadza się dzisiaj kraking w kotłach lub rurach pod zwykłym lub podwyższonym ciśnieniem. W kotłach olej poddaje się krakingowi przez dłuższy czas, przyczem stosuje się temperaturę stosunkowo niską. Natomiast w rurach ekspozuje się materiał na działanie ciepła zwyczajnie tylko na kilkanaście minut, dla podniesienia więc szybkości reakcji stosuje się temperaturę wyższą niż w kotłach.

W sprawie wydatków benzyn muszę zauważyć, że rezultaty ogłaszane

¹⁾ Pilat-Hausmann, *Compt. rend. du II. Congrès du Pétrole à Bucarest*, str. 579. — Smoleński, *Przemysł chem.* 5, 201 (1921) i 6, 250 (1922). — Piotrowski-Jakubowicz, *Petroleum Z.* 19, 5 (1923). — W. Leśniański, *Przemysł chem.* 7, 1 (1923).

przez właścicieli patentów nie odnoszą się do wyników jednorazowego krakingu ale wielokrotnego a to przez stosowanie urządzeń deflegmacyjnych (t. zw. rerun), gdzie materiał już raz krakowany i pozbawiony benzyn wraca w obieg bądź to spływając do kotła z deflegmatora umieszczonego wyżej, (np. Burton lub Flemming) bądź też wciskany z powrotem pompą do pieca rurowego (np. Dubbs lub Cross). Tem też tłumaczy się rozbieżność dat między publikacjami naukowymi podającymi wyniki jednorazowego krakingu w autoklawach lub rurach a rezultatami firm, które imponują wysokością wydatku zamilczając jednocześnie, że odnosi się on do krakingu kołowego, gdzie ten sam materiał wraca kilkakrotnie do ruchu. Znane są publikacje reklamowe zachwalające uzyskanie bardzo wysokich wydatków własną metodą, a potępiające wszystkie inne. Byłoby wręcz niezrozumiałem, gdyby tak było w istocie, jak mogą istnieć i konkurować skutecznie metody dające 25—35% wydatku benzyny wobec metod dających 60%, biorąc nawet pod uwagę ilość produktów wartości drugorzędnej jak olej opałowy (fueloil) i koks¹⁾. Spotykamy jednak czasem wiadomości pochodzące od osób bezstronnych o rzeczywistych wydatkach otrzymywanych w ruchu najlepszymi metodami²⁾ jak Burton, Bross, Dubss, Mannley-Holmes. Wydatki te wynoszą w jednokrotnym przebiegu 27—40% benzyny odpowiadającej normom amerykańskim (navy specification t. j. wrzącej do 225°). Pouczającą jest też statystyka krakingu amerykańskiego za rok 1923³⁾, gdyż daje nam obraz przeciętnych wydatków: 2000 jednostek krakowych przerobiło 175 milionów baryłek oleju ciężkiego z czego otrzymano okrągło 50 milionów baryłek benzyny, czyli około 28·6%.

Wydatki te nie wykluczają możliwości istnienia olejów specjalnie dobrze się krakujących.

Obszernie też omawia literatura wpływ ciśnienia na wydatki i jakość benzyn. Zapatrywania są podzielone. Zdaniem Leslie i Potthoff⁴⁾ ciśnienie samo niema wybitnego wpływu na wydatek benzyny ani na jej skład chemiczny. Wykonali oni swe doświadczenie w bombie, do której wciskali azot pod różnym ciśnieniem i następnie w tych samych warunkach ogrzewali. Przytaczam kilka ich wyników:

A. Olej gazowy typu „Mindcontinent“.

Czas	Temperatura	Ciśnienie azotu	% benzyn	% nienasyconych w benzynie
60 min.	800° F	0	16·2	13·4
60 „	800° „	50	18·0	13·8

¹⁾ Nb. musimy tu odłożyć na stronę metody posługujące się katalizatorami i wodorem, dające wprawdzie czasem więcej benzyny lecz same w sobie zbyt kosztowne.

²⁾ Petroleum Times 1926, 411, 978 i 980.

³⁾ Oil News 1924, 485.

⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 18, 8, 777 (1926).

Czas	Temperatura	Ciśnienie azotu	% benzyn	% nienasyconych w benzynie
60 min.	800° F	100	18·2	13·4
60 „	800° „	200	18·7	14·7

B. Olej gazowy z produktów krakowanych.

60 min.	800° F	0	8·4	10·4
60 „	800° „	100	8·2	9·8
60 „	800° „	150	8·3	10·2
60 „	800° „	200	7·8	10·2

Należy jednak zauważyć, że idzie w tym wypadku o zjawiska prawie wyłącznie w fazie płynnej.

Benzyny otrzymane w fazie gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym są bardziej nienasycone i dlatego lepiej się nadają do motorów ze względu na swe własności antydetonacyjne i prawdopodobnie jest to jeden z powodów, dlaczego rozpowszechniają się bardzo w dobie najnowszej metody pracujące bez ciśnienia¹⁾ w rurach ogrzewanych z zewnątrz. (Ramage lub Wade). Naturalnie przy krakingu w kotłach musi się pracować pod ciśnieniem, aby olej nie destylował poniżej temperatury rozkładczej²⁾. Stosując ciśnienie także w systemie kondensacyjnym zyskuje się na wydatku benzyny przez rozpuszczenie w niej znacznej ilości produktów gazowych, któreby się nie kondensowały w zwykłych warunkach. Nie można jednak rozstrzygnąć w sposób stanowczy, jaka zachodzi różnica w krakingu w fazie gazowej i płynnej chociażby z tego powodu, że tak zwany kraking w fazie płynnej jest właściwie krakingiem w fazie mieszanej. Doświadczenia wykonane przezemnie pod ciśnieniem atmosferycznym, w 5—8 atm. i ciśnieniem dosięgającym 70 atm. dały w granicach błędu ten sam wydatek benzyny. Jedyne ze wzrostem ciśnienia wzrastał stopień nasycenia benzyn. Stosując wysokie ciśnienie w aparacie Bergiusa zapomocą wodoru otrzymałem wyższy wydatek benzyny a stopień nasycenia podobny jak bez wodoru w 70 atm. Niestety z przyczyn odemnie niezależnych nie mogłem wykonać dostatecznej ilości doświadczeń w tym aparacie tak, że wniosków ostatecznych z berginizacji nie mogę podać, tembardziej, że zdania o tej metodzie są podzielone; ma ona wielu zwolenników, ale spotyka się też i z ostrą krytyką³⁾. W każdym razie stosując wodór pod wysokim ciśnieniem otrzymałem 46% benzyny, t. j. przeszło 50% więcej niż we wszystkich innych doświadczeniach. Równocześnie też stwierdziłem absorbcję wodoru w ilości 1·3% licząc na wagę

¹⁾ B. T. Broks l. c.

²⁾ Kraking w rurach w „fazie płynno-gazowej“ stosuje tę samą zasadę. System Crossa obliczony głównie na naftę pracuje np. w okolicy 40 atm. Dubbs'a krakujący olej gazowy lub mazut w 24—12 atm.

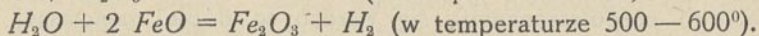
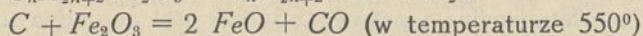
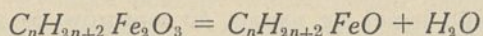
³⁾ Fierz David i Hanning, Helv. Chim. Acta 8, 904 (1925).

oleju użytego; możliwym jest, że właśnie tej absorpcji zawdzięczać należy ów wyjątkowo wysoki wydatek benzyny.

Stosowanie katalizatorów stanowi także przedmiot niewyczerpanej ilości patentów. Do ochrony zgłaszano metaloidy, metale i tlenki, kwasy i sole; słowem niema ciała, któreby zdaniem najrozmaitszych wynalazców nie miało wywierać dodatniego wpływu na wydatek benzyn.

Węgiel aktywny dozwala wedle Herbsta¹⁾ na korzystny rozkład węglowodorów pod zwyczajnem ciśnieniem; parafina z dodatkiem 17% węgla aktywnego daje w krakingu z deflegmacją 46% benzyny, a olej gazowy Małopolski 28.6%.

Ramage²⁾ przepuszcza ciężki olej z parą wodną nad hematytom i otrzymuje w obiegu kołowym 37.5% benzyny. Reakcje przytem zachodzące tłu-maczy następującemi wzorami:



Zdaje się, że z pośród proponowanych katalizatorów jedynie bezwodny chlorek glinowy wywiera wyraźnie dodatni wpływ na rozkład olejów i daje około 35% benzyny³⁾. Wchodzi on w reakcję z węglowodorami i nie bywa zatrutowany przez węgiel, który pokrywa inne katalizatory działające powierzchniowo.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

A. Materiał wyjściowy.

Jako materiału wyjściowego użyłem oleju gazowego borysławskiego, z którego odpędziłem uprzednio frakcję do 225°. Olej niekoncentrowany dostarczony przez rafinerję w Glinku Marjampolskim posiadał własności następujące:

C. w. 15/15°	0.8554
Lepkość wedle Englera w 20°	1.45
Zapalność wedle Louchaire'a	64°
Stygność	8
Liczba bromowa (Winkler-Dubovitz)	27
Asfalt i parafina (Holde)	brak
Woda	„

¹⁾ Z. angew. Chem. 39, 194 (1926). — Erdöl u. Teer II, 26, 411 (1926).

²⁾ Chem. Zeit. 49, 821 i 1090 (1925).

³⁾ Mc. Afee. J. Ind. Eng. Chem. 7, 737 (1915).

Kwas siarkowy 84·5%	absorbuje	4%
„ „ 98·3%	„	18%
Siarka		0·56—0·58% (?)
Liczba formolitowa		8·1—8·9
Koks (w tyglu zakrytym)		śląd

Destylacja:		
pocz. 126° (140°)	% obj.	c. w. 15/15°
do 250°	14·8	0·8055
250°—300°	36·0	0·849
300°—350°	35·7	0·859
350°—400°	12·0	0·903
400°—403°	1·2	
403°	koniec destylacji (dry point).	

Olej ten posiada 9·3% obj. frakcyj wrących do 225°.

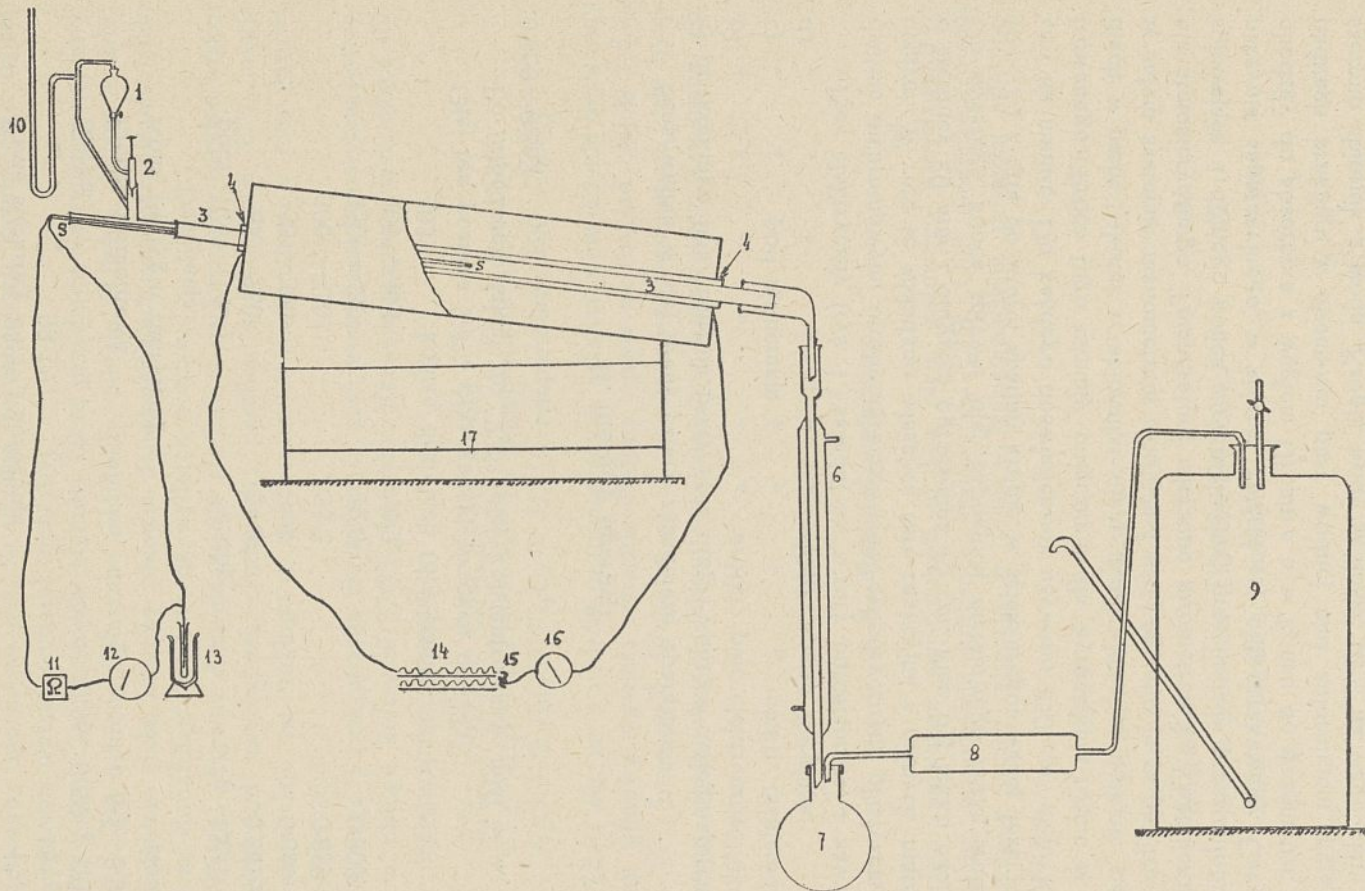
Po odpędzeniu fakcji do 225° olej koncentrowany miał c. w. 15/15° 0·860—0·862.

B. Metody operacji.

Stosowałem w mej pracy cztery zasadnicze aparaty:

- do krakingu bez ciśnienia przez czas długi: kolbę z deflegmatorem
- „ „ „ „ „ „ krótki: piec elektryczny
- „ „ pod ciśnieniem „ „ „ „ elektr. ciśnieniowy
- „ „ „ „ „ „ długi: aparat Bergiusa.

Piec elektryczny (rys. 1.) składał się z rury porcelanowej z nawiniętym drutem nichromowym, otoczonej z zewnątrz cylindrycznym płaszczem izolacyjnym. W rurę tę wkładano właściwą rurę reakcyjną z różnych materiałów o średnicy 20 mm i długości ogrzewania 75 cm. Piec był lekko nachylony. Do wyższego końca spływał olej zapomocą metalowego kurka śrubowego (rys. 2.) z igłą po której spadały krople w ściśle uregulowanej ilości jednego cm^3 na minutę. Do każdego doświadczenia używano 250 cm^3 oleju koncentrowanego. Prócz tego istniały połączenia dla wyrównania różnic w ciśnieniach w piecu jakoteż w zbiorniku oleju. Kontrolowano ciśnienie panujące w całym systemie manometrem wodnym i utrzymywano je w pobliżu ciśnienia atmosferycznego. Temperaturę mierzono pirometrem Le Chatelier'a. Pary spływające u dolnego końca rury reakcyjnej przechodziły przez chłodnicę do naczynia separacyjnego, w którym zbierał się olej skrakowany. Gazy przechodziły do absorbera z węglem Urbain'a a w końcu do gazometru. W wypadkach krakingu w obecności pary wodnej nad zbiornikiem oleju umieszczono zbiornik z wodą. Krople wody w ilości 10% na wagę oleju z uregulowaną szybkością spadały do oleju a następnie do rury reakcyjnej; nie można wtedy jednak chwycić gazów, gdyż wywiązująca się nagle z kropli

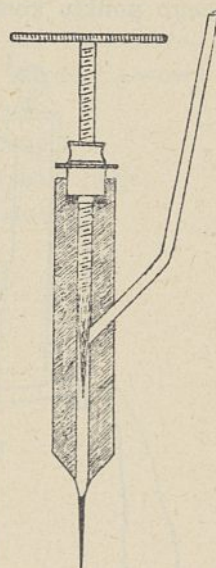


Rys. 1. 1) Zbiornik, 2) Kurek regulacyjny, 3) Rura reakcyjna, 4) Rura porcelanowa, 5) Pirometr, 6) Chłodnica, 7) Zbiornik na plyn skrakowany, 8) Absorber z węglem aktywnym, 9) Gazometr Mariotte'a, 10) Manometr, 11) Opór stały 800 Ohmów, 12) Mikroampermetr, 13) Drugi biegun pirometru w temperaturze 0°, 14) Opornica, 15) Wyłącznik, 16) Ampermetr, 17) Statyw żelazny.

wody para powoduje raptownie pulsujące wyżki ciśnienia; celem uniknięcia ich i zmniejszenia oporu nie chwytało w tych wypadkach gazów. Jako rur reakcyjnych używano rury kwarcowej, żelaznej i miedzianej z wypełnieniem z tego samego materiału. Po każdym doświadczeniu przeprowadzano przez aparat powietrze dla spalania wytworzonego koksu.

Piec elektryczny ciśnieniowy (rys. 3) skonstruowany na podobnej zasadzie był zbudowany ze stali specjalnej. Wpływ kropeł był widoczny przez rurkę z grubego szkła. Produkty reakcji wypuszczano wentylem regulacyjnym do chłodnicy. Gazów nie chwytało i nie absorbowano z powodu trudności eksperymentalnych.

Aparat Bergiusa dostarczony przez firmę Andreas Höfer w Mühlheim-Ruhr składał się z 3-litrowej bomby stalowej obracanej na osi poziomej motorem elektrycznym i posiadającej wentyl do wprowadzania wodoru i wypuszczania gazów, manometr i rurkę do wstawienia pirometru Le Chatelier'a. Cały aparat z urządzeniem pomocniczym był umieszczony w osobnym budynku. Urządzenia sterowe i obserwacja (zapomocą systemu luster) były umieszczone za ścianą murowaną tak, aby w czasie doświadczenia nie było potrzeby zbliżyć się do bomby.



Rys. 2.

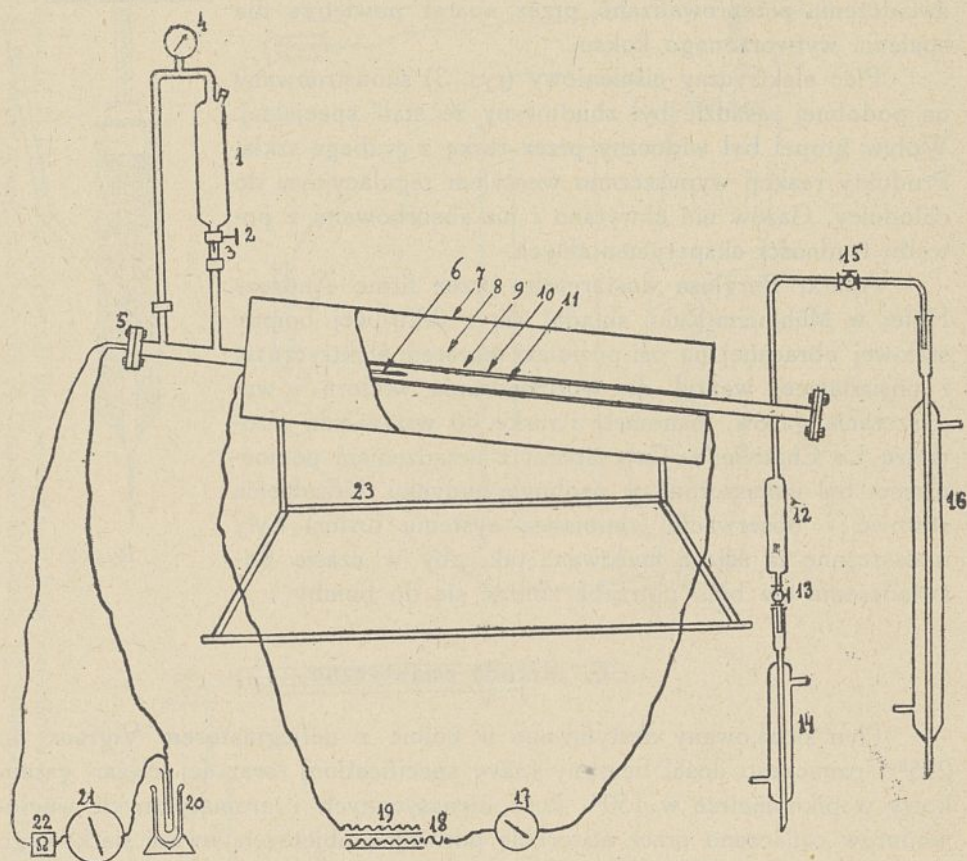
C. Metody analityczne.

Płyn skrakowany destylowano w kolbie z deflegmatorem Vigreux do 225° i oznaczano ilości benzyny (navy specification) oraz jej ciężar gatunkowy w piknometrze w 150°. Ilość nienasyconych i aromatycznych węglowodorów oznaczano przez absorbcję podwójną objętością kwasu siarkowego 84·5% względnie 98·3%¹⁾ w aparacie Böttcher Kraemer. W benzynie po absorbcji oznaczano punkt anilinowy²⁾ celem określenia ilości poszczególnych grup węglowodorów. Ponieważ jednak benzyna po absorbcji kwasem zawiera produkty polimeryzacji, które wpływają na dokładność metody, więc zadowolniłem się jedynie obserwacją kierunku, w którym zmierza punkt anilinowy. Jego obniżenie w benzynach po absorbcji kwasem 84·5% wskazywało głównie na dużą zawartość węglowodorów aromatycznych. Obserwację tę potwierdzała zresztą absorbcja w kwasie 98·3%. W benzynie pozostałej po absorbcji aromatycznych niski punkt anilinowy wskazywał na

¹⁾ J. S. Brame, J. Inst. Petroleum Tech. 1926, Feb. 50. — Danaila, Andrei i Milinescu, Ann. mines Roumanie 1925 II/III.

²⁾ Simon i Chavanne, Compt. rend. 169, Nr. 2, 70, 185 i 285. — Tizard i Marshall, J. Soc. Chem. Ind. 40, 20, 1921.

obecność naftenów w dużych ilościach. Skład chemiczny benzyny wynika z danych absorbcji w kwasach oraz z punktu anilinowego. Zalecanego przez Brame'a (l. c.) sposobu oddestylowania benzyny po absorbcji do pierwotnego punktu końcowego wrzenia a oznaczenia punktu anilinowego dopiero



Rys. 3. 1) Rezerwoar, 2) Kurek regulacyjny, 3) Rurka szklana, 4) Manometr, 5) Zamknięcie flanszowe z tuleją na pirometr, 6) Pirometr, 7) Cylinder zewnętrzny z blachy, 8) Izolacja z cegły trudnotopliwej, 9) Spirala grzejąca (druć nichromowy), 10) Papier azbestowy, 11) Rura reakcyjna, 12) Rezerwoar na płyn skrakowany, 13) Kurek dla płynu, 14) Chłodnica dla płynu, 15) Kurek dla regulacji ciśnienia, 16) Chłodnica dla gazów i par, 17) Ampermetr, 18) Wyłącznik, 19) Opornica, 20) Drugi biegun pirometru o temperaturze 0°, 21) Mikroampermetr, 22) Opór stały 800 Ohm'ów, 23) Statyw żelazny.

w destylacji nie mogłem skutecznie z powodu małej ilości materiału stojącego do dyspozycji. Ponadto należy stwierdzić, że metoda anilinowa jest dotychczas opracowana jedynie dla benzyn wrzących do 150°. Z tych więc powodów nie podaję w składzie procentowym benzyn osobno naftenów i parafin ale traktuję je jako „nasycone“.

D. Wyniki.

A) Kraking w kolbach z deflegmatorem pod ciśnieniem atmosferycznym bez dodatków (katalizatorów) dał wynik negatywny.

Węgiel aktywny (Urbain) w ilości 10% na wagę oleju dał 4% benzyny białej i mile pachnącej. Pozostałość miała barwę jaśniejszą niż olej gazowy pierwotny.

4% niklu aktywnego dało 8% benzyny silnie nienasyconej.

Glin i cynk w proszku nie działają w temperaturze wrzenia oleju.

Wybitny rozkład ma miejsce pod wpływem chlorku glinowego.

Olej z 6% Al_2Cl_6 dał następujące wyniki:

pocz. wrzenia 30° do 150° — 15·5% obj. c. w. 15/15° 0·734

„ „ 30° „ 225° — 29·3% „ „ „ „ 0·779

pozostałość > 225° 47·7%

benzyna do 225° ma barwę lekko żółtawą.

Olej z 15% Al_2Cl_6 dał:

pocz. wrzenia do 150° 36·2% wag. c. w. 15/15° 0·702

150° „ 225° 8·2% „

225° „ 300° 8·1% „

pozostałość > 300° 5·7% „

koks gazy i straty 41·8%

Benzyzna jest bezbarwna i posiada zapach siarkowodoru od którego uwalnia ją przemycie ługiem. Dalszej rafinacji nie wymaga.

B) Kraking w piecu elektrycznym pod ciśnieniem atmosferycznym.

1. Serja Q (rura kwarcowa).

Nr.		1.	2.	3.	4.	
Temp. °		510°	560°	610°	650°	
Otrzymano płynu	odbieralnik % wag.	98·6	79	53·5	37·7	
	absorber % obj.	0	2	7·6	5·2	
Gazu litrów na oleju pierwotnego	1000 cm^3	12	104	296	356	
	1000 gr	14	121	344	414	
Pozostałość > 225°	% wag.	89·5	61·5	34	24·8	
	c. w. 15/15°	0·8657	0·8940	0·9860	1·079	
Benzyny	do 150° % obj.	1·6	10·0	19·0	12·8	
	do 225°	% obj.	8	21·6	28·4	18
		% wag.	7·2	19	26	17·8
C. w. benzyny do 225°		0·7774	0·7731	0·7899	0·8485	

Nr.		1.	2.	3.	4.
W benzynie do 225° % obj.	olefin	35	32	31	29
	aromat.	12	25	41	69
	nasyc.	53	43	28	2
Punkt anilin. po ab- sorbcji	olefin	51·8°	42·5°	10·5°	—
	aromat.	76·5°	65·3°	58°	?

Benzyny są barwy silnie żółtej; po kilku miesiącach barwa przechodzi w brunatno-czerwoną, a na dnie osadzają się gумы.

2. Serja Cu (w rurze miedzianej).

Nr.		1.	2.	3.	4.	
Temp.		400°	515°	540°	570°	
Otrzymano płynu	odbieralnik % wag.	—	83	58·6	55·8	
	absorber % obj.	—	2	4·4	2	
Gazu litrów na 1000 cm ³ oleju pierw.		—	—	166	300	
Pozostałość > 225°	% wag.	95	66	35·5	33·3	
	c. w.	—	0·8934	0·967	—	
Benzyny	do 150° % obj.	—	10·8	19·6	16·8	
	do 225°	% obj.	2	20·8	28·4	24
		% wag.	1·8	18·6	26·4	22·1
C. w. benzyny 15/15°		—	0·7680	0·7984	0·8009	
W benzynie do 225° % obj.	olefin	—	31	32	34	
	aromat.	—	23	39	41	
	nasyc.	—	46	29	26	
Punkt anilinowy po absorbacji	olefin	—	48·5°	0	0	
	aromat.	—	75·5°	66·5°	63·5°	

Benzyny są barwy silnie żółtej; po kilku miesiącach barwa przechodzi w brunatno-czerwoną, a na dnie osadzają się gумы.

3. Serja Cu Aq (w rurze miedzianej w obecności wody).

Nr.		1.	2.	3.	4.
Temp.		450°	550°	580°	610°
Otrzymano z absorbera % obj.		—	2·0	2·8	2
Pozostałość > 225°	% wag.	80·5	58·6	45·1	28
	c. w. 15/15°	—	—	0·916	0·989

Nr.		1.	2.	3.	4.
Benzyny do 225°	% obj.	9·2	25·6	27·6	23·4
	% wag.	8·1	23·3	25·5	22·1
	c. w. 15/15°	0·7540	0·7818	0·7945	0·8104
W benzynie do 225° jest % obj.	olefin	31	32	35	29
	aromat.	24	25	24	43
	nasye.	45	43	41	28
Punkt anilinowy po absorbcji	olefin	47·5°	34·5°	24°	0
	aromat.	76·1°	67°	?	?

Benzyny są barwy żółto-zielonej; po kilku miesiącach barwa przechodzi w brunatno-zieloną, a na dnie tworzy się mały osad gumy.

4. Serja *Feaq* (w rurze żelaznej w obecności wody).

Nr.		1.	2.	3.	4.	5.
Temp.		450°	525°	600°	645°	660°
Otrzymano pływu	odbier. % wag.	84·5	86	57·3	50	50
	absorber % obj.	0	?	3·2	4·4	4
Pozostałość > 225°	% wag.	72·5	71·1	34	30·3	30·7
	c. w. 15/15°	0·876	0·906	0·974	1·046	1·006
Benzyna do 225°	% obj.	13	16	27·6	25	23·6
	% wag.	11·8	14·8	25·7	23·7	22·7
	c. w. 15/15°	0·7800	0·7972	0·7996	0·8142	0·8255
W benzynie jest % obj.	olefin	30	31	29	27	36?
	aromat.	29	24	49	58	51?
	nasye.	41	45	22	15	13
Punkt anilin. po absorbcji	olefin	45·8°	44·3°	?	0	0
	aromat.	75·7°	71·0°	55·7°	?	?

Doświadczenia Nr. 4 i 5 wykonano z podwójną ilością wody. Wpływ jej jest widoczny w c. w. pozostałości i w składzie chemicznym benzyny.

Benzyny są żółte; po kilku miesiącach barwa przechodzi w pomarańczową a na dnie tworzą się gumy.

Pozostałość z powyższej serji o c. w. 0·9555 krakowana w rurze żelaznej bez wody w 500° dała 17·6% wag. benzyny o c. w. 0·8225 oraz 70% wag. pozostałości o c. w. 0·998.

Analiza gazu wywiązanego z doświadczenia Nr. 3, serji *Cu* wykazała w przeliczeniu na gaz bez powietrza (pochodzącego z nieszczelności jakoteż wypełniającego aparat przed rozpoczęciem doświadczenia) skład następujący:

acetylen	7 ⁰ / ₁₀
etylenów	23·5 ⁰ / ₁₀
nasyconych	59 ⁰ / ₁₀
wodoru	10·5 ⁰ / ₁₀

C) Kraking w piecu elektrycznym pod ciśnieniem.

Serja *P* (rura żelazna).

Nr.		1.	2.	3.	4.
Temperatura		495 ⁰	525 ⁰	550 ⁰	590 ⁰
Ciśnienie w atmosferach		5	6	7	8
Otrzymano płynu % obj.		92	65·5	62	52
Pozostałość > 225 ⁰	% wag.	76	45·3	36	30·2
	c. w. 15/15 ⁰	0·8785	0·916	0·943	0·971
Otrzymano benz. % obj.	do 150 ⁰	6·8	8·8	15·7	14
	do 225 ⁰	13·6	19	27·4	24
Benzyny do 225 ⁰	% wag.	12·4	17·5	25·6	22·6
	c. w. 15/15 ⁰	0·7820	0·7903	0·804	0·8215
W benzynie do 225 ⁰	olefin	21	17	13	11
	aromat.	20	36	48	61
	nasyc.	59	47	39	28

Benzyny są barwy żółtej; barwa ta zachowuje się i nie ciemnieje nawet po kilku miesiącach. Tworzenia się gum nie zauważono.

D) Kraking w aparacie Bergius'a.

Serja *B*.

Nr.		1.	2.	3.
Użyto oleju gazowego		840 g	498 g	500 g
Ilość wodoru w litrach		0	242	217
Ciśnienie w atmosferach	pocz.	0	100	90
	maks.	70	220	245
	końc.	19	96	60

Nr.		1.	2.	3.
Absorbpcja wodoru w	litr.	0	4·5?	75
	gram.	0	0·4	6·4
	% wag.	0	0·08?	1·3
Ilość gazu wydzielonego w litrach		39	?	?
Temperatura skuteczna	średn.	460°	440°	480°
	maks.	480°	440°	500°
Czas skuteczny w minutach		160	180	180
Ilość płynu otrzymanego % wag.		98·3	97·8	89
Benzyny do 150°	% wag.	19·3	?	29
	c. w.	—	—	0·7045
Benzyny 150°—225°	% wag.	8	?	17
	c. w.	—	—	0·8185
Benzyna od pocz. — 225°	% wag.	27·3	3·4	46
	c. w. 15/15°	0·7535	0·7915	0·7466
Fracja 225°—300°	% wag.	32·5	43·2	20·5
	c. w.	0·8575	0·8445	0·8980
Pozostałość > 225°	% wag.	69·3	96·4	34·2
	c. w.	0·9005	0·8630	0·944
Pozostałość > 300°	% wag.	36·7	51·7	14
	c. w.	0·941	0·880	1·0125
„Koks“		zawiesz.	ziarnisty	ziarnisty
W benzynie do 225° % obj.	olefin	4·5	4	4
	aromat.	16·5	16	14·5
	nasyc.	79	80	81·5
Punkt anilinowy po absorpcji	olefin	53·8°	66·3°	48·4°
	aromat.	63·8°	67·2°	61°
Straty i gazy % wag.	w krak.	1·7	2·2	11·0
	w dest.	1·6	—	8·5
Barwy	płyn ogólny	czarna	ziel.-brun.	mocno żółta
	benz.	żółto-brun.	żółta	żółtawa

Benzyny były z początku bezbarwne. Przy krakingu z wodorem nie wydzielają gum, a w wypadku krakingu bez wodoru (doświadczenie nr. 1) tworzy się bezkształtny osad brunatny. W doświadczeniu 1 (bez wodoru)

„koks“ jest jednostajnie zawieszony w płynie. W obecności wodoru plyn krakowany ma barwę jaśniejszą od pierwotnej a „koks“ odpada na dno w formie ziarnistej. Jest on nierozpuszczalny w benzolu, dwusiarczku węgla, w chloroformie i pirydynie.

Destylując olej krakowany z doświadczenia nr. 3 czuło się wyraźnie z początkiem destylacji amonjak.

Dla porównania własności benzyn ze Serji B. z benzyną naturalną z ropy „Borysław“ destylowanej do 225° i z benzyną pochodzącą z koncentracji oleju gazowego podaję niżej własności tych dwóch ostatnich:

	Benz. nat. borysl.	Benz. z koncent. ol. gaz.
C. w. 15/15°	0·7748	0·7883
% nienasyconych	2	6
% aromatycznych	16	19
% nasyconych	82	75
Punkt anilin. pierwotny	51·3°	?
„ „ po absorbcji nienas.	52·4°	55·5°
„ „ „ „ aromat.	66·7°	69·5°

WNIOSKI.

A. Wpływ temperatury.

Ze wzrostem temperatury:

1) Wydatek benzyn z oleju gazowego borysławskiego w jednorazowym przejściu wzrasta do maksimum około 27% wag. w końcu spada. W wypadku berginizacji osiągnięte maksimum jest 46% a przy użyciu chlorku glinowego 44·4% wag.

2) Ciężar gatunkowy benzyn i pozostałości stale wzrasta.

3) Procent węglowodorów nienasyconych w benzynie minimalnie się zmniejsza, procent aromatycznych wzrasta, a nasyconych maleje. Ze wzrostem temperatury w węglowodorach nasyconych zawartość naftenów wzrasta na niekorzyść parafinów.

4) Ilość gazów wzrasta.

5) Ilość pozostałości malaje.

B. Wpływ ciśnienia.

Jakkolwiek doświadczenia były przeprowadzane w różnych aparatach i warunkach, to jednak sędzę, że można z nich wyprowadzić następujące wnioski ogólne:

Ze wzrostem ciśnienia :

1) Wydatek benzyny w granicach błędów doświadczalnych pozostaje ten sam.

2) Stopień nasycenia benzyn wzrasta bardzo szybko. Zaznaczyć przytem należy, że co do stopnia nasycenia porównywano benzyny z doświadczeń dających dla danej serii wydatek maksymalny.

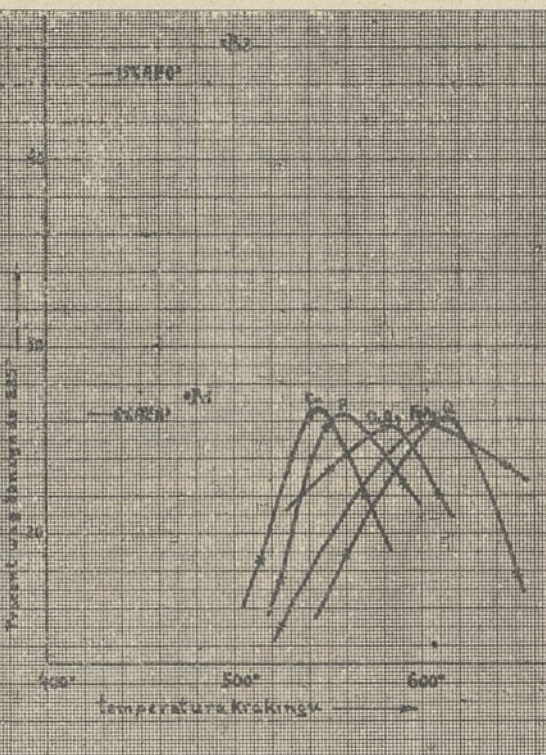
3) Stosunek wytworzonego gazu do otrzymanej benzyny spada.

4) Stosując wysokie ciśnienia wodoru metodą Bergius'a bez katalizatorów obserwuje się jego absorbcję. Wodór ten prawdopodobnie nie służy do uwodornienia (hydrogenacji) węglowodorów nie nasyconych (podwójnych wiązań), a tylko wysyca wolne rodniki powstające w chwili pęknięcia drobiny.

C. Wpływ katalizatorów.

Katalizatory użyte z wyciąkiem chlorku glinowego nie mają wyraźnie dodatniego wpływu na wydatek benzyny. W wypadkach użycia rur z różnych materiałów uderza fakt, że temperatura optymalna szereguje się w kolejności przewodnictwa cieplnego miedź — żelazo — kwarc. Przyjąwszy pewnik, że kraking jest szeregiem reakcji endotermicznych, wnioskować wolno, że materiał ściany gra rolę tylko przewodnika ciepła a nie katalizatora chemicznego.

Wnioski powyższe mają zastosowanie ściśle wyłącznie do materiału, na którym przeprowadziłem badania t. j. oleju gazowego borysławskiego, krakowanego w przebiegu jednorazowym.



Rys. 4. Krzywa wydatku benzyn.

Resumé.

La craquage de l'huile à gaz de Boryslaw.

On a soumis au craquage l'huile à gaz de Boryslaw en étudiant comme facteurs variables la température, la pression, quelques catalyseurs et leur influence sur la quantité et

qualité des essences. Cette étude a été entreprise dans l'appareillage approprié et plus spécialement pour un craquage:

- 1) de durée longue à pression ordinaire - un ballon à déflegmateur
- 2) " " courte " " " - le four électrique (fig. 1)
- 3) " " " " " élevée - " " " (fig. 3)
- 4) " " longue " " " - l'obus Bergius.

On a employé les tubes en quartz, cuivre et fer. Les détails et les données expérimentales sont indiqués dans les tableaux, suivant les séries d'essais faits en présence et en absence d'eau.

Comme catalyseurs on a étudié aussi le charbon actif, le nickel réduit et le chlorure d'aluminium. Seul le chlorure d'aluminium exerce une action nettement favorable sur la production des essences. On en obtient 44.4 pour cent en poids.

En ce qui concerne le rendement en essence on souligne que les différences dans les publications scientifiques et industrielles sont souvent dues au fait qu'on peut faire passer une même huile une ou plusieurs fois par l'espace de craquage à l'aide de l'artifice de déphlegmation avec le retour direct de l'huile dans la chaudière (p. ex. procédé Burton et Flemming) ou par l'intermédiaire des pompes qui pistonnent de nouveau l'huile craquée et rétrogradée par le déphlegmateur dans le four (p. ex. procédé Cross et Dubbs).

Les rendements en essence bouillante jusqu'à 225° indiqués dans les tableaux se rapportent au passage unique et ne dépassent pas 27% sauf dans le cas de Al_2Cl_6 et de berginisation (voir le graphique).

La température croissante:

- 1) la quantité d'essence augmente jusqu'à un maximum (27%) puis décroît.
- 2) le poids spécifique d'essence et de résidu croît.
- 3) le pourcent d'hydrocarbures nonsaturés dans l'essence reste sensiblement le même (petite inflexion), celui d'aromatiques augmente. Les saturés diminuent. Le rapport d'hydrocarbures naphthéniques et paraffiniques avec accroissement de température augmente au détriment de ces derniers.
- 4) la quantité de gaz augmente et celle du résidu diminue.

La pression exerce une influence sur la composition chimique des essences dans le sens d'augmentation de saturation, le rendement dans la limite d'erreur expérimentale reste le même. La quantité de gaz rapportée à l'essence obtenue diminue.

L'application d'hydrogène sous pression élevée sans catalyseurs provoque une absorption de ce gaz. Probablement l'hydrogène absorbé ne sert pas à l'hydrogénation d'hydrocarbures nonsaturés (doubles liaisons) mais s'additionne aux valences libres au moment de rupture de la molécule. Dans le cas de berginisation à 500° sous pression initiale de 90 kg et maxima de 245 kg le rendement est de 46% d'essence.

STANISŁAW GAŚIOROWSKI.

O RAFINACJI OLEJÓW MINERALNYCH PROSZKIEM ODBARWIAJĄCYM.

Jednym z tych procesów w rafinerji nafty, który w ostatnich latach zyskuje coraz większe rozpowszechnienie, jest rafinacja olejów mineralnych przez adsorbcję. Początkowo używana jedynie do bielenia parafiny, zaczęła sobie zdobywać prawo obywatelstwa przy rafinacji olejów z razu ciężkich,

następnie i lekkich i dziś współzawodniczy z dawną metodą traktowania olejów po zrafinowaniu kwasem siarkowym, roztworem sody żrącej i wypiera ją.

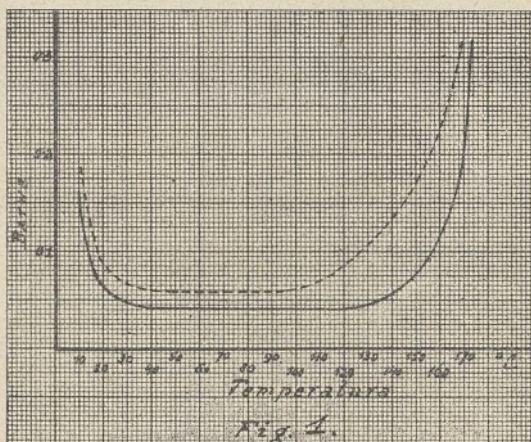
Jak wiadomo metoda proszkowania może być stosowana do olejów dwojako: albo pozwala się olejom przechodzić przez filter wypełniony proszkiem odbarwiającym, albo miesza się oleje z proszkiem przez pewien czas i następnie filtruje przez odpowiednie prasy. W Polsce stosuje się przeważnie drugi sposób jako znacznie prostszy i wygodniejszy, wymagający bardzo małych instalacyj przy dawnej rafinacji, a dający bardzo dobre rezultaty. Firmy dostarczające proszków podają zazwyczaj „przepisy“, określające w jakiej temperaturze i przez jaki czas ma olej być poddany działaniu proszku. Ze stanowiska technika stosującego proszek odbarwiający jest jednak interesującym, czy i jak daleko warunki w jakich się go stosuje wpływają na jakość oleju rafinowanego i w tym kierunku podjęto poniższe próby.

Do doświadczeń użyto destylatu oleju wrzcionowego otrzymanego z ropy borysławsko-tustanowickiej przez redestylację oleju prasowego. Olej ten miał następujące własności:

Cięż. własc.	0.900
Lepkość przy 20° C		5.0° E
Zapalność		165° C
Stygnocść		+3° C

Olej ten rafinowano stężonym kwasem siarkowym w ilości 6^o/_o dodanych w 3 porcjach (0.5^o/_o + 3^o/_o + 2.5^o/_o) poczem po dostatecznym odstaniu proszkowano w naczyniach żelaznych z mieszadłem mechanicznym. Jako proszku odbarwiającego używano Frankonitu firmy Pfirsching Mineralölwerke. Wszystkie oleje przy pierwszym proszkowaniu zadawano porcją węgla sodowego w proszku wystarczającą do zupełnego zneutralizowania kwaśnego oleju. Jako skali porównawczej dla barwy oleju proszkowanego użyto skali, sporządzonej z szeregu coraz to bardziej stężonych roztworów dwuchromianu potasowego od 0.01^o/_o roztworu począwszy. Liczby podawane oznaczają procentowy roztwór dwuchromianu potasowego identyczny pod względem barwy z danym olejem.

I. Proszkowanie w zależności od temperatury



Rys. 1.

przeprowadzono w odstępach co $10^{\circ}C$ w ten sposób, że do każdorazowego proszkowania użyto 3% proszku; kwaśny olej ogrzewano do danej temperatury, dodawano od razu cały proszek wraz z odpowiednią ilością węgla sodowego i mieszano intensywnie w tej temperaturze przez 15 minut. Barwę stwierdzano natychmiast po przefiltrowaniu, następnie zaś dla przekonania się o odporności oleju na działanie światła pozostawiono go przez 20 dni na świetle i powtórnie stwierdzano barwę. Wyniki są podane w poniższej tablicy oraz graficznie. (Rys. 1).

Temperatura proszkowania	Barwa natychmiast po proszkowaniu	Barwa po 20 dniach
$10^{\circ}C$	0·16	0·18
20	0·06	0·08
30	0·05	0·07
40	0·04	0·06
50	0·04	0·06
60	0·04	0·06
70	0·04	0·06
80	0·04	0·06
90	0·04	0·06
100	0·04	0·06
110	0·04	0·07
120	0·04	0·09
130	0·05	0·11
140	0·05	0·14
150	0·07	0·17
160	0·1	0·22
170	0·2	0·3
200	10—	—

II. Proszkowanie w zależności od czasu. Ponieważ stwierdzono różnicę w zachowaniu się oleju, proszkowanego natychmiast po zakwaszeniu, oraz oleju, który po zakwaszeniu stał przez czas dłuższy, przeprowadzono odpowiednie rafinacje porównawcze. Proces proszkowania przeprowadzano w ten sposób, że mieszano z proszkiem w granicach czasu od 15 sekund do 10 minut i w temperaturach 10° , 20° , 50° i 100° przy czym osiągnięto następujące wyniki:

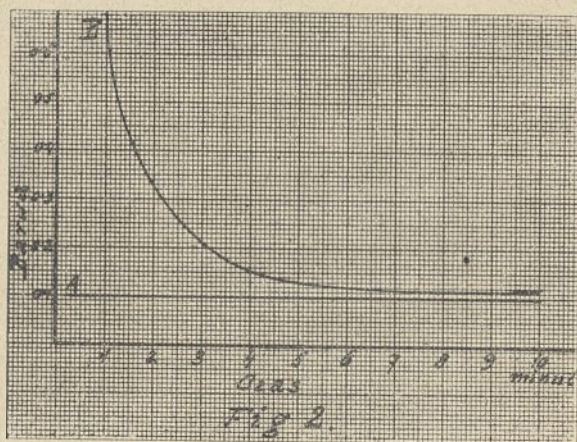
Temperatura = $10^{\circ}C$		Temperatura = $20^{\circ}C$	
Czas działania	Barwa	Czas działania	Barwa
15 sek.	0·16	15 sek.	0·11
60 „	0·16	60 „	0·11
5 min.	0·16	5 min.	0·11
10 „	0·16	10 „	0·11

Temp. = 50° C		Temp. = 100° C	
15 sek.	0·1	15 sek.	0·14
60 „	0·1	60 „	0·1
5 min.	0·1	5 min.	0·1
10 „	0·1	10 „	0·1

Olej stał 10 dni po zakwaszeniu, poczem został proszkowany

Temperatura = 50° C	
Czas działania	Barwa
30 sek.	b. ciemna
60 „	0·7
2 min.	0·32
3 „	0·2
4 „	0·15
5 „	0·14
10 „	0·12

Wyniki obu proszkowań przy 50° C przedstawiono graficznie (rys. 2) przyczem krzywa A przedstawia wyniki przy oleju świeżym, krzywa B przy długo stojącym; wyniki z olejem świeżym przy innych temperaturach dałyby graficznie linje proste wobec czego nie podano ich.



Rys. 2.

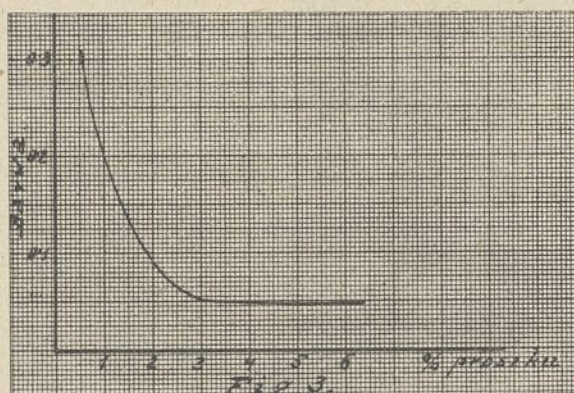
III. Rafinowanie zmiennymi ilościami proszku. Proszkowano za każdym razem przez 10 minut w ten sposób, że do oleju ogrzanego do 50° dodawano całą ilość

proszku wraz z sodą i mieszano przez 10 minut.

Procent proszku	Barwa	Barwa po 37 dniach z czego 10 dni na słońcu
$\frac{1}{2}$	0·32	1·0
1	0·2	0·6
2	0·1	0·14
3	0·04	0·06
6	0·04	0·06
25	0·04	—

Powyższe wyniki podaje graficznie rys. 3.

IV. Rafinowanie stopniowe. Proszkowano zawsze przy 50° przy-
czem przy pierwszej porcji proszku dodawano



Rys. 3.

odpowiednią ilość węgla-
sodowego, przy następnych
zaś sam proszek; każde pro-
szkowanie trwało 10 minut.
W ten sposób przy proszko-
waniu np. w 4 porcjach cał-
kowity czas proszkowania
wynosił 40 minut. Po każ-
dem proszkowaniu filtro-
wano. W jednym tylko wy-
padku uzyskano przy pro-
szkowaniu stopniowym wy-
niki nie gorsze od wyników
przy dodaniu całej ilości pro-
szku odrazu, w szeregu zaś
doświadczeń proszkowanie

stopniowe dawało zawsze rezultaty gorsze; typowy przykład podany jest
w poniższej tablicy:

Ilość proszku	Barwa
$\frac{1}{2}\%$	ciemna . . —
$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\% = 1\%$	" . . —
$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 2\%$	0.5 . . —
2% w jednej porcji	— . . 0.2
$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 + 1 = 3\%$	0.32 . . —
3% w jednej porcji	— . . 0.12
$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 + 1 + 2\% = 5\%$	0.13 . . —
5% w jednej porcji	— . . 0.11
$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 + 1 + 2 + 2\% = 7\%$	0.11 . . —

Z powyższych rezultatów można wyciągnąć następujące wnioski prak-
tyczne:

1. Jak wiadomo bezwzględna chyżość absorbcji jest bardzo duża i krzywa
podająca stopień absorbcji w czasie spada z początku nadzwyczajnie szybko,
aby w końcu asymptotycznie zbliżyć się do osi czasu. Przy proszkowaniu
olejów chyżość ta zdaje się być tak wielką, że praktycznie trudno jest
stwierdzić spadek odpowiedniej krzywej, gdyż już w części minuty (przy
oleju świeżo kwaszonym) osiąga się tak wysoki stopień rafinacji, że można
jedynie wykreślić tę część krzywej, w której zbliża się ona asymptotycznie
do osi. To, że odpowiednia krzywa (rys. 2) przedstawia się jako linja
prosta, można wytłumaczyć tem, że odrazu jest osiągnięte tak daleko idące

odbarwienie, że dalsze minimalne różnice nie dadzą się już spozrzeć przy użytym sposobie pomiarów. W każdym razie pokazuje się, że długie i molarne mieszanie z proszkiem jest zupełnie bezcelowe a jeżeli do mieszania używa się zgęszczonego powietrza mogłoby być raczej szkodliwym.

2. W bardzo szerokich granicach temperatury (40 do 120° C) działanie adsorbcyjne proszku odbarwiającego nie ulega zmianie. Potwierdza to teorię, która twierdzi, że o ile w układach, w których adsorbowaną jest faza gazowa wpływ temperatury jest bardzo znaczny i z jej wzrostem stopień adsorbcji spada, o tyle przy układach ciało stałe — płyn, zależność od temperatury jest bardzo mała a nawet niekiedy może nastąpić wzmoczenie się stopnia adsorbcji z rosnącą temperaturą. Natomiast szybkość adsorbcji powinna wzrastać z temperaturą. Jak widzimy w granicach temperatury, wchodzących praktycznie w rachubę (30—120° C), szybkość ta jest tak nadzwyczajnie wielka, że ewentualne różnice w zależności od temperatury nie odgrywają żadnej roli. Wpływ ten daje się odczuć w temperaturach niskich, w których chyżość adsorbcji tak gwałtownie się zmniejsza, że praktycznie nie można już przeprowadzić pożądanego odbarwienia, natomiast w temperaturach wyższych następuje gwałtowne zmniejszanie się stopnia adsorbcji; możliwym jest, że w tych temperaturach olej ulega już przed proszkowaniem pewnym zmianom, które nato wpływają. W praktyce ze względu na późniejsze ciemnienie (rys. 1, górna krzywa) należy stosować do olejów lekkich temperaturę 50—60°; dokładne zachowywanie pewnej ściśle określonej temperatury nie jest jednak konieczne i nie odgrywa tak ważnej roli, jaką się nieraz tej okoliczności przypisuje.

3. O ile zbyt mała ilość proszku wpływa ogromnie ujemnie na stopień odbarwienia, o tyle począwszy od pewnego minimum dalsza ilość zupełnie się nie przyczynia do polepszenia barwy rafinady i stosowanie dużego nadmiaru jest zupełnie bezcelowem.

4. Dziwnym i na podstawie ogólnie przyjętych zasad teoretycznych trudnym do wytłumaczenia jest fakt, że dodawanie proszków partjami nie przyczynia się do polepszenia barwy otrzymanej lecz wpływa raczej ujemnie.

Możnaby to wytłumaczyć chyba tem, że przy dodaniu całej ilości proszku odrazu, powierzchnia zetknięcia jest znacznie większą co przy większej chyżości początkowej adsorbcji z roztworu stężonego powoduje w danych warunkach jasną barwę. Przy dodaniu małej ilości proszku ilość ta zostaje wysyconą ciałami barwnymi, olej zostaje jednak jeszcze ciemny; przy dodaniu następnej małej ilości proszku, roztwór ciał barwiących w oleju jest już bardziej rozcieńczony, wskutek czego chyżość adsorbcji mniejsza, co przy mniejszej powierzchni zetknięcia powoduje, że w danych warunkach praktycznie nie uzyskuje się daleko idącego odbarwienia.

Zusammenfassung.

Die Refinement der Spindelöle durch Adsorption mit Entfärbungspulver, nach vorangegangener Säureraffination, wurde praktisch untersucht, unter Berücksichtigung der Faktoren Zeit, Temperatur und Menge des Adsorbens; weiter wurden Versuche gemacht bei stufenweiser Zugabe des Entfärbungspulvers. Es wurde festgestellt, dass praktisch die Adsorption in sehr weiten Temperaturgrenzen invariabel ist und erst Temperaturen die niedriger als 20° C und höher als 110° C einen schädlichem Einfluss haben. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist so ausserordentlich gross, dass bei frisch raffinierten Oelen schon nach Bruchteilen einer Minute die Entfärbung erreicht ist. Kleine Mengen des Adsorptionsmittels entfärben sehr schwach; von einem gewissen Minimum angefangen übt die weitere Zugabe keinen Einfluss mehr aus. Die schrittweise Zugabe des Entfärbungspulvers lässt praktisch keine besseren Resultate erzielen als die Zugabe der ganzen Menge auf einmal, im Gegenteil, es wurden schwächere Entfärbungen festgestellt. Die erhaltenen Resultate werden tabelarisch und graphisch angeführt und besprochen.

† WŁADYSŁAW LEPPERT.

WARUNKI ROZWOJU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE.

(Dokończenie).

Finanse przez to poparcie przemysłu i wynalazczości, znalazły też zdrowe źródło pracy i dochodów a przemysł znowu uzyskał niezbędnego i bardzo cennego współpracownika dla swego bytu i rozwoju i wspólnego tworzenia dobrobytu, siły i potęgi Państwa.

Wiele takich wielkich przedsięwzięć, któreby nigdy nie mogły były powstać z inicjatywy pojedynczego przemysłowca, albo przestawiałyby za wielkie ryzyko, dla jakiegoś nawet znacznego Towarzystwa, jak niektóre przedsięwzięcia kopalniane, naftowe, produkcja materiałów wybuchowych, fabrykacja barwników organicznych, użytkowanie azotu z powietrza i t. d.; tylko tą drogą mogły się zawiązać i dalej rozwijać.

Przy tworzeniu mniejszych fabrykacji i dla poparcia drobniejszych wynalazków, nadzwyczaj ważną rolę odgrywają Towarzystwa z ograniczoną odpowiedzialnością, mogą bowiem brać w nich udział i drobni kapitaliści i rozmaici sympatycy, bez wielkiego ryzyka. Przyczynają się oni tą drogą do rozwoju przemysłu a często i sami osiągną przytem korzystne zajęcie i bardzo okazałe i długotrwałe zyski.

W ostatnich też czasach przemysł korzysta jeszcze z innych ułatwień i udogodnień wprowadzonych przez sfery finansowe.

Banki załatwiają teraz nietylko zwykłe swe czynności, jak dyskonto weksli, incasso należności, wystawianie przekazów i dokonywanie wypłat, lub lombardowanie wyrobów, albo surowców, ale udzielają jeszcze rambursowych zabezpieczeń dla towarów wysyłanych do cudzych Państw, albo sprowadzanych z odległych krajów, finansują rozmaite przedsięwzięcia, ułatwiają rozszerzenie się ich, lub przejście na towarzystwa akcyjne, kupują wreszcie patenty i wynalazki i niemi administrują. Wspominam tu

o tem, aby przykłady te mogły być bodźcem i wzorem do szerokiej pracy i u nas na tem polu, aby w rozwoju naszego przemysłu, mogły brać coraz żywszy udział nasze sfery handlowe i przemysłowe.

Udział inteligentów i unarodowienie przemysłu naszego. Z tego co dotąd mówiłem, wypada zdaje się jasno, że jednym z czynników ważniejszych w rozwoju przemysłu, staje się obecnie współdziałanie w tej pracy sfer inteligentnych.

W przemyśle chemicznym jest to tem. potrzebniejsze, że z natury swej, jest to przemysł naukowy. Nie możemy być tylko urzędnikami i kontrolerami a całą pracą produkcyjną na polu przemysłu pozostawiać mało oświeconemu ogółowi, albo elementom zupełnie nam obcym.

W rozwoju przemysłu naszego, w zakładaniu fabryk musi brać udział i inteligencja polska!

Dopóki nie dojdziemy do tego, przemysł się nie rozwinie i nie będzie miał tego znaczenia, jakie powinien sobie zdobyć dla dobra naszego społeczeństwa. Według danych zebranych w r. 1903, przez rosyjskie Ministerjum przemysłu i handlu, za pośrednictwem inspektorów fabrycznych a ogłoszonych w 29 zeszytce b. Komitetu statystycznego, okazało się że w b. Królestwie Polskiem odebrali wykształcenie:

Dyrektorzy		Majstrowie
30,4 ^o / _o	domowe	25,7 ^o / _o
33,0 „	niższe	58,3 „
23,0 „	średnie	9,0 „
13,2 „	wyższe	3,3 „
trzech	analfabetów	czterdziestu jeden

W tej liczbie odebrało wykształcenie:

59,1 ^o / _o	zagraniczne	59,2 ^o / _o
7,8 „	było cudzoziemców	19,4 „

Przeważa więc, jak widzimy w jednej i drugiej grupie wykształcenie niższe.

W przyszłości, gdy przemysł będzie musiał coraz więcej korzystać z postępów wiedzy, kiedy smak i gust publiczności będzie coraz wybredniejszy, kiedy konkurencja będzie zmuszała do pracy coraz subtelniejszej i wydatniejszej, stosunek ten musi się zmienić.

Zakładami przemysłowemi będą mogli kierować tylko ludzie dobrze wyszkoleni, obeznani gruntownie z teoretyczną i praktyczną stroną prowadzonego przedsiębiorstwa.

Przyszłość przemysłu naszego zależeć będzie w znacznej części od inteligencji, nauki, pomysłowości i pracy naszych techników.

W przemyśle chemicznym naszym, udział inteligencji jest dotąd bardzo słaby, jaki zaś wpływ może wyrzucić dopływ sił naukowo wykształconych, do jakiegoś działu przemysłu, tego najlepszy przykład mamy na rozwoju naszego cukrownictwa.

Przed r. 1870 dyrektorami prawie wszystkich naszych fabryk cukru byli tylko Niemcy, praktycznie jedynie obeznani z tym przemysłem. Dopiero po tej epoce pierwszy wyłom na tem polu zrobili wychowawcy Szkoły głównej. Pierwszy Henryk Wirbek, magister nauk przyrodniczych, został dyrekto-

rem fabryki Czersk a potem Sokołowski na Podolu i dowiódł swą działalnością, że i Polak może być dobrym dyrektorem fabryki a także, że i naukowe przygotowanie kierownika zakładu przemysłowego, tylko dopomaga do rozwoju i postępu przemysłu. Później weszli na tę drogę Lubiński, Kozieltulski, Piasecki, Mieczysław i Zdzisław Dąbrowscy, Stanisław Szuch, Demby i wielu innych. Wkrótce też wszystkie nasze cukrownie i wiele Podolskich miało już dyrektorów tylko Polaków, którzy ukończyli jakiś wyższy zakład naukowy.

Zmiana ta wywołała też niezwykle postępy w tej gałęzi przemysłu.

Najprzód rozpoczęto od wprowadzenia kontroli chemiczno-analitycznej biegu tej fabrykacji i osiągnięto tą drogą daleko znaczniejszą wydajność cukru, lepszy jego gatunek i poważne oszczędności pod względem użycia surowców a szczególnie paliwa. Niedługo potem przy Towarzystwie popierania przemysłu i handlu, powstała Sekcja cukrownicza gdzie obok zwykłych posiedzeń, wprowadzono corocznie dwa Zjazdy wszystkich cukrowników w Polskich i na nich naradzano się nad różnymi wspólnymi interesami, omawiano nowe postępy i rozstrzygano najważniejsze sprawy dotyczące cukrownictwa krajowego.

Później zaczęto ogłaszać, według jednego, wspólnie opracowanego schematu, rezultaty fabrykacji otrzymane przez rozmaite cukrownie, rozbieżności ich rozbieżności i dochodzono wreszcie do wynalezienia powodów strat albo powodzeń. W następstwie też tej pracy nastąpiły wielkie reformy w urządzeniach fabrycznych, sposobie fabrykacji i rentowności przedsiębiorstw. Dla przykładu, dość przytoczyć, że kiedy dawniej do wyprodukowania jednego puda cukru potrzeba było 40 funtów węgla kamiennego; to wkrótce potem, po urządzeniu racjonalnem palenisk, nowych aparatów wyparnych i prawidłowem rozprowadzaniu pary, zużywa się już tylko 8—9 funtów, tego samego węgla.

Pod wpływem też tej pracy, kiedy poprzednio wszystkie maszyny, aparaty i przyrządy sprowadzano do nas tylko z Niemiec albo z Czech, rozwinął się poważnie i krajowy przemysł mechaniczny i wyrabia obecnie wszystkie najważniejsze aparaty i przyrządy cukrownicze, nietylko dla Królestwa, ale i znacznej części fabryk polsko-ukraińskich i rosyjskich.

W dalszym ciągu, zorganizowano pola doświadczalne dla kontroli nasion buraczanych i racjonalnej uprawy buraków, poparto utworzenie się całego szeregu stacji meteorologicznych, spolszczono słownictwo cukrownicze, założono własne pismo „Gazetę cukrowniczą“, wydaje się własny „Kalendarz cukrowniczy“; wreszcie zdobyto się na własne „Centralne Laboratorium cukrownicze“ i wiele innych zmian, ulepszeń i organizacji, mających ważne znaczenie indywidualne i społeczne, dla tego działu przemysłu.

Dzięki też tej pracy, którą tutaj tylko szkicowo nakreśliłem a którą i teraz dalej się prowadzi, przemysł ten poważnie się u nas rozwinął, stał się przemysłem swojskim, narodowym, zatrudnia dużo naszej inteligencji i promieniuje nietylko na najbliższą okolicę ale i na cały przemysł cukrowniczy, znajdujący się na naszych kresach.

Jest to jeden z najlepiej prowadzonych, najlepiej zorganizowanych i najpożyteczniejszych działów przemysłu krajowego. Nasz przemysł chemiczny, hutniczy, włóknisty, garbarski etc., powinny pójść jego śladami.

Żeby się to stało musi się też jak najprędzej powiększyć ilość naszych fachowców. Muszą przynajmniej w Łodzi, Gdańsku i w Żagłębiu węglowem, albo na Śląsku, powstać nowe Politechniki i Akademie han-

dłowe, a obok tego na powierzchni całego kraju wytworzyć się cała sieć szkół zawodowych i specjalnych. Musi budżet Ministerjum Oświaty znacznie się powiększyć i zrównać prawie z budżetem Ministerjum wojny, bo one najlepiej zabezpieczyć mogą naszą niepodległość narodową i niezależność gospodarczą.

Ale niedość na tem, żeby przemysł nasz prowadzony był przez jednostki, odpowiednio do tego przygotowane, wykształcone i inteligentne, ale jeszcze koniecznie trzeba, aby on był naszą własnością, aby był polskim, należał do krajowców i wnosił porządek, kulturę i dobrobyt ogółu jego pracowników. Wtedy tylko będzie on dobrodziejstwem narodowym i tą siłą dodatnią, której pragniemy i której koniecznie potrzebujemy, aby dać utrzymanie i godziwe zajęcie, tym całym rzeszom naszej ludności, które już z samej roli nie mogą się wyżywić i wędrują za chlebem do Niemiec, do Ameryki lub nawet na daleką Północ. Otóż co się tyczy pierwszego z tych zadań musimy koniecznie pracować nad tem, aby młodzież nasza zamożna i inteligentna nie szukała tylko zajęcia w rolnictwie, lub urzędach, albo pracach biurowych, ale zaczęła przyjmować czynny udział i w budowie rodzimego przemysłu, w tworzeniu własnych przedsiębiorstw i wprowadzaniu do kraju nowych gałęzi pracy i fabrykacji. Wtedy tylko przemysł będzie narodowym i pożytecznym dla dobra kraju.

Tak jak się to obecnie dzieje, gdzie w większych przedsiębiorstwach przeważnie są zainteresowani cudzoziemcy a mniejsze należą do ludzi stojących na niskim poziomie kultury, dobrze być nie może. Prof. Bujak słusznie ubolewa, że brak nam poczucia życia realnego i szerzy się do niego niechęć a nawet wstręt. Zmienić też te warunki jak najprędzej jest naszym obowiązkiem i kierownicy młodzieży i profesorowie wyższych zakładów naukowych, kult do zajęć produkcyjnych i przemysłowych powinni energicznie popierać i zaszczeniać wśród naszej młodzieży. Jeżeli tego nie zrobimy, prędzej czy później za produkty przemysłowe sprowadzane z zagranicy, albo produkowane u nas przez cudzoziemców, płacić będziemy naszą ziemią i staniemy się niewolnikami obcych potęg i narodowości.

W Galicji według rachunku Szczepańskiego z r. 1912, z 56 Towarzystw Akcyjnych, znajdujących się tam, tylko 16 można uznawać za krajowe, z 7 kopalni węgla w Zagłębiu krakowskim, 5 opartych jest na kapitałach i zarządach zagranicznych a w przemyśle naftowym Galicyjskim pracuje obecnie aż 86% obcego kapitału. Toż samo spotyka się w przemyśle szklanym, cementowym, papierniczym i chemicznym.

U nas panują pod tym względem stosunki trochę lepsze, ale dalekie od tego czem być powinny. Połowa przynajmniej większego przemysłu chemicznego znajduje się w ręku cudzoziemców, którzy zatrudniają swoich dyrektorów i chemików, opierają się na pomocy tamtejszych banków i sprowadzają z zagranicy także przyrządy i materiały, które wielokrotnie mogłyby się znaleźć w kraju. Wprowadzają wreszcie swoje urzędnienia i obyczaje obce naszym pojęciom narodowym. Dość spojrzeć pod tym względem na naszą Łódź, Sosnowiec a nawet Częstochowę, aby nabrać o tem dostatecznego pojęcia.

My możemy zaciągać długi za granicą, nawet na wysokie procenty, ale tylko obligacyjne, lub pod postacią listów zastawnych, które będzie można po pewnym czasie umorzyć.

Obmyślenie też stosunku przemysłowców zagranicznych do eksploatacji naszej ziemi, naszych bogactw przyrodzonych i naszych stosunków przemysłowo-handlowych, powinno być postanowione z wielką przezornością i dbałością o nasze interesy narodowe.

Naród, który chce żyć, musi sam jak najprędzej wystawić cały szereg wykształconych i obywatelsko wyrobionych, własnych kupców i przemysłowców. Przystępujemy też do tej pracy natychmiast.

Postarajmy się, aby powstał jak najprędzej projektowany „Państwowy Instytut chemiczny“ i inne podobnego rodzaju zakłady, dla poparcia krajowego przemysłu, rolnictwa i handlu.

Rzućmy między młodzież naszą te hasła, które głosił Staszic, Lubbecki, Steinkeller i Szczepanowski, które wytworzyła Szkoła główna, pod nazwą „pracy organicznej“. Tego wymaga nasz byt narodowy i społeczny. Taka praca oparta na nauce i istotnych potrzebach kraju, z pewnością nie zniży naszych ideałów społecznych a doda nam tylko siły, wartości i znaczenia.

Obok tego ponieważ przemysł nasz swojski daleko szybciejby się rozwinął i znalazł potrzebne kapitały, gdybyśmy mieli zaufanie do własnych specjalistów, zdobądźmy się na wysyłanie zagranicę lub do najlepszych instytutów naukowych albo fabryk w kraju, corocznie jakich 100 młodych ludzi, którzy ukończyli już jaki wyższy zakład naukowy, dla wyrobienia się na specjalistów. Koszt ich utrzymania nie będzie wiele wyższy, niż pensje, jakie otrzymuje 100 młodych urzędników z wyższym wykształceniem naukowym, a jestem przekonany, że wtedy po kilku już latach zacznie się widoczny ruch przemysłowy, zapoczątkowany przez naszych rodaków i prędko zwrócą się poniesione wydatki.

Postąpiono tą drogą przy organizacji I-szej naszej Politechniki w Warszawie w r. 1825, kiedy wysłano zagranicę 15 młodych magistrów Uniw. Warszawskiego, dla wykształcenia się na odpowiednich profesorów specjalistów.

Tą samą drogą, przed 30 laty, poszli i Japończycy, wysyłając zagranicę całe rzesze zdolniejszej młodzieży, dla wyrobienia się na najrozmaitszych specjalistów naukowych i praktycznych i zbierają dzisiaj obfite plony z tego zasiewu.

Rzucam tu tę myśl — szczegóły mogą być i później obmyślane i dopełnione.

Uzgodnienie dążeń przemysłowców z potrzebami pracowników przemysłowych. Mówiliśmy już wyżej, że przemysł którego pragniemy musi być dobrem ogółu, musi być zorganizowany w imię użytku kraju i możliwej solidarności interesów pracowników i pracodawców. Nie jest to rzeczą łatwą i wymaga rozwagi, dobrej woli a często dużej cierpliwości, ofiar i ustępstw; na tych jednak podstawach wyrobił się najprzód przemysł amerykański i angielski.

Jeżeli też przemysł niemiecki rozwinął się tak niezwykle w ostatnich czasach, to zawdzięcza to, nietylko swej wewnętrznej sile i zdolności stosowania postępów nauki do celów praktycznych, ale i umiejętności zesolidaryzowania wspólnym programem wszystkich warstw przemysłowych. Niemcy pierwsze, w ósmym dziesiątku ubiegłego stulecia wprowadziły ochronę robotnika pod postacią najrozmaitszych przymusowych urządzeń humanitarnych. Wiele najcięższych robót lub szkodliwych dla zdrowia manipulacyj, zastą-

piono mechanicznymi urządzeniami, albo automatycznym biegiem pracy. Przemysł niemiecki wykształcił na wyborych pracowników i dał wielkie zarobki setkom tysięcy ludzi, którzy w innych warunkach pędziliby żywot marny i których ojcowie byli jeszcze tylko wyrobnikami. Robotnicy angielscy i niemieccy instynktownie czują się też związani z rozwojem przemysłu, rozumieją wybornie wysokie jego znaczenie społeczne i dbają o jego istnienie i postęp.

Korzystajmy i my z tych wzorów jak najobficiej. Starajmy się jak najenergiczniej o podniesienie oświaty, wykształcenia zawodowego i kultury społecznej i ekonomicznej naszych robotników. Bez wahania, zaprowadźmy ubezpieczenia Państwowe z powodu nieszczęśliwych wypadków, choroby, starości; zgodźmy się na te normy, postanowienia i udogodnienia jakie mają robotnicy w innych krajach. Dążmy do uczciwego i możliwie wysokiego wynagrodzenia ich pracy, myślimy o urządzeniu dla nich zdrowych i odpowiednich mieszkań, starajmy się o rozmaite urządzenia społeczne, higieniczne i towarzyskie, potrzebne dla ich życia codziennego. Traktujmy wreszcie uczciwego i uzdolnionego robotnika, podobnie jak urzędnika z naszego kantoru, pozwólmy mu wypowiedzieć lub wytłumaczyć swój pogląd na daną sprawę i uwzględnijmy ją w miarę słuszności.

Wymagajmy za to, tak jak tam, sumiennej, umiejętnej i wydajnej pracy, szczerości w działaniu, obrony interesów przedsiębiorstwa i przeciwstawienia się wszelkiej anarchji, próżniactwu i wyzyskowi.

Przeprowadzenie też tych reform ogromnie ułatwia nam teraz, nowa niejako organizacja przemysłu naszego i szerokie pole pracy, jakie się przed nim otwiera w zjednoczonej Polsce.

Jeżeli jednak pracodawcy nie rozumieją tego a robotnicy nasi będą dalej tak stronić od wydajności pracy i stawiać coraz cięższe warunki płacy, wyższe daleko niż w sąsiednich krajach cywilizowanych; to niestety przemysł nasz musi upaść a robotnik nasz nie znajdując zarobku we własnym kraju, będzie musiał wędrować zagranicę a głównie do Niemiec. Wtedy z natury rzeczy, jak powiada Lujo Brentano, wyszkolony i karny robotnik miejscowy zajmie stanowisko przodownika i dozorczy a obcy przybysze wykonywać będą ciężką pracę, w poniewierce, za najniższą płacę. Miejmy też nadzieję, że zdrowy rozum zwycięży i że obie strony rozumieją grozę położenia rzeczy i ułożą uczciwe warunki pracy i współżycia.

Wiele więc czynników, jak widzimy składa się na rozwój i przyszłość przemysłu naszego a między innymi i takich, o których wcale nie wspominałem, jak odpowiedni stosunek rolnictwa do przemysłu a także pożytek jaki płynie z wielostronnego rozwoju przemysłu tj. aby obok przemysłu dajmy na to chemicznego, znalazły się i rozmaite inne działy fabrykacji, jak wyrobów metalowych, włóknicznych, ceramicznych etc, któreby były konsumentami naszych wyrobów a obok tego dostawcami tych aparatów i przyrządów, których potrzebujemy. Tylko w tych warunkach nie będzie on zbyt zależny od rynków zagranicznych i konjunktur politycznych.

Za najważniejsze z tych licznych warunków przynajmniej odnośnie do przemysłu chemicznego, uważam jednak zorganizowanie go na podstawach naukowych, jak to wyżej mówiłem a obok tego unarodowienie go i możliwe dostosowanie dążeń pracodawców do inte-

resów robotniczych. Wszystkie inne potrzebne warunki dadzą się i później stopniowo uzdrowić i przeprowadzić.

Róbmy to wytrwale i możliwie prędko, znaleźliśmy się bowiem obywatelami wielkiego i własnego Państwa, które i na polu przemysłu posiada naturalne podstawy do szerokiego bytu i rozwoju.

Przemysł jest naszą koniecznością Państwową. Bez jego szerokiego i rozumnego rozwoju, nie zahamujemy emigracji i wynarodowienia ludu naszego, nie wyzyskamy naturalnych naszych bogactw, nie da się wytworzyć budżet nowożytnego kulturalnego Państwa.

Do pracy przemysłowej zabierajmy się więc jak najenergiczniej i czynmy wszelkiego rodzaju wysiłki, aby rozwinąć na ziemiach naszych bogaty i kwitnący przemysł Polski.

Warszawa w styczniu 1920 r.

RAJMOND BERR.

ROZWÓJ PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO.

(Ciąg dalszy).

IV. Zagadnienie węglowodorów syntetycznych.

Uczony szwedzki Arrheniusz w odczycie wygłoszonym w Paryżu w 1922 roku wyraził mniemanie, że pokłady węgla wystarczą dla ludzkości na 1500 lat. Do tego czasu złoża będą przeważnie wyczerpane. Źródła ropy naftowej znane obecnie wyczerpią się prawdopodobnie po 60-ciu latach. Obliczenia te opierają się oczywiście na całym szeregu założeń co do rozwoju produkcji i konsumpcji. Wskazują one w każdym razie, że o ile nie zostaną odkryte nowe pokłady ropy naftowej, to ludzkość, przez kilka co najwyżej stuleci, będzie wielce zainteresowana w przeróbce węgla na paliwa płynne.

Problem ten opracowano w ostatnich latach z dwóch, zupełnie odmiennych punktów widzenia.

Jeden z tych sposobów znany jako metoda Bergius'a polega na działaniu wodorem na węgiel pod ciśnieniem w obecności katalizatorów. Otrzymuje się przytem oleje dość złożone i wielkie ilości gazów odpadkowych.

Druga metoda polega na działaniu parą wodną na rozżarzony węgiel i następnem poddawaniu katalizie mieszaniny tlenu węgla i wodoru.

Można tę reakcję przeprowadzić pod zwykłym ciśnieniem, jak to wykazały ostatnie prace w tej dziedzinie; otrzymuje się za jej pomocą mieszaniny węglowodorów bardzo zbliżone do ropy. Reakcja ta może także zachodzić pod ciśnieniem, a wtedy daje alkohole, które także są ciekłym paliwem.

Problem węglowodorów syntetycznych jest o wiele mniej znany aniżeli problem azotowy. Trzy co dopiero wspomniane sposoby są w bardzo różnych stadjach urzeczywistnienia ale o żadnym z nich nie można jeszcze powiedzieć, że w przyszłości będzie wyłącznie stosowany.

Metoda Bergius'a.

Fabrykę w Rheinau koło Mannheim¹⁾, gdzie dr. Bergius przeprowadzał swoje doświadczenia zbudowano dla przeróbki olejów z ropy naftowej przy czym chodziło o zwiększenie wydajności lekkich benzyn i paliwa płynnego przy pomocy uwodornienia.

W 1925 roku studja nad uwodornieniem węgla kamiennego znajdowały się stadjum pół-przemysłowem. Dopiero w roku 1925 rafinerja ropy była w stanie prowadzić tę operację w skali przemysłowej. Dodać trzeba, że w owym czasie rozporządzała ona tylko instalacją dostarczającą 2.000 m³ wodoru dziennie; ponieważ węgiel absorbuje mniej więcej 5% swej wagi wodoru można więc było uwodornić dziennie tylko 4 tonny węgla.

Przy metodzie tej suszy się węgiel do 3—4% wilgoci, miele, przesiewa przez sito jedno-milimetrowe, i ugniata ze smołą i 5% tlenku żelaza na wagę. Pasta ta przechodzi przez prasę hydrauliczną pracującą ciśnieniem 150 kg, poczem wgniata się ją do cylindra reakcyjnego, posiadającego podwójny płaszcz i ogrzewanego zapomocą azotu krążącego pomiędzy dwiema ścianami²⁾.

Temperatura ogrzewania waha się pomiędzy 420 a 470 stopniami, zależnie od gatunku węgla. Małe zmiany temperatury mają zresztą bardzo znaczny wpływ na wydajność.

Olej surowy otrzymany ma konsystencję gęstej smoły i zawiera węgiel nieprzerobiony i popioły węgla przetworzonego na ciecz w różnych ilościach zależnie od gatunku materiału wyjściowego.

Po oddzieleniu części nierozpuszczalnych, ciecz poddana jest destylacji i frakcjonowana. Z pozostającego gazu oddziela się lekkie benzyny zawierane przezeń zapomocą metody podobnej do metody używanej w koksowniach.

Jak widzimy, teoretycznie sposób jest bardzo łatwy, ale wymaga znacznej i dokładnej aparatury.

Cenę samej aparatury, koniecznej dla przerobienia w jednej fabryce 45 do 50.000 tonn węgla rocznie obliczono na 6,000.000 franków w złocie.

Zużycie energii jest znaczne. Zeszłego roku obliczano, że trzeba liczyć 440 kgw na każdą tonnę węgla.

Możemy przyjąć za średnią następującą wydajność na tonnę węgla:

150 kg	paliwa dla silników 30/230°.
200 „	oleju dla silników Diesla i impregnacji.
60 „	olejów smarowanych.
80 „	oleju do ogrzewania.
<hr/>	
490 kg	
240 kg	koksu zawierającego dużą ilość popiołu.
235 „	gazu zawierającego $\frac{1}{3}$ metanu oraz $\frac{2}{3}$ etanu.
5 „	amonjaku.
<hr/>	
970 kg	

¹⁾ Fabryka należąca do Deutsche Bergin A. G. für Kohle und Erdoelchemie.

²⁾ Azot ten, po ochłodzeniu w wężownicy zanurzonej w wodzie tłoczy się do wymiennicza, gdzie ogrzewa się go przez zetknięcie go z mieszaniną oleju surowego i gazów odpadkowych uchodzących z kolumny reakcyjnej. Dogrzewa się go zapomocą łaźni ze stopionym ołowiem.

Zdaje się, że w ostatnich czasach osiągnięto nowe udoskonalenia tej metody dotyczące mianowicie fabrykacji wodoru, którego cena ma znaczny wpływ na koszta przerobu węgla.

Dr. Bergius i jego współpracownicy wpadli na pomysł, by zastosować dysocjację gazowych węglowodorów odpadkowych na materiałach ogniotrwałych w obecności pary wodnej przy około 1250⁰¹⁾. Otrzymali oni w ten sposób wodór i tlenek węgla, a ten kolejno przerabiają na wodór zapomocą pary wodnej²⁾.

Pierwsza reakcja jest endotermiczna, druga — egzotermiczna. Niestety zdaje się, iż niema takiej temperatury, przy której możnaby otrzymać jednocześnie i wystarczającą dysocjację węglowodorów i zadawalającą przemianę tlenku węgla. Trzeba je więc urzeczywistniać kolejno i ogrzewać pomiędzy temi dwiema operacjami kolumny reakcyjne.

Tym sposobem możnaby przez przeróbkę gazów odpadkowych, zawierających 50% wodoru, który nie wziął udziału w reakcji, 10% metanu i 20% etanu odtworzyć gaz zawierający 88% wodoru zdolny do działania na węgiel.

Metoda nęcąca lecz dość skomplikowana, wymagająca licznych i bardzo starannych rekuperacyj ciepła unoszonego przez gazy; mimo to rokuje ona widoki bardzo ekonomicznego otrzymywania wodoru³⁾.

Z punktu widzenia ekonomicznego doświadczenie nie powiedziało jeszcze swego ostatniego słowa. Nie wydawało się — do ostatnich miesięcy jeszcze aby pomimo bardzo wielu studiów, jakiegokolwiek Towarzystwo ośmieliło się ryzykować i urzeczywistnić przemysłowo metodę Bergius'a na wielką skalę.

Wysoka cena wodoru, znaczne koszta instalacyjne, prędkie niszczenie się aparatury, wielkie zużycie energii i niedoskonała jakość otrzymanego paliwa — wszystko to wydawało się przeszkodą w osiągnięciu ceny kosztu, mogącej współzawodniczyć z obecną ceną nafty.

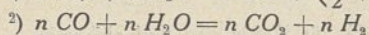
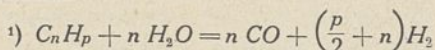
Jednakże w ostatnich tygodniach I. G. zakupiła patenty Bergius'a, a prasa głosiła nawet o stworzeniu Towarzystwa mieszanego, do którego weszłyby — poza I. G. — Standard Oil Co. i Grupa Shell.

Ja sam słyszałem, od osoby kompetentnej, że I. G. ze swej strony wypracowała metodę katalitycznego uwodornienia węgla pod ciśnieniem i wobec tego, iż aparatura była mniej więcej zbliżona do używanej przez Bergius'a, uważała za wskazane nabyć jego patenty, ażeby w ten sposób uniknąć możliwych rewindykacyj; w rzeczywistości jednak obie metody różnią się znacznie.

Metoda Fischer'a.

Uprzednie zgazowanie węgla daje nam nowy sposób fabrykacji paliw syntetycznych.

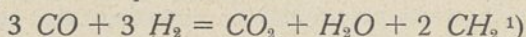
Prace profesora Fischer'a (z Instytutu badawczego w Mühlheimie) wydane kilka miesięcy temu, stwierdziły możliwość fabrykowania bez wysokich ciśnień wszystkich składników ropy począwszy od lekkiej benzyny a skoń-



3) Przyjmuje się, że z ilości gazów uchodzących z kolumny reakcyjnej 70% pójdzie do dysocjacji dla produkcji wodoru, a 30% pozostanie do rozporządzenia do ogrzewania i wytwarzania energii, co jednak wynosi zaledwie 60% potrzebnych kaloryj.

czywszy na parafinie a to posługując się jako surowcem produktami pochodzącymi ze zgazowania koksu a w szczególności gazem wodnym.

Przy pomocy katalizatorów zawierających jeden z trzech metali: kobalt, żelazo lub nikiel i substancję pobudzającą (jak chrom, cynk, miedź) zachodzi, przy temperaturze około 300 stopni i pod zwykłym ciśnieniem, reakcja dająca się schematycznie tak przedstawić:



Rodniki CH_2 łączą się, by dać węglowodory począwszy od metanu aż do węglowodorów stałych. Ważnem jest, by temperatura zbyt się nie podniosła, boby się wówczas otrzymywało jedynie metan.

Ciekawem jest, że tlen tlenku węgla przemienia się całkowicie na wodę i kwas węglowy i że się nie tworzy żadne ciało utlenione, gdy tymczasem (jak to zaraz zobaczymy) kataliza pod ciśnieniem daje jedynie związki utlenione jak np. alkohole.

Podczas odczytu, który Fischer wygłosił na Międzynarodowym Zjeździe w sprawie węgla tłustych w Pittsburgu w listopadzie 1926 roku, zaznaczył on, że otrzymuje łatwo 120 gramów węglowodorów z jednego m^3 gazu po jednej operacji.

Reakcja jest dość wrażliwa z powodu małej różnicy między temperaturą, przy której szybkość reakcji zaczyna być znaczną a temperaturą, przy której otrzymuje się już przeważnie metan; pozatem wydziela ona wielką ilość ciepła, równającą się trzeciej części energii odnajdywanej w wytworzonej nafcie. Rozumie się, że odzyskanie tych kaloryj jest bardzo ważną stroną tego zagadnienia zarówno dla uniknięcia tworzenia się metanu jak i dla podniesienia wydajności kalorycznej.

Stosunek kaloryj zdalnych do użycia przed i po reakcji jest mniej więcej jak 100 do 75.

Teoretyczna ilość maksymalna węglowodorów wytworzonych przez 1 m^3 gazu wodnego wynosi 200 gramów — jeżeli przyjmiemy, że potrzeba 750 gramów węgla dla otrzymania 1 m^3 gazu wodnego²⁾, to możnaby teoretycznie otrzymać 270 gramów węglowodorów z kilograma węgla.

Przyjmując 85% jako wydajność przy przemianie gazu na węglowodory, co wydaje się możliwem, powinno się otrzymać 1 kg węglowodorów płynnych przy użyciu $4\frac{1}{2}$ kg węgla. Wartość produktu byłaby osiem razy większa niż wartość węgla użytego. Same warunki przy których przebiega ta reakcja nie zdają się wymagać rozchodu energii, mogącego wpłynąć znacznie na cenę kosztu.

Taka przeróbka węgla posiada zdaje się dostateczne warunki, do podjęcia prób praktycznych.

Fischer przyznał zresztą, że procent tlenku węgla i wodoru w gazie może wahać się w rozległych granicach. Koniecznem jest tylko, aby te gazy były przedtem oczyszczone i uwolnione od związków siarki, jakie mogą zawierać, celem uniknięcia zatrucia katalizatora. Oczyszczenie to ma tę zaletę, iż daje produkty wyborowe wolne od siarki, które nie potrzebują już rafinowania.

Możność kierowania reakcją i w kierunku wytwarzania węglowodorów

¹⁾ Brennstoff-Chem. 7. 97. 1926.

²⁾ Niektóre gazaki amerykańskie używały przy odpowiednich paliwach 600 gr węgla na 1 m^3 gazu wodnego.

gazowych, pozwala również na otrzymanie z gazu wodnego, po oddzieleniu benzyny, mieszaniny podobnej do gazu świetlnego o wartości opałowej 8.000 kaloryj, nadającego się do oświetlenia na odległość.

Gazownia mogłaby przerabiać swój koks przejściowo na gaz wodny, a następnie na produkty naftowe i gaz świetlny.

W ostatecznym wniosku metoda Fischera — choć do dziś dnia nie została jeszcze zrealizowana przemysłowo — wydaje się ogromnie pociągająca i miałaby tę wielką zaletę, że dałaby się stosować do licznych gazów przemysłowych dotąd gorzej zużytkowanych. Potrzebna aparatura jest zdaje się podobną do używanej przy fabrykacji kwasu siarkowego metodą kontaktową.

Przed kilku tygodniami rozeszła się wiadomość, że pewna ilość największych koksowni Rury¹⁾, z których kilka rozpoczęło fabrykację amonjaku syntetycznego, słusznie zaniepokojonych rozwojem I. G. i jej coraz większego wpływu w dziedzinie paliwa, zdecydowały się wspólnie zakupić patenty Fischer'a celem prowadzenia dalszych prób.

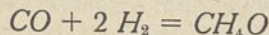
Jedynie przyszłość, zapewne niedaleka, pokaże nam praktyczną wartość obu metod: Fischer'a i I. G., z których każda znajduje się w rękach potężnych koncernów, zdecydowanych bronić swej niezależności.

Alkohole syntetyczne.

Metoda otrzymania alkoholi a w szczególności alkoholu metylowego drogą katalizy mieszanin wodoru i tlenku węgla pod ciśnieniem jest dziś dobrze znaną. Podczas odczytu dnia 31 stycznia 1925 roku w „Société d'encouragement pour l'industrie nationale“, Inspektor Generalny Patart wyłożył rezultaty swych poszukiwań, które rozwinęły się z patentu zgłoszonego w 1921 roku a udzielonego w roku 1922.

Jest rzeczą godną uwagi, że Badische, która od 23 roku doszła do fabrykacji przemysłowej alkoholu metylowego syntetycznego musiała się w praktyce skłonić przed pierwszeństwem pana Patart'a. Najlepszym dowodem jest komunikat zdradzający pewne zakłopotanie podany w prasie w 1925 roku przez Badische²⁾.

Przypominam, że syntezy alkoholu metylowego po raz pierwszy dokonano przez przepuszczanie mieszaniny zawierającej dwie części wodoru i jedną część tlenku węgla czyli gazu wodnego wzbogaconego w wodór nad odpowiednim katalizatorem w temperaturze 220 a 300 stopniami, pod ciśnieniem 150—250 atmosfer, według reakcji:



Reakcja ta jest bardzo łatwą do kierowania i daje alkohol prawie czysty; wyzyskanie tlenku węgla i wodoru jest prawie teoretyczne; kwas węglowy i metan nie tworzą się prawie wcale.

Spostrzeżono wkrótce, że skład mieszaniny gazowej, przerabianej może się wahać w szerokich granicach.

Jednocześnie zauważono, że obecność innych gazów, jak kwasu węglowego, metanu i azotu prawie nie przeszkadza reakcji: może jedynie zmniejszyć jej szybkość o ile dopuszcza się do ich nagromadzenia się tak, że stanowią znaczną część mieszaniny gazowej.

¹⁾ Harpen, Kloeckner-Werke, Hannessmann, Koeln-Neuessen, Hibernia.

²⁾ Chemiker Z. 49. 463 (1925).

Choć jak widzimy, reakcja jest bardzo prosta, to nie wynika z tego, żeby rozmaite czynniki jak np. skład gazu, ciśnienie i t. p. miały być obojętne. W rzeczy samej należy wychodzić z mieszaniny o zawartości ściśle określonej ze względu na sprawność danej instalacji oraz na czystość otrzymanego alkoholu.

Jest rzeczą bardzo interesującą, że gazy nawet bardzo ubogie w tlenek węgla dają jeszcze znaczne ilości alkoholu. Można przeto wyobrazić sobie fabrykację alkoholu metylowego jako produktu ubocznego przy fabrykacji amonjaku i jako sposób oczyszczania z grubsza wodoru zanieczyszczonego przez CO . Przy wysokich ciśnieniach stosowanych przy metodach Clauda i Casala ciśnienie częściowe małej porcji tlenu węglowego jest jeszcze wystarczające, aby wywołać reakcję dającą alkohol.

Zamiast starać się otrzymać wodór możliwie wolny od CO , możnaby bądź wyciągać z gazów koksowni całą zawartą w nich ilość azotu i tlenu węgla, bądź też, wywołać reakcję, o której przed chwilą wspomniałem dla przetworzenia metanu gazów koksowni na wodór i tlenek węgla. Ta mieszanina poszłaby najpierw do katalizy alkoholu metylowego a następnie, po ewentualnem wzbogaceniu się w azot, do katalizy na amonjak.

Na 10 tonn amonjaku możnaby jednocześnie otrzymać znaczną ilość alkoholu metylowego, mogącą dojść do 20 hektolitrow i więcej przez zużycowanie całkowite różnych składników gazu koksowni.

Przypomnijmy sobie również, że obecnie traci się na każdą tonnę karbidu $350 m^3$ tlenu węgla, które możnaby przerobić na 2 hektolitry alkoholu lub 150 kg amonjaku to znaczy 50% azotu zawartego w odpowiednim cyjanamidzie.

Przykłady te wskazują, że fabrykacja wyżej wymieniona, wcześniej czy później może być bardzo ekonomiczną.

Chociaż zrazu chodziło o zastąpienie alkoholu z destylacji drzewa alkoholem syntetycznym, w zastosowaniu go w przemyśle barwników lub przy fabrykacji formolów wytrzymujących cenę stosunkowo wysoką to jednak, z chwilą wynalezienia bardzo tanich surowców nie jest wykluczonem, że alkohol metylowy, mimo że wymaga do swej produkcji wysokich ciśnień zacznie ze swej strony konkurować z benzyną naturalną lub syntetyczną.

Pod tym względem teoretyczna wydajność cieplna reakcji dochodzi 86,3% zamiast 75% przy metodzie Fischer'a. (Niższość ta może być zresztą wynagrodzona — jak to widzieliśmy — przez częściową rekuperację ciepła reakcji).

Jeden m^3 gazu wodnego daje teoretycznie 200 gr benzyny, której wartość opałowa wynosi 11.200 kaloryj. Jeden m^3 mieszaniny tlenu węgla z wodorem ($CO + 2H_2$) daje 475 gr alkoholu metylowego, którego wartość opałowa równa się 5.300 kaloryjom, to znaczy tej samej ilości kaloryj co 225 gr benzyny. Teoretycznie jednemu kilogramowi węgla odpowiadałoby 630 gr alkoholu metylowego a praktycznie, według ostatnich danych pana Patart a 500 gr . Ostatecznie 1 kg alkoholu metylowego możnaby otrzymać z 2 kg węgla. Do tej ilości węgla trzeba by, zdaje się, dodać conajmniej jeszcze 1 kg na komprimowanie gazów i na potrzeby dodatkowe.

Ale, podczas kiedy jesteśmy dzisiaj pewni, że przy fabrykacji alkoholu metylowego nie zachodzi żadna reakcja szkodliwa, to przy syntezie benzyn byłoby może trudno ograniczyć tworzenie się węglowodorów jedynie do węglowodorów płynnych.

Jako paliwo do silników alkohol metylowy przedstawia tę niedogodność, że w stosunku do objętości jego wartość opałowa jest mniejsza niż wartość opałowa benzyny: 1,9 l alkoholu ma tę samą wartość co 1 l benzyny. Ale ma za to tę wyższość, iż objętościowo daje siłę kaloryczną większą o 25%. Z tego wynika zwiększenie mocy danego motoru i większa wydajność termiczna. Ulega on bardzo łatwo samo-zapaleniu się w motorze lecz dodatek alkoholu etylowego i benzyny zaradza temu brakowi i daje bardzo dobre paliwo, którego konsumpcja w kalorjach jest o wiele niższa niż u benzyny. Praktycznie możemy liczyć, że 1,5 litra alkoholu metylowego zastępuje 1 l benzyny o c. w. 0,730.

Kilka tygodni temu prasa pisała o pracach laboratoryjnych „Société Nationale pour l'utilisation des combustibles“. Również zakłady Kuhlmann przy pomocy pana Patart'a montują instalację, która w krótkim czasie będzie mogła produkować kilka tonn dziennie alkoholu metylowego.

Staralem się, Panom streścić wszystko, co można dziś powiedzieć o pomysłowych wysiłkach mających na celu zastąpienie ropy naturalnej.

W 1925 roku wydobyć ropy wynosiło 150,000,000 tonn dla całego świata. Konsumpcja światowa benzyny wynosiła 50,000,000 tonn. A konsumpcja francuska benzyny 1,043,000 tonn.

Pan Grebel oblicza, że w 33 roku cyfry te będą 330, 190, 10 milionów tonn. Już w 26 roku import benzyny do Francji miałyby wynosić 1,250,000 tonn czyli o 20% więcej niż w roku poprzednim.

Stosunek potrzebnej benzyny do produkcji ropy jest taki, że obecne metody cracking'u nie będą mogły wystarczyć i że nawet wezwawszy na pomoc katalizę i uwodornienie celem przerobienia frakcyj ciężkich na benzynę — jeszcze napotka się na trudności nie do pokonania ze względu na konieczność pokrycia zapotrzebowania na naftę i oleje ciężkie. Sprawa produkcji paliw syntetycznych stała się więc dla ludzkości koniecznością.

Z innego punktu widzenia przepowiednie pana Grebel'a są przerażające, jeżeli weźmiemy pod uwagę sprawę naszej waluty.

Według dzisiejszej oceny konsumpcja 1,000,000 tonn benzyny odpowiada wywozowi 2—3,000,000,000 frs., to znaczy, że w przeciągu 10 lat powinniśmy zapłacić zagranicy 25—30,000,000,000 frs. Import 300,000 tonn salety chilijskiej — przez długi czas uważany za kosztowny — odpowiadałby wywozowi tylko 400,000,000 do 500,000,000 frs.

We Francji dla zaspokojenia obecnych potrzeb benzyny, przy uciekaniu się do gazu wodnego specjalnie przyrządzanego do tego celu, trzeba by według cyfr wyżej wymienionych, poświęcić tej fabrykacji 4 do 5,000,000 tonn węgla.

Przyuszczając nawet, że nasze kopalnie węgla nie mogłyby wystarczyć, pewnem jest, że byłoby lepiej dla ogólnej gospodarki importować 4 do 5,000,000 tonn węgla, którego cena jest 8 do 10 razy mniejsza, aniżeli cena benzyny, lub alkoholu metylowego, które możnaby wyprodukować zapomocą tegoż węgla.

(Dokończenie nastąpi).

W SPRAWIE CUKROWNICZEJ STACJI DOŚWIADCZALNEJ W POLITECHNICE WARSZAWSKIEJ.

Komunikat III-ci.

Od chwili ogłoszenia naszego poprzedniego (II-go) komunikatu¹⁾ w sprawie budowy przy Zakładzie naszym małej doświadczalnej cukrowni — upłynęły dwa lata. W okresie minionym przemysł nasz przeżywał tak ciężki kryzys ekonomiczny, iż nic dziwnego, że akcja nasza, oparta przedewszystkiem na pomocy finansowej organizacji i przedsiębiorstw przemysłowych, również ulec musiała nieuniknionej depresji — i mało posunęła się naprzód.

W ostatnich jednak miesiącach daje się zauważyć w naszym życiu gospodarczym pewien zwrot ku lepszemu, — i w związku z tem projekt naszej doświadczalni poczyna zmierzać ku realizacji. Widomą oznaką polepszenia bliskiej sercu naszemu sprawy urzeczywistnienia naszych zamierzeń jest fakt, że jedna z firm, która swego czasu zadeklarowała nam poważny udział bezinteresowny w budowie doświadczalni, mianowicie — Tow. Akc. Bormann, Szwede i S-ka w Warszawie, dziś spełniła swe przyrzeczenie. Oto Firma Bormann, Szwede i S-ka zbudowała i ofiarowała nam jeden z najcenniejszych agregatów aparatury przyszłej Stacji, mianowicie — kompletną wyparkę czterodziałową z całkowitem uzbrojeniem i dodatkowymi zbiornikami do wód skroplonych, wykonaną z miedzi i mosiądzu. Za ten hojny dar składamy na tem miejscu Firmie Bormann, Szwede i S-ka wyrazy naszego gorącego podziękowania.

Poniżej podajemy do wiadomości publicznej sprawozdanie ze stanu i użytkowania funduszów, przeznaczonych na budowę cukrowniczej Stacji doświadczalnej a ofiarowanych przez organizację i firmy przemysłowe.

Wpływy:	Złotych	Wydatki:	Złotych
22. IV. i 16. V. 1924 r. od Rady Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego	6.000—	28. IV. 1924 r. za książkę czekową w Banku Cukrownictwa	1—
28. V. 1924 r. od Tow. Akc. Bormann, Szwede i Ska w Warszawie	500—	23. V. 1924 r. w/g rachunku Firmy L. Zieleniewski S. A. za kocioł parowy i waniczek ze skraplaczem	2.000—
19. III. 1925 r. od Cukrowni „Kruszwica“	500—	23. VI. 1924 r. koszty przekazu sumy powyższej	20·10
28. III. 1925 r. od Cukrowni „Gostyń“	1.000—	potrącono w Banku Cukrownictwa na podatek dochodowy, opłaty stemplowe i porto	330·60
4. V. 1925 r. od Polskich Fabryk Maszyn i Wagonów L. Zieleniewski S. A.	5.000—		
20. VII. 1925 r. od Cukrowni „Chelmska“	500—		
0/0 w Banku Cukrownictwa za r. 1924	571·55		
„ „ „ „ „ r. 1925	1.143·46		
„ „ „ „ „ r. 1926	1.366·69		
Razem zł.	16.581·70	Razem zł.	2.351·70
	— 2.351·70		
Pozostałość na 1 stycznia 1927 r. zł. <u>14.230·00</u>			

Z potrzebnej aparatury posiadamy obecnie następujące przedmioty:

1. Kocioł parowy, wykonany na nasze zamówienie przez Polskie Fabryki Maszyn i Wagonów L. Zieleniewski S. A.;

¹⁾ Przemysł chem. 9, 126 (1925).

2. Miedziany waniczek z takimże skraplaczem, wykonane również przez Firmę L. Zieleniewski S. A.;

3. Baterję wyparną (z miedzi i mosiądzu) — dar Firmy Bormann, Szwede i S-ka.

4. Wirówkę o średnicy 150 mm, o napędzie od turbinki parowej, — dar Firmy „Moc“ w Warszawie.

Nie możemy tu nie zaznaczyć, że przedmioty, wykonane dla nas w zakładach Sp. Akc. L. Zieleniewski, policzone zostały nam przez tę Firmę w cenie poniżej kosztów własnych, za co — jak również za hojny dar pieniężny — dziękujemy serdecznie Firmie L. Zieleniewski S. A.

Komunikując o stanie sprawy i wyrażając swą wdzięczność najgłębszą pomienionym wyżej Ofiarodawcom, zwracamy się niniejszem do p. p. cukrowników oraz do ogółu przemysłowców polskich z usilną i gorącą prośbą — o dalsze materialne poparcie sprawy urządzenia doświadczalnej cukrowni w Politechnice Warszawskiej — czy to w postaci potrzebnych aparatów i przyrządów, czy też w formie darów pieniężnych.

Warszawa, Politechnika, 20 maja 1927 r.

Kierownik Zakładu Technologii Organicznej i Technologii Węglowodanów Politechniki Warszawskiej Prof. Inż. (—) K. Smoleński.

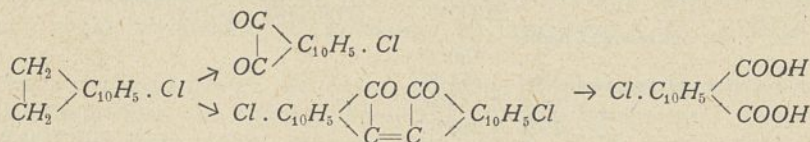
Asystent Zakładu i docent Technologii Węglowodanów (—) Inż. A. Stwicki.

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMII UMIEJĘTNOSCI¹⁾.

Na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 7. 2. 1927 Czł. K. Dziewoński przedstawia pracę wspólną z p. Zakrzewską-Baranowską p. t.: „*Studja nad acenaftenem. IV. O α -chloroacenaftenie i przemianach tego związku*“.

Poddając α -chloroacenaften utlenieniu zapomocą dwuchromianu sodowego w roztworze kwasu octowego, stwierdzono, że zależnie od warunków działania tworzą się trzy różne związki, w szczególności pochodne pośrednie reakcji utlenienia, ciała nierozpuszczalne w rozt. alkaliach: α -chloroacenaftenchinon (igielki żółtawo-żółte o t. t. 212°—213°) i α_1 - α_2 -dwuchlorobiacendion (igielki pomarańczowej barwy o t. t. 324°—325°) oraz produkt ostateczny najdalej posuniętego utlenienia kwas α -chloronaftalowy, substancja łatwo rozpuszczalna w alkaliach (bezwodnik: igielki bezbarwne o t. t. 216°—217°).

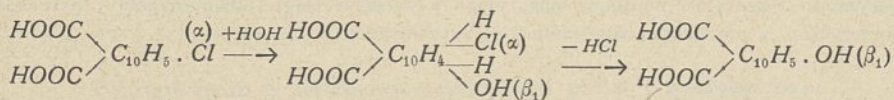
Przebieg tych reakcji można przedstawić schematycznie w nast. sposób:



Kwas α -chloronaftalowy poznano bliżej w postaci kilku pochodnych, w szczególności: imidu (słupki bezbarwne, o t. t. 301°—302°), estru metylowego (blaszki bezbarwne o t. t. 91°—93°), pochodnej dwunitrowej (igielki jasnożółte o t. t. 192°—193°). Związek ten ogrzewany z rezorcyną, w obecności chlorku cynku, tworzy pochodną typu fluoresceiny, tj. α -chloronaftalofluoresceinę, ciało barwy czerwonej, o pięknej fluorescencji zielonej.

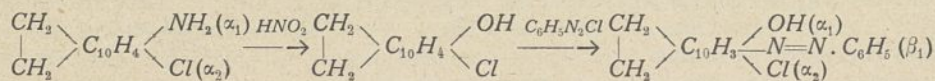
¹⁾ Podejmując tradycję „Chemika Polskiego“ rozpoczynamy przedruk sprawozdań z prac chemicznych przedłożonych P. A. U.

Produktem stopu alkalicznego kwasu α -chloronaftalowego w temp. 240° – 250° okazał się kwas β_1 -oksynaftalowy. W tym wypadku zachodzi ciekawe przesunięcie podstawnika w rdzeniu naftalinowym z położenia α w β w toku ogrzewania związku wyjściowego z ługiem sodowym, przyczem, jak przypuszczać należy, tworzy się pośrednio pochodna addycyjna typu dwuhydnaftalinowego:



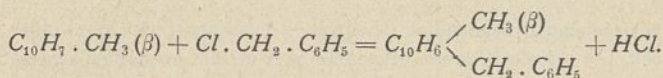
α -Chloroacenaften podlega łatwo działaniu kwasu siarkowego stęż., przyczem jako produkt reakcji sulfonowania otrzymuje się kwas α -chloroacenafteno-jednosulfonowy, związek, który zbadano bliżej w postaci pochodnych krystalicznych: trudno rozpuszczalnej soli sodowej, chlorku (słupki t. t. 140° – 141°) i amidu (igielki t. t. 235° – 236°).

Wychodząc z α_1 -amino- α_2 -chloroacenaftenu uzyskano, zapomocą reakcji dwuazowania i rozkładu soli α_1 -dwuazo- α_2 -chloroacenaftenu, α_1 -chloro- α_2 -acenaftol (igielki bezb. o t. t. 123°). Związek ten o charakterze wybitnie fenolowym reaguje z chlorkiem żelaza z barwą błękitną i tworzy przy sprzęganiu z solami dwuazowemi barwniki azowe, bardzo trudno rozpuszczalne w alkaljach, o żywym zabarwieniu, np: z chlorkiem benzoldwuazonowym przechodzi w benzolo- β_1 -azo- α_2 -chloro- α_1 -acenaftol, substancję krystaliczną, o barwie fioletkowo-czerwonej:



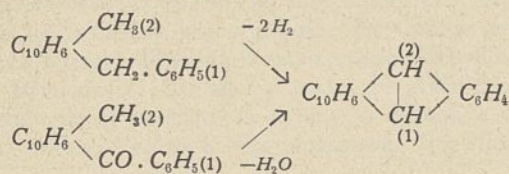
Na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego dnia 7. 3. 1927 Czl. K. Dziewoński przedstawia pracę wspólną z p. E. Rittem p. t. „*Studia nad β -metylonaftalinem (II). Syntezy węglowodorów typu benzantracenu*”.

Działając na β -metylonaftalin chlorkiem benzylu w obecności bezwodnego chlorku cynku otrzymuje się, jak wykazały doświadczenia przeprowadzone w toku tej pracy, węglowodor: benzylo- β -metylonaftalin:

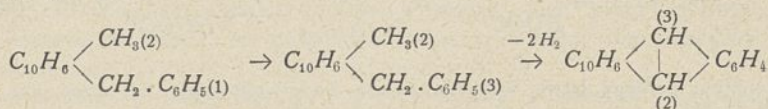


W celu zbadania położenia grupy benzylovej w układzie drobinowym związku poddano go destylacji nad pyłem cynkowym, przyczem otrzymano węglowodor barwy żółtej: 1-2-benzantracenu. To samo połączenie uzyskano przy destylacji pirogeniczej 1-benzoilo-2-metylonaftalinu w obecności wodoru i nad pyłem cynkowym. Z charakteru tej reakcji pirogeniczej, połączonej ze syntezą układu antracenuowego, która, jak dawniejsze badania wykazały, zachodzi jedynie w przypadku, gdy w połączeniach grupy: metylowa i benzyloveja znajdują się w położeniu orto, należy wnosić, że i w otrzymanym, nowym węglowodorze, przejawiającym zdolność do przemiany dehydrogenizacyjnej typu t. zw. orto-kondensacji, grupy wspomniane zajmują również takie położenie względem siebie.

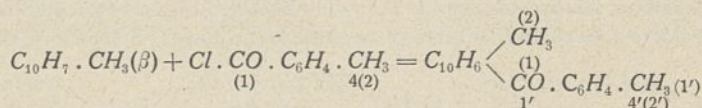
Reakcje pirogeniczne 1-benzylo-2-metylonaftalinu i 1-benzoilo-2-metylonaftalinu dadzą się przedstawić schematycznie w następujący sposób:



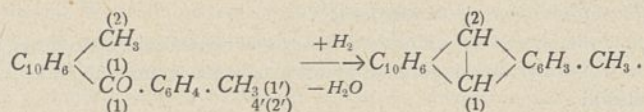
Jako produkt uboczny, tworzący się przy destylacji pirogenicznej 1-benzyl-2-metylnaftaliny w obecności pyłu cynkowego, występuje inny węglowodór wielordzeniowy, barwy żółtej: 2-3-benzantracen, związek, którego syntezę należy tłumaczyć uprzednim przegrupowaniem wewnątrzno-cząsteczkowym 1-benzolo-2-metylnaftaliny, reakcją, zachodzącą pod wpływem wysokiej temperatury. Powstający zapewne w pierwszym stadium destylacji wytwór izomeryzacji: 3-benzyl-2-metylnaftalin, ulega w dalszym ciągu odwodorzeniu i przemianie w izomeryczny, z poprzednio wspomnianym, benzantracen:



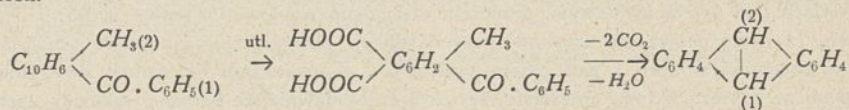
Pirogeniczna przemiana 1-benzolo-2-metylnaftaliny w 1-2-benzantracen jest, jak dalsze badania autorów wykazały, reakcją, nadającą się do ogólnego zastosowania i syntezy homologów wspomnianego węglowodoru. Stwierdzono to, stosując do reakcji tego rodzaju dwie metylowe, α -orto-ketonowe pochodne β -metylnaftaliny. Związki te, nieznanne dotąd, otrzymuje się działaniem chlorków orto- wzgl. para-tolujlu na β -metylnaftalin, w obecności chlorku glinowego, jako katalizatora:



Poddając otrzymane ketony z kolei destylacji pirogenicznej nad pyłem cynkowym i w strumieniu wodoru, uzyskuje się 6- wzgl. 8-metylowe pochodne 1-2-benzantracenu, według schematu:



Studja wreszcie nad przemianami 1-benzolo-2-metylnaftaliny pozwoliły autorom przeprowadzić związek ten najpierw przez utlenienie w 4-metylo-pochodną kwasu 3-benzoilu-naftalowego, z której następnie przez destylację pirogeniczną nad pyłem cynkowym, otrzymano antracen.



W ten sposób stwierdzono ostatecznie, jeszcze raz, że grupa benzoilowa zajmuje położenie orto (α) w stosunku do grupy metylowej (β) w budowie drobinowej danego związku.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

J. CZAPLICKA i J. DOLIŃSKI.

Postępy prac w dziedzinie technologii paliw i gazownictwa.

I.

Budowa chemiczna węgla kamiennego. Budowa chemiczna węgla kamiennego i wogóle paliw stałych nie jest dotychczas w zupełności rozwikłana. Badania w tym kierunku mają wielkie znaczenie nie tylko dla nauki, ale także i dla przemysłu, gdyż poznanie budowy tych materiałów otwiera nowe drogi ich racjonalnej przeróbki.

Trudności tych badań polegają na tem, że nie możemy, jak się to dzieje przy innych związkach, stosować zwykłych metod, t. j. rozdzielu mieszaniny związków przez frakcjonowaną destylację i rozpuszczanie. Tylko mała część węgla kamiennego da się rozpuścić w różnych rozczynnikach i nie można go destylować bez rozkładu, to też metody stosowane do badań węgla kamiennego są całkowicie odrębne. Przyjawszy jako założenie, że węgiel kamienny pochodzi z substancji roślinnych identycznych z substancjami roślin dzisiejszych, staramy się śledzić zmiany chemiczne, którym ulegały one w procesie przewęglania się, i w ten sposób usiłujemy proces ten niejako odtworzyć. Rozróżniamy następujące fazy tych przemian:

W pierwszym stadium powstają z węglowodorów i lignin, pod wpływem ich gnicia, mało zbadane ciała, rozpuszczalne na zimno w alkaliach. Nazywamy je „kwasami humusowymi“. O ile nie ulegną one dalszej przemianie, można uchwycić taki moment, w którym cały materiał (pominawszy żywice i woski) jest rozpuszczalny w alkaliach na zimno. Kwasu humusowe przekształcają się dalej w „substancje humusowe“, które nie mają charakteru kwaśnego i nie są rozpuszczalne w alkaliach, natomiast są rozpuszczalne w stopie alkalicznym.

Substancje humusowe ulegają dalszym przemianom, tworząc „substancje humusowe drugorzędne“, charakteryzujące się nierozpuszczalnością w stopie alkalicznym. Te właśnie substancje stanowią główną masę węgla kamiennego.

Na tej podstawie możemy zdefiniować pojęcia: torf, lignit i węgiel kamienny. Torfy są to paliwa, zawierające węglowodany i ligniny, które nie uległy jeszcze przemianie na kwasu humusowy. Lignity są w swej części organicznej złożone z kwasów humusowych i substancji humusowych, nie zawierają zaś węglowodanów i lignin. Węgle kamienne są to paliwa, których składniki organiczne nie stają się rozpuszczalne przez stapanie z alkaliami.

Chcąc śledzić przemiany substancji roślinnych na węgiel kamienny, musimy przede wszystkim poznać dokładnie budowę tych substancji. Dotychczas jednak nie wiemy, jaką budowę ma celuloza. Wiemy jedynie, że ma wzór empiryczny $(C_6H_{10}O_5)_m$, oraz że produktem jej hydrolizy jest *d*-glikoza, jest zatem polisacharydem. Wiemy dalej, że kondensacja monoz odbyła się kosztem grupy aldehydowej, przyczem zanikło podwójne wiązanie pomiędzy C i O, wiemy także, że polisacharydy nie mają budowy aromatycznej. Znacznie lepiej poznane są ligniny, a Klason¹⁾ ustalił dla nich znane wzory. Te składniki drewna tworzą kwasu humusowe. Rozwikłanie budowy kwasów

¹⁾ Brennstoff-Chem. 2, 237 (1921); Ber. 56, 300 (1923).

humusowych jest rzeczą trudną. Posiadają one niewątpliwie strukturę aromatyczną i najprawdopodobniej są to polikarboksyle¹⁾. Mają one również naturę furanową i charakteryzują się zawartością grup metoksyłowych $-O-CH_3$. Na tej podstawie Marcusson przypisuje im budowę peridwufuranową²⁾



Próbowano wytwarzać sztuczne kwasy humusowe z cukrów, fenoli, lignin, i na każdej drodze otrzymywano ciała bardzo zbliżone do kwasów naturalnych³⁾.

Fischer i Schrader sądzą, że zasadniczym tworzywem kwasów humusowych są ligniny⁴⁾, a węglowodanom przypisują tylko podrzędną rolę, w ich powstawaniu. Celuloza bowiem ulega szybko fermentacji i rozpadowi, a ligniny opierają się działaniu niższych organizmów. Teorii tej postawiono szereg poważnych zarzutów⁵⁾ i udowodniono, że z cukrów również można przejść do związków aromatycznych tego typu, jaki występuje w węglu kamiennym⁶⁾. Schrauth objaśnia, jak możemy z cukrów przejść do 9—10-benzofenantrenu, mianowicie glikoza tracąc wodę przybiera strukturę furanową, następnie trzy cząsteczki kondensują się z wystąpieniem 6 cząsteczek wody, a uwodrozenie tak powstałego związku prowadzi do hydrobenzofenantrenu. Zresztą samo powstawanie ligniny z węglowodanów jest najlepszym dowodem, że przemiany tego typu są możliwe.

Również starano się wyświetlić budowę paliw stałych przez ich ekstrakcję różnymi rozczynnikami⁷⁾. Najpewniejsze wyniki osiąga się stosując jako rozpuszczalnik benzen, jakkolwiek rozpuszcza on stosunkowo nieznaczne ilości ciał. Unika się jednak przy tym rozcynniki podwyższonych temperatur, które mogą powodować reakcje chemiczne.

W wyciągach takich stwierdzono związki hydroaromatyczne, dalej alkohole aromatyczne oraz zasady o pierścieniu uwodorzonym. Natomiast z lignitów udało się tą drogą wydzielić ciała o budowie alifatycznej. Możliwe, że rośliny epoki węglowej pozbawione były wosków, a ciała wydobyte z węgla kamiennych pochodzą od żywic.

¹⁾ W. Eller, *Ann.*, **431**, 133 (1923); *Brennstoff-Chem.*, **2**, 129 (1921) — M. C. Stopes i R. V. Wheeler, *Monography on the constitution of coal* p. 34, (Londyn 1918) — Sven Oden, *Die Huminsäuren* (Drezno 1919); — J. Marcusson, *Ber.* **54**, 542 (1921); *Z. angew. Chem.*, **34**, 437 (1921); — H. Niegemann, *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle* **1**, 1 (1917); — H. Tropsch i A. Schellenberg, *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle* **6**, 191, 196, 214, 248 (1923); — Chardet, *Rev. gén. chim.* **17**, 214; — Erdmann, *Z. angew. Chem.* **34**, 312 (1921); — Berthelot i André, *Ann. chim.* [7] **11**, 171 i 181 (1897).

²⁾ *Ber.* **54**, 542 (1921); *Z. angew. Chem.* **34**, 437 (1921).

³⁾ Robertson, Irvin i Dobson, *Biochem. Z.* **2**, 458 (1907); — E. Fischer, H. Schrader i A. Friedrich, *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle* **5**, 129 (1920); *Ann.* **431**, 133 (1923).

⁴⁾ F. Fischer i H. Schrader, *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*, **5**, 332 (1921); — H. Schrader, *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*, **6**, 27 (1923).

⁵⁾ J. Marcusson, *Z. angew. Chem.* **34**, 437 (1921); **35**, 165 (1922); **36**, 42 (1923).

⁶⁾ R. Willstätter i Kalb, *Ber.* **55**, 2640 (1922); — W. Schrauth, *Z. angew. Chem.* **35**, 617 (1922); **36**, 149 (1923).

⁷⁾ A. Pictet, *Ann. chim.* **10**, 249 (1918); — S. R. Illingworth, *Researches on the constitution of coal*; — W. Schneider i H. Tropsch, *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle* **2**, 57 (1918); — W. Schneider, *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle* **2**, 66 (1918); — H. Tropsch i A. Kreutzer, *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle* **6**, 391 (1923); — F. Hoffmann i P. Damm, *Mitt. schles. Kohlenforschungsinstitut* **1**, 114 (1922).

Pozostaje jeszcze jedna droga badania, a jest nią próba naśladowania procesów, które zachodzą w przyrodzie, czyli próba tworzenia sztucznego węgla kamiennego. Bergiusowi i Bilwellerowi udało się wytworzyć sztuczne produkty doskonale odpowiadające naturalnym. Próby te jednak nie rozwiązują zagadnienia budowy węgla kamiennego, świadczą jedynie, że z różnych materiałów wyjściowych (celuloza, torf, drzewo) można otrzymać produkty pokrewne węglom kamiennym.

Zdolność koksowania węgla kamiennego. Równoległe postępują badania makroskopowe, do których przywiązywano doniedawna wielkie znaczenie. Zapoczątkował je Grand'Eury, który w pracy swej o powstawaniu węgla kamiennego (1882 r.) nadał pewnym cząstkom węgla nazwę fuzainy. W r. 1919 Marja C. Stopes zdołała rozróżnić jeszcze trzy inne składniki węgla kamiennego, które nazwała klarainą, durainą i witrainą. Natomiast Amerykanin H. Thiessen przyjmuje, że istnieją tylko trzy t. zw. wiążące składniki węgla kamiennego, mianowicie: fuzaina, attritus i antraksylon. Badania w tym kierunku prowadzi w Niemczech F. Fischer¹⁾ ze swymi współpracownikami, pozatem interesują się nimi głównie Anglicy z R. Wheelerem na czele²⁾. Opinie jednak poszczególnych badaczy zarówno co do samego istnienia tych składników, jak i co do ich pochodzenia oraz przypisywanej im roli w procesie koksowania są bardzo rozbieżne³⁾. Przyczyną tego jest może do pewnego stopnia różnorodność stosowanych metod⁴⁾, chociaż pojawiły się już poważne głosy⁵⁾ twierdzące, że otrzymanie zgodnych wyników jest wogóle niemożliwe, gdyż każdy gatunek węgla kamiennego zawiera składniki wiążące o odmiennych cechach charakterystycznych.

Pozatem teoria, łącząca zdolność koksowania węgla z temi t. zw. składnikami wiążącymi, nie tłumaczy zupełnie pewnych znanych obecnie z praktyki zjawisk, jak np. otrzymywanie lepszego koksu ze słabo koksujących węgli przez dodatek miała koksowego⁶⁾. To też zaczęto szukać na innej drodze wyjaśnienia kwestji zdolności koksowania.

Wykazano naprzykład⁷⁾, że przy badaniu węgla na jego zdatność do koksowania, należy zwracać baczną uwagę na charakter jego składników nieorganicznych, a więc na wyniki analizy popiołu. Również i R. A. Mott⁸⁾ w swej obszernej pracy, poświęconej nowoczesnej teorii i praktyce koksowniczej, wypowiada nową hipotezę powstawania koksu, przypisującą wybitną rolę w tym procesie nie tylko składnikom topnym, ale i składnikom nietopnym węgla kamiennego. Hipoteza Mott'a tłumaczy wprawdzie pewne niejasne dotychczas zjawiska z dziedziny koksownictwa, nie została jednak jeszcze poparta bezpośrednimi praktycznymi doświadczeniami⁹⁾.

¹⁾ F. Fischer, H. Broche i J. Strauch, *Brennstoff-Chem.* **6**, 33 (1925).

²⁾ F. V. Tidesswell i R. V. Wheeler, *J. Chem. Soc.* **127**, 110, 112, 125 (1925); — V. H. Legg i R. V. Wheeler, *ibid.* 1412; — W. Francis i R. V. Wheeler, *ibid.* 2236.

³⁾ W. A. Bone, *J. Soc. Chem. Ind.* 1925, 291 T.

⁴⁾ H. Bahr, *Brennstoff-Chem.* **5**, 365, 384 (1924); *Ber.* **58**, 159 (1925).

⁵⁾ A. V. Hendrickson, *Fuel* **4**, 83 (1925).

⁶⁾ W. Krönig, *Brennstoff-Chem.* **6**, 133 (1925).

⁷⁾ R. Lessing, *Cantor Lectures*, 1925; *J. Soc. Chem. Ind.* 1925, 277 T, 345 T; *Gas J.* **172**, Nov. 25, Dec. 2 i 9, 1925; — R. Lessing i M. A. L. Banks, *J. Chem. Soc.* **125**, 2344 (1924); — C. B. Marson i J. W. Cobb, *Gas J.* **171**, 39 (1925); *Ber.* **58**, 620 (1925); — P. Haas, *Fuel* **4**, 424 (1925).

⁸⁾ *Fuel* **4**, 1925.

⁹⁾ J. L. Landt, *Can. Dom. Fuel Board, Rept. Nr. 5*; — T. B. Smith, *Iron Coal Trades Rev.*, Dec. 12, 1925; — E. Trasenter, *Rev. Univ. Mines*, Feb., 1925; — A. Thau, *Fuel* **4**, 169 (1925); *Ber.*, **58**, 387 (1925); — C. Berthelot, *Rev. métal.* **22**, 317 (1925); — C. H. Lander i M. Fishenden, *J. Soc. Chem. Ind.* 1925, 375 T; — T. E. W. Smith i F. S. Townend *Trans. Inst. Min. Eng.* 1924; *Ber.* **58**, 273 (1935).

Analiza węglowa. Metody analityczne stosowane do paliw stałych są starannie kontrolowane i ulepszone. Obok ulepszonych sposobów suszenia materiału w atmosferze gazów obojętnych, zajęto się również oznaczaniem wilgoci metodą ksylenową¹⁾. Zwykle oznaczanie siarki metodą Eschki nie jest zadawalające, proponowano zatem szereg zmian, lub metody odmienne, jak np. bezpośrednie spalanie w strumieniu tlenu²⁾, ulepszoną metodą Brunck'a³⁾, oraz ulepszoną metodą H. Bahr'a i W. v. d. Heide'a⁴⁾, czy też ulepszoną metodę Eschki⁵⁾. Również metody oznaczenia azotu uległy krytyce. Proponują frakcjonowane spalanie materiału⁶⁾ t. j. spalanie materiału nad tlenkiem miedzi w atmosferze tlenu, a następnie przepuszczanie pozostałych gazów przez platynową spiralę, przez co osiąga się całkowite spalanie metanu. Po usunięciu tlenu przez miedź rozżarzoną otrzymuje się czysty azot.

Zajęto się dalej opracowaniem ściślejszej metody oznaczania części lotnych paliwa. Literatura z tej dziedziny zebrana jest w rozprawie Kreulena⁷⁾. Również stale ulepszano oznaczanie wartości kalorycznej w bombie⁸⁾, względnie konstruowano nowe aparaty⁹⁾.

Rozbieżność wyników otrzymywanych różnymi metodami pracy zmusza do ujednostajnienia tych metod, zjawia się zatem konieczność ich normalizacji¹⁰⁾.

Przeróbka węgla kamiennego. Najdawniejszym sposobem przeróbki węgla kamiennego jest destylacja, stosowana w koksowniach i gazowniach, a oparta na podstawach czysto empirycznych. Dzisiejszy stan naszych wiadomości o budowie chemicznej węgla kamiennego jest nadal jeszcze tak niedostateczny, że i nowsze metody bezpośredniej przeróbki węgla, destylacja w niskiej temperaturze i uwodarnianie, wyrosły również na podłożu empirycznym. Przeciwnieństwem tych metod jest pośrednia przeróbka węgla kamiennego, która, wychodząc od dobrze znanych produktów destylacji, dąży świadomie do uzyskania pewnych, zgóry określonych substancji.

Koksownictwo. a) Piec. W ostatnich latach ujawniła się w koksownictwie wyraźna tendencja w kierunku stawiania wąskich komór (12—14 cali t. j. 30·5—35·5 cm), oraz stosowania możliwie wysokiej temperatury, która ze względu na wytrzymałość materiałów ogniotrwałych nie przekracza obecnie 1400°. Oba te czynniki wpłynęły dodatnio na szybkość koksowania, na wydajność pieców oraz na jakość koksu, umożliwiając równocześnie przeróbkę nawet nieco gorszych gatunków węgla¹¹⁾. Dąży się także do możliwego ograniczenia zużycia podpału, które rzekomo spadło już w niektórych zakładach do 380 Kal. na 1 kg przerabianego węgla suchego. Ulepszenia pieców koksowniczych idą również w kierunku bardziej jednostajnego ogrzewania ścian pieca, co pozwala na stosowanie na szerszą skalę materiałów dyna-

¹⁾ B. Kattwinkel, Glückauf **62**, 1413 (1926).

²⁾ H. Grewe, Ber. Fachausschüsse Ver. deut. Eisenhüttenleute nr. 45.

³⁾ Z. angew. Chem. **18**, 1560 (1905); Brennstoff-Chem. **4**, 357 (1923); — V. Schön i Fr. Vykypüel, Chem.-Ztg. **50**, 673 (1926).

⁴⁾ Z. angew. Chem. **37**, 848 (1924); Brennstoff-Chem. **5**, 215 (1924); **7**, 313 (1926).

⁵⁾ Foerster i Probst, Brennstoff-Chem. **4**, 357 (1923).

⁶⁾ G. Lambris, Brennstoff-Chem. **6**, 1 (1925); **8**, 69, 89 (1927).

⁷⁾ Stahl u. Eisen **35**, 601 (1915); Brennstoff-Chem. **2**, 365 (1921); **4**, 337 (1923); Analyst **49**, 57—62 Wellington (New Zealand); Fuel **3**, 31—34, 49—52 (1924).

⁸⁾ Aperçu des méthodes proposées jusqu'à nos jours pour la détermination des matières volatiles dans les combustibles; patrz Przemysł chem. **11**, 349 (1927).

⁹⁾ W. Steuer, Brennstoff-Chem. **7**, 357, 375 (1926); — O. Künle **8**, 107 (1927).

¹⁰⁾ H. v. Wartenberg i W. Husen, Z. angew. Chem. **38**, 184 (1925).

¹¹⁾ E. W. Smith i F. S. Townend, Gas World **82**, Coking Sect. 27 (1925); — F. Häusser R. Besthorn, Ber. Ges. Kohlentech. 1925, 345; Chem. Zentr. **96**, II, 624 (1925).

sowych, wytrzymujących wyższe temperatury niż szamota, ale mniej odpornych na nagłe zmiany temperatury.

b) **Mechaniczna przeróbka węgla.** Wiele uwagi poświęca się mechanicznej przeróbce węgla koksowniczego w celu podniesienia jakości koksu. Groźnym wrogiem wytrzymałości koksu okazał się drobny miął w węglu (o ziarnie ok. 2—3 mm), wobec czego liczne koksownie zaczęły stosować różnorodne sposoby usuwania go z węgla na drodze mokrej lub suchej. Do podniesienia jakości koksu i wydajności pieców dąży się również przez osuszanie węgla na wirówkach. Wreszcie przystąpiono do licznych prób w kierunku drobniejszego mielenia koksowanego węgla oraz mieszania go z innymi gatunkami węgla, a nawet z półkoksem.

Pomyślne rezultaty osiągnięto u nas przez brykietowanie węgla górnośląskich z dodatkiem 5% smoły. Wyprodukowany z takich brykietów koks nadaje się doskonale do celów hutnictwa i nie ustępuje w niczem koksowi dolnośląskiemu¹⁾.

c) **Proces koksowania.** Proces destylacji węgla kamiennego, który jest podstawą koksownictwa i związanych z nim gałęzi wielkiego przemysłu chemicznego, budzi zrozumiałe zainteresowanie, zwłaszcza że z przeważnej części prac badawczych na tem polu można wyciągnąć bezpośrednio praktyczne wnioski.

Na specjalną uwagę zasługują prace nad ciepłem koksowania różnych gatunków węgla, które przeprowadzono narazie z węglami amerykańskimi²⁾ i niemieckimi³⁾. Wykazały one, że w komorze koksowniczej zachodzą nietylko procesy endotermiczne, ale w pewnych temperaturach także i egzotermiczne. Prace te mają ważne znaczenie praktyczne, gdyż poznanie ciepła koksowania pozwoli dokładnie ocenić wydajność pieców koksowniczych i gazowniczych, oraz stworzy nowe podstawy dla klasyfikacji węgla kamiennych.

W wyższych temperaturach powstają przy destylacji węgla kamiennego pewne ilości wody, które są również przedmiotem szczegółowych badań⁴⁾. Wykryto nawet wprost proporcjonalny związek, zachodzący między ilością tej wody a zawartością popiołu w paliwie⁵⁾.

Bezpośredni związek z praktyką koksowniczą mają badania przebiegu procesu koksowania prowadzone wprost w piecach koksowniczych⁶⁾, oraz badania przepływu gazów w tych piecach⁷⁾.

d) **Właściwości i badanie koksu.** Badania nad warunkami, którym winien odpowiadać dobry koks hutniczy, wykazały, że miął koksowy załadowany do wysokiego pieca zachowuje się pod względem termicznym jak materiał obojętny. Należy zatem żądać od koksu hutniczego możliwie dużej wytrzymałości mechanicznej. Drugą ważną cechą dobrego koksu jest jego jednolitość. Kwestja wpływu reaktywności koksu na bilans ciepłny wielkiego pieca nie została jeszcze rozstrzygnięta.

W każdym razie ujednostajnienie metod badania fizycznych własności koksu jest bardzo aktualne. W tym kierunku przeprowadzono liczne doświadczenia, przy czem wyłoniły się trzy zasadnicze typy metod: oznaczanie reaktywności koksu w atmosferze dwutlenku węgla przy 950°, oznaczanie szybkości rozprzestrzeniania się ognia w kierunku poziomym, oraz zastąpienie określania palności względnie reaktywności koksu przez oznaczanie interwału zapalności, t. j. różnicy między tempe-

¹⁾ Wł. Kuczewski, *Przegl. techn.* **63**, 588 (1925).

²⁾ J. D. Davis, P. B. Place i P. Edeburn, *Fuel* **4**, 286 (1925).

³⁾ E. Terres i H. Wolter, *Gas- u. Wasserfach* **70**, 1, 30, 53, 81 (1927).

⁴⁾ E. Łaszło, *Brennstoff-Chem.* **6**, 221 (1925).

⁵⁾ J. Sainte Claire Deville, *Chimie et industrie* **15**, 165 (1926).

⁶⁾ W. P. Ryan, *Mass. Inst. Tech. No. 136* (1925); — A. Thau, *Fuel* **4**, 169 (1925).

⁷⁾ T. B. Smith, *Gas World*, **82**, Coking Sect. 10 (1925); *ibid.* **38**, 65; — A. Thau, *ibid.* 59; — W. Forster, *ibid.* 48; — G. E. Foxwell, *ibid.* **82**, 56; **83**, 76.

raturą początkowego zapłonu a temperaturą, przy której cały koks się zapala¹⁾. Która z nich okaże się najlepsza i czy wyniki, otrzymane przy pomocy tych trzech typów metod, dadzą się wogóle porównywać ze sobą, tego narazie jeszcze przesądzać nie można. Pozatem spotykają się one z poważnymi zarzutami co do swej celowości ze strony niektórych badaczy, którzy twierdzą, że reaktywność koksu zarówno względem powietrza, jak i względem dwutlenku węgla zależna jest raczej od pewnych czynników ubocznych niż od samego charakteru koksu²⁾.

Gazownictwo. a) Piec. Najnowszym wyrazem techniki gazowniczej są niewątpliwie retorty względnie komory pionowe o ruchu ciągłym np. Glover-West lub Koppers'a (w Polsce posiada je jedynie Gazownia Krakowska od r. 1925³⁾), chociaż nie brak, zwłaszcza w Anglii dziś jeszcze gazowników, kruszących kopie w obronie uniwersalnej retorty poziomej⁴⁾. Charakterystyczną cechą stawianych obecnie pieców, zarówno jednego jak i drugiego typu, jest wyposażanie ich w urządzenia wykorzystujące ciepło odpadowe. Dalszą poważną oszczędność w bilansie cieplnym osiąga się przez wytwarzanie gazu wodnego od razu w retocie czy komorze, w której wygazowuje się węgiel kamienny. Przeprowadzano nawet próby wprowadzania do retort oleju w celu równoczesnego nawęglania wytwarzanego gazu⁵⁾. Korzystne wyniki cieplne można osiągnąć w pewnych warunkach przy ogrzewaniu pieców gazem produkcyjnym zamiast generatorowym⁶⁾, ogrzewanie takie jest przewidziane np. przy piecach gazowniczych i koksowniczych Koppers'a.

Podobnie jak przy piecach koksowniczych, tak i w gazowniach materiały ogniotrwałe dynasowe i półdynasowe znajdują coraz to szersze zastosowanie.

b) Oczyszczanie gazu. Używane dotychczas powszechnie skrzynie czyszczące, napełnione naturalną rudą darniową lub spreparowaną masą czyszczącą, spotykają się coraz częściej z fachową krytyką. Mimo wszelkie bowiem urządzenia mechaniczne do napełniania skrzyń, transportu masy i t. d., są one dla dużych zwłaszcza zakładów kłopotliwe, zajmują wiele miejsca, a wreszcie nie oczyszczają gazu całkowicie ze siarki, pozostawiając w nim organiczne związki siarki np. CS₂.

Do ulepszenia dotychczasowego sposobu oczyszczania gazu dąży się różnymi drogami. Jedni starają się podnieść aktywność masy czyszczącej, zwłaszcza w czasie zimnych dni, przez dodatek pary wodnej do gazu przed skrzyniami oraz podgrzanie skrzyń⁷⁾. Przeprowadzono również szczegółowe badania nad aktywnością różnych mas czyszczących w rozmaitych warunkach⁸⁾. Drudzy odrzucają wogóle skrzynie czyszczące i szukają sposobu oczyszczania gazu na drodze mokrej. Chodziło przytem o taką metodę, przy której możnaby regenerować zużyta ciecz czyszczącą oraz prowadzić proces oczyszczania gazu i regeneracji cieczy w sposób ciągły. Odpowiednią cieczą okazał się roztwór sody. Instalacje tego rodzaju pracują w Ameryce, w Europie ustawiono narazie jedną próbną aparaturę w koksowni Comp. des Mines de Béthune we Francji⁹⁾. System ten daje także możliwość uzyskania siarki w postaci handlowej.

Teoretyczne narazie znaczenie mają próby usunięcia z gazu również i orga-

¹⁾ G. Weyman, J. Soc. Chem. Ind. 1925, 47 T.

²⁾ R. T. Haslam i R. P. Russell, „Fuels and their combustion“ str. 338—339. McGraw-Hill Book Co.

³⁾ M. Seifert, Przegl. gaz. i wod. 3, 118, 194 (1923); 6, 154, 195 (1926).

⁴⁾ W. M. Carr, Gas J. 170, 915 (1925); — J. H. Toogood, Gas J. 172, 352 (1925).

⁵⁾ Fuel Research Board Tech. Paper 14, 1925.

⁶⁾ E. Elcock, Gas World 83, 97 (1925).

⁷⁾ F. J. Pearce, Gas World 81, 536 (1924).

⁸⁾ U. S. Bur. Mines, Tech. Paper, 332.

⁹⁾ Chimie et industrie 14, 663 (1925).

nicznych związków siarki np. przez przepuszczanie gazu ponad rozżarzonemi wiórami żelaznemi i następne mycie go roztworem sody¹⁾.

Sposób i stopień oczyszczenia gazu mają pierwszorzędne znaczenie dla przewodów i mierników, które bądź to ulegają korozji, bądź też zatykają się. Zwalczanie tych szkodliwych zjawisk nie jest łatwe, gdyż przyczyny ich nie są narazie dokładnie poznane, a zalecane środki zapobiegawcze nieraz wręcz się wykluczają.

c) Produkty uboczne. 1) Koks. — Całe prawie gazownictwo europejskie przechodzi co rok w lecie t. zw. kwestję koksową: place składowe zapełniają się zwałami koksu, który, wstrzymując normalny obrót kapitału gazowni oraz niszcząc się, oczekuje nadejścia zimy. Wszelkie radykalne projekty w tym kierunku, jak: zupełne zgazowywanie węgla i t. p., mogą znaleźć ewentualnie swą realizację dopiero z biegiem lat. Dziś trzeba dostosować produkowany koks do potrzeb przemysłu i gospodarstwa domowego, tak, aby przestał być artykułem sezonowym. Pod tem hasłem ogłosił „Gas Journal“ konkurs koksowy, na który nadesłano szereg prac, omawiających szczegółowo mechaniczną przeróbkę koksu przez łamanie, sortowanie, odsiewanie miazła i inne t. p. zabiegi²⁾.

2) Benzol. — Najbardziej rozpowszechnioną metodą uzyskiwania z gazu benzolu jest metoda absorbcyjna, polegająca na płókanii gazu odpowiednim olejem smołowym lub ropnym, t. zw. olejem ciężkim. Słabą stroną tej metody jest gęstnienie oleju ciężkiego smołowego, które wywołało zwłaszcza w Niemczech żywą polemikę. Jedni³⁾ przypisują to zjawisko utlenianiu się siarkowodoru w obecności żelaza na kwas siarkowy i siarke, które działają na olej dając kwasy arylo- i alkilosulfonowe, tionafte i t. p. Drudzy zaś⁴⁾ upatrują przyczynę gęstnienia oleju w połączeniach siarkowodoru z nienasyconemi składnikami oleju. Możliwe, że wszystkie te reakcje przyczyniają się równocześnie w mniejszym lub większym stopniu do gęstnienia oleju.

Zastąpienie oleju ciężkiego proponowaną przez Bregeat'a mieszaniną orto-meta- i parakresolu, względnie tetraliną wedle projektu Weissenberga i Schustera⁵⁾, nie wydaje się aktualne wobec dzisiejszych cen tych chemikaliów.

Adsorbca benzolu węglem aktywnym, która znalazła szerokie zastosowanie w naszym przemyśle gazolinowym, gdzie ma się do czynienia z gazem czystym, posiada również słabą stronę, polegającą na konieczności dokładnego oczyszczania gazu, gdyż w przeciwnym razie filtry węglowe zatruwają się. Zastosowanie krzemionki w postaci żelu do adsorbcaji nie wyszło jeszcze poza ramy doświadczeń.

3) Amonjak. — Konkurencja syntetycznego amonjaku obniżyła tak cenę produktów amonowych, że na Zachodzie zaczęto się już poważnie zastanawiać nad kwestją, co robić z wodą amoniakalną, zwłaszcza że wylewanie jej do rzek jest niemożliwe ze względu na zanieczyszczenie wody. Niektóre zakłady próbują już odparowywać ją zapomocą ciepła odpadkowego. Woda amoniakalna, nie zawierająca wolnego amonjaku, nadaje się do osmolaczy i t. d., nie są to jednak drogi prowadzące do rozwiązania problemu. Pojawił się nawet projekt poddania rewizji całego procesu destylacji węgla i wprowadzenia ewentualnie takich zmian, któreby ograniczyły produkcję wody amonjalnej do minimum.

Konkurencja ta wpłynęła również na poziom wymagań, stawianych siarcza-

¹⁾ G. Offe, Gas- u. Wasserfach 68, 493 (1925).

²⁾ Gas. J. Nov. 9, 1925.

³⁾ R. Kattwinkel, Gas- u. Wasserf. 68, 323 (1925); — Kiemstedt, Brennstoff. Chem. 6, 185, 201, (1925).

⁴⁾ G. Offe, Gas- u. Wasserf. 68, 136 (1925).

⁵⁾ Z. angew. Cem. 83, 359 (1925).

nowi amonowemu, wobec czego szereg zakładów musiało urochomić odpowiednie urządzenia w celu usuwania z produkowanej soli nadmiaru kwasu siarkowego ¹⁾).

4) Smoła. — Maziowane nawierzchnie drogowe zyskały dzięki swym zaletom już w wielu krajach prawo obywatelstwa. Używana do tego celu smoła węglowa musi być odpowiednio spreparowana, zależnie od tego czy ma służyć do maziowania powierzchniowego, wglębnego czy też do t. zw. termakadamu ²⁾. Niektóre państwa, np. Anglja i Francja, posiadają dokładne normy, którym używana do tych celów smoła powinna odpowiadać. Ciekawe urządzenie, umożliwiające preparowanie dobrej smoły do maziowania powierzchniowego, a zarazem szybkie i tanie maziowanie dróg, uruchomiono przy jednej z koksowni zagłębia lotaryńskiego ³⁾. Często podnoszoną wadą dróg smołowanych są trujące własności wód spływających z tych dróg. Są one szkodliwe zwłaszcza dla gospodarstw rybnych.

Na polu destylacji smoły węglowej spotykamy się z nowym urządzeniem, w którym kocioł destylacyjny ogrzewa się za pośrednictwem stopionego ołowiu ⁴⁾. Dodatkowo wyniki otrzymano przy próbach odwadniania smoły na drodze elektroosmozy ⁵⁾.

Problem wymywania fenoli ze smoły, względnie z jej destylatów ma za sobą już dość obszerną literaturę i szereg patentów. Przeważnie operują one roztworem sody o różnej koncentracji ⁶⁾, podczas gdy patent F. Fischera ⁷⁾ opiera się na działaniu wody w temperaturze 225° i pod ciśnieniem.

Miarą zainteresowania chemików tym ważnym półproduktem może być fakt, że w r. 1926 odbyła się w Manchester specjalna Konferencja poświęcona omówieniu aktualnych problemów chemicznych i technicznych związanych ze smołą węglową ⁸⁾.

Gaz wodny i podwójny (dwugaz). Gazownie europejskie, produkujące gaz wodny przeważnie jedynie jako domieszkę do gazu węglowego, dążą obecnie, jak już wspomniano, do wytwarzania go od razu w retortach, względnie komorach gazowniczych, osiągając w ten sposób duże oszczędności w ogólnym bilansie cieplnym. Natomiast w gazownictwie amerykańskim gaz wodny odgrywa pierwszorzędną rolę, wobec czego postępy w tej dziedzinie tam się głównie dokonują. Liczne doświadczenia przeprowadza się w kierunku produkcji gazu wodnego z węgla, zwłaszcza bitumicznego ⁹⁾, co przedstawia pewne poważne trudności. Zajmowano się również kwestją podniesienia wydajności generatorów gazu wodnego przez zastąpienie wdmuchiwanego powietrza tlenem ¹⁰⁾, chociaż przy dzisiejszej cenie tlenu nie jest ona aktualna.

Zasadę zupełnego zgazowania węgla kamiennego w sposób ciągły realizują urządzenia do produkcji gazu podwójnego (dwugazu) systemu prof. Strache'go ¹¹⁾ i i. Mimo pewnych korzyści, wynikających z dobrego wyzyskania ciepła, oraz z możliwości przeróbki gorszych gatunków węgla, rozpowszechnienie się dwugazu jest problematyczne z powodu jego niskiej wartości kalorycznej (ok. 3.200 Kal.). W Polsce

¹⁾ A. Thau, Gas- u. Wasserf. **69**, 832 (1926).

²⁾ A. Kühnel, Czas. techn. **41**, z. 14—16 (1923).

³⁾ Ch. Ab-der-Halden, Chimie et industrie. **15**, 17 (1926).

⁴⁾ C. O. Condrupe, Gas J. **169**, 337 (1925).

⁵⁾ C. Mazzetti, Ann. chim. applicata. **14**, 379 (1924).

⁶⁾ J. J. Morgan i M. H. Meighan, J. Ind. Eng. Chem. **17**, 696 (1925).

⁷⁾ D. R. P. 412 212.

⁸⁾ Brennstoff-Chem. **7**, 382 (1926); **8**, 8 (1927).

⁹⁾ W. A. Dunkley, U. S. Bur. Mines, Tech. Paper 335 (1925).

¹⁰⁾ F. E. Vandaveer i S. W. Parr, J. Ind. Eng. Chem. **17**, 1123 (1925).

¹¹⁾ Przegl. gaz i wod. **5**, 404 (1925).

mamy obecnie jedno tylko urządzenie do produkcji dwugazu, jako domieszki do gazu węglowego, — w Poznaniu.

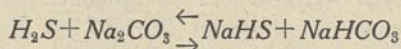
Gaz generatorowy. Odkąd wyższość opału gazowego nad paliwem stałem została w sposób niewątpliwy stwierdzona, od tej chwili generatory gazowe rozpowszechniły się niezmiernie, wypierając z niektórych gałęzi przemysłu (huty szklane, ceramika, huty cynkowe i t. d.) zupełnie piece opalane paliwem stałem. Dziś mówi się już nawet o opalaniu kotłów gazem generatorowym.

Postęp w budowie generatorów gazowych odbywa się przeważnie w trzech kierunkach: jak najlepszego wyzyskania ciepła, zmechanizowania ruchu oraz możliwości przeróbki mniej wartościowych materiałów opalowych. I tak, generator opatentowany przez R. Geiperta¹⁾ przerabia paliwo bitumiczne przy pomocy koksu, zaś generator F. Umpleby'ego²⁾ zgazowuje w sposób ciągły paliwo w postaci pyłu. Próby produkowania gazu generatorowego z lignitu³⁾ nie dały jeszcze ostatecznych rezultatów.

Jako ciekawą nowość w dziedzinie generatorów należy zanotować wygłoszoną przez J. J. Deschamps'a⁴⁾ teorię, jakoby na spalanie się paliwa wpływały korzystnie drgania wdmuchiwanego powietrza, które powinny być tak szybkie, jak drgania fal akustycznych.

Oczyszczanie gazu węglowego na drodze mokrej i uzyskiwanie siarki. — CH. HARNIST. — *Chimie et industrie*, **15**, 506—513 (1926); **16**, 200—201 (1926); **HUREZ.** — *Chimie et industrie*, **16**, 200 (1926).

Niedawno (*Chimie et industrie*, **14**, 663 (1925) Berthelot opisał amerykańskie próby oczyszczania gazu węglowego na drodze mokrej z równoczesnym uzyskiwaniem siarki. Harnist w swym artykule porównuje krytycznie tę t. zw. „amerykańską“ metodę ze stosowanymi w technice innymi metodami oczyszczania gazu na drodze mokrej, a więc ze sposobami Claus'a, Still'a, Burkheisera i Feld'a. Opis tych metod ilustrowany jest pięcioma rysunkami schematycznymi. Amerykańska metoda czyszczenia gazu z równoczesnym uzyskiwaniem siarki, polega na stosowaniu roztworu sody lub roztworów, względnie zawiesin soli żelaza i tlenków. Przy użyciu sody zachodzi reakcja odwracalna

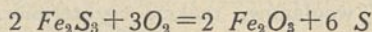


Przez wdmuchiwanie powietrza powodujemy regenerację roztworu, ale uchodzący wtedy siarkowódór znajduje się w tak wielkim rozcieńczeniu, że praktycznie niemożliwe jest jego wyzyskanie. Dlatego autor sądzi, że metoda ta nie ma widoków powodzenia w krajach ubogich w surowce, nie mówiąc już o względach higienicznych. Soda jest dodatkiem „obcym“, a prócz tego wskutek ubocznych reakcyj dużo się jej traci.

Metody Claus'a — Still'a (amonjak) i Feld'a (politionat) używają jako środków płóczyjących materiałów czerpanych wprost z gazu.

Usuwanie siarkowodoru z gazu zapomocą obojętnych roztworów soli żelaza lub alkalicznych zawiesin nie jest pomysłem amerykańskim.

Przy tej metodzie przez utlenianie powstających siarczków uzyskuje się siarkę



¹⁾ E. P. 239 039.

²⁾ E. P. 228 289.

³⁾ A. Faber, *Z. angew. Chem.* **38**, 173 (1925).

⁴⁾ Ber. 197 (1925); E. P. 214 616.

Według zdania autora, praktyczne przeprowadzenie tego sposobu napotyka na takie trudności, że techniczne jego zastosowanie dziś nie jest możliwe. Sądzi on, że należałoby się raczej zainteresować metodą utleniania siarkowodoru kwasem siarkowym z równoczesną produkcją siarczanu amonowego (metoda Feld'a). W dopiskach podana jest literatura nowsza na ten temat. W odpowiedzi na te wywody Hurez przytacza pokazną listę tych gazowni amerykańskich, które posiadają już gotowe urządzenia do mokrego oczyszczania gazu sodą, lub takie urządzenia budują. Również dwie większe gazownie we Francji wprowadzają je u siebie. Zaprzeczałoby to twierdzeniu Harnist'a, że metoda ta nie może mieć we Francji widoków powodzenia.

Te zarzuty odpiera Harnist stwierdzając, że w Ameryce zarzucają już stosowanie metody t. zw. „amerykańskiej“ z sodą, a przechodzą do metody suspensyjnej. Ta ostatnia metoda jest pochodzenia niemieckiego. Według zdania fachowców stosowanie zawieszin nastręcza w technice duże trudności i z tego powodu dodatkowe patenty niemieckie mówią o alkalicznych roztworach soli żelaza, których wytrącaniu zapobiega się dodatkiem kwasów oksykarbonowych.

Proces Feld'a (politionaty), jak się okazało z badań Schmidt'a, odbywa się gładko bez dodatku soli żelaza.

J. D.

8. CERAMIKA, SZKŁO, CEMENT, MATERJAŁY BUDOWLANE.

Wpływ wypalania na własności cementu portlandzkiego — E. ULLRICH — *Zement* 16, 72. (1927).

Własności cementu zależą od 1) własności chemicznych i fizycznych surowców oraz ich przygotowania, 2) sposobu wypalania i 3) przeróbki klinkru na cement.

Dotychczasowe badania w dziedzinie cementu rozwiązały prawie zupełnie zagadnienia 1 i 3, natomiast wpływ sposobu wypalania jest w dalszym ciągu niedostatecznie wyjaśniony. Powodem tego był między innymi fakt, że dla określenia własności mechanicznych cementu potrzebne są ilości klinkru, nie dające się otrzymać w piecach laboratoryjnych. Wprowadzenie przez Kühl'a „małych prób cementu“ (*Zement* 1926), określających wytrzymałość na zginanie, umożliwiła przeprowadzenie badań wytrzymałości cementu z próbkami 20—30 gr. Posiłkując się tą metodą badań, autor wykonał pracę w celu zbadania zależności własności cementu od temperatury i czasu trwania wypalania oraz prędkości stygnięcia klinkru.

Przed podaniem wyników swej pracy autor zestawia dotychczasowe wiadomości o wpływie procesu wypalania na własności cementu, które udało się otrzymać na drodze pośrednich badań. W zestawieniu tem autor powołuje się głównie na prace Nacken'a i Dyckerhoff'a oraz Kühl'a. Nacken i Dyckerhoff prócz badań, podjętych dla zidentyfikowania warunków występowania i własności chemicznych, fizycznych i mineralogicznych poszczególnych związków w układzie $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, zajęli się określeniem przebiegu krzywych ogrzewania szlamu i krzywych stygnięcia otrzymanego klinkru. Zbadali oni zarówno krzywe dla szlamów technicznych jak i „syntetycznych“ t. j. zawierających tylko związki wapnia, glinu i krzemu. Punktami charakterystycznymi tych krzywych są następujące: przegięcie w temp. 900—920°, odpowiadające rozkładowi węglanów, reakcja egzotermiczna w temp. około 1270° i częściowe topienie się masy w temp. 1280°, w przypadku szlamu technicznego, w temp. 1390° dla szlamu syntetycznego. Na krzywych stygnięcia występują wyraźnie punkty krzepnięcia: dla szlamu technicznego w temp. 1350°. Różnice w zachowaniu się szlamu technicznego i syntetycznego tłumaczą się obecnością

w szlamie technicznym związków żelaza, działających jako topniki. Dyckerhoff ujmuje wyniki swych badań w następujący sposób:

I. Ogrzewanie:

- w temp. 700—800° rozkład gliny na Al_2O_3 i SiO_2 ;
 „ 910° rozkład $CaCO_3$ na CaO i CO_2 ;
 „ 1000° powstawanie $CaO \cdot Al_2O_3$ (prawdopodobnie także związków tlenku wapnia i tlenku żelaza);
 „ 1100—1200° powstawanie $\beta 2CaO \cdot SiO_2$;
 „ 1285° topienie się pozostałej masy;
 w wyższych temp. $2CaO \cdot SiO_2$ przyłącza ze stopu około 10% CaO .

W temperaturach osiąganych w praktyce, nie następuje ostateczne ustalenie się końcowej równowagi, ponieważ na krzywych ogrzewania w granicach temperatury 1300—1500° nie dają się zauważyć żadne efekty termiczne.

II. Stygnięcie:

- w temp. 1215° krzepnięcie stopionej części masy;
 przemiana $\beta 2CaO \cdot SiO_2$ w $\gamma 2CaO \cdot SiO_2$ w temp. 675° nie następuje, ponieważ stop otacza ściśle kryształy $\beta CaO \cdot SiO_2$.

Wreszcie Nacken i Dyckerhoff przyjmują, że alit jest to $\beta 2CaO \cdot SiO_2$, zawierający około 10% CaO w postaci stałego roztworu.

Autor polemizuje z powyższymi wywodami, w szczególności wypowiadając się przeciwko pogładowi Dyckerhoff'a, że cement zawdzięcza swe własności hydrauliczne obecności $\beta 2CaO \cdot SiO_2$. Według autora żaden ze związków podwójnych układu $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ nie jest przeważającym składnikiem klinkru cementu portlandzkiego. Również i związki potrójne nie odgrywają tej roli. Ponieważ badania wielu autorów wykazały, że w szeregu związków: krzemiany — glinokrzemiany — gliniany wapnia — glinokrzemiany wapnia posiadają największe wytrzymałości i największą stałość objętości, można przeto sądzić, że głównym składnikiem klinkru są stałe roztwory krzemianów i glinianów wapnia. Pogląd ten popiera fakt, że alit wykazuje bardzo dużą różnorodność własności. Wychodząc z tego założenia Kühl przyjmuje, że proces powstawania klinkru odbywa się tak:

- w temp. około 500° odwodnienie gliny,
 „ „ 700—800° rozkład gliny na Al_2O_3 i SiO_2 ,
 „ „ 900° rozkład węglanów,
 „ „ powyżej 900° reakcje pomiędzy CaO z jednej strony i SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 z drugiej, przyczem w temp. około 1350° z poszczególnych glinianów i krzemianów tworzą się stałe roztwory lub mieszaniny izomorficzne o dużej zawartości CaO .

Stosownie do tych poglądów alit jest stałym roztworem krzemianów i glinianów o dużej zawartości tlenku wapnia.

Na podstawie tych teoryj dają się wyprowadzić następujące wnioski, dotyczące wpływu procesu wypalania na własności cementu:

a) według Nacken'a i Dyckerhoff'a.

1. Klinkier wypalony poniżej 1270° powinien rozsypywać się z powodu nie utworzenia się stopu.

2. Od chwili nasycenia się $\beta 2CaO \cdot SiO_2$ przez CaO , co następuje przez wypalanie w ciągu 20 minut w temp. 1350—1400°, wytrzymałości nie powinny ulegać zmianie przez dalsze wypalanie.

3. Szybkie studzenie powinno zwiększać wytrzymałości.

4. Przez ogrzewanie klinkru powyżej 1300° nie należy oczekiwać żadnych zmian poza zmianą gęstości.

b) Według Kühl'a:

1. Klinkier wypalony poniżej temp. 1340° daje zły cement.
2. Im dalej posuwają się przemiany podczas wypalania tem cement ma lepsze wytrzymałości.
3. Posuwanie się reakcji nie zawsze prowadzi do zwiększania się ilości stopu a jedynie do zwiększania się gęstości klinkru.
4. Szybkie studzenie wpływa dodatnio.

Doświadczenia przeprowadzone przez autora polegały na wypalaniu w piecu elektrycznym około 46 g szlamu na klinkier w warunkach, dających się dowolnie ustalać i ściśle kontrolować, i na zbadaniu otrzymanego przez zmielenie cementu zapomocą „małych prób“ Kühl'a. „Małe próby“ Kühl'a polegają na złamaniu odpowiednio przygotowanych sztabek zaprawy 1 cz. cementu i 3 cz. piasku o wymiarach 30 × 10 × 10 mm. Do zaprawy stosuje się piasek normalny odsiany w granicach sit Nr. 225 i 900.

Autor zbadał dwa rodzaje szlamu:

	I. (normalny)	II. (bogaty w żelazo)
SiO ₂	21,26 ⁰ / ₀	18,52 ⁰ / ₀
Al ₂ O ₃	5,81 „	8,01 „
Fe ₂ O ₃	3,43 „	6,87 „
CaO	65,72 „	63,77 „
MgO	2,35 „	2,20 „
SO ₃	1,44 „	0,63 „
spółczynnik hydrauliczny	2,15	1,91

W wykonanych doświadczeniach badano: barwę klinkru oraz jego twardość, zależność wytrzymałości od temperatury wypalania, zależność wytrzymałości od długości okresu wypalania i zależność wytrzymałości od prędkości stygnięcia klinkru. Wyniki badań autor zestawiał w szeregu tablic i wykresów.

1. Cementy o wytrzymałościach, mających znaczenie techniczne dają klinkier wypalony powyżej temp. 1275°. Zadawalające wytrzymałości dla klinkru wypalonego w niższych temperaturach otrzymuje się dopiero po długim ogrzewaniu przyczem część klinkru zwykle rozsypuje się.

2. Podniesienie temperatury wypalania klinkru powyżej 1275°, o ile pozostałe warunki pozostają te same, nie wywiera praktycznie wpływu na wytrzymałość cementu.

3. Bardzo duży wpływ wywiera długość okresu wypalania. W przypadku normalnej temperatury wypalania, dłuższe wypalanie zwiększa wytrzymałość cementu; wzrost ten zdąża do pewnego maksimum. Dla różnych cementów najkorzystniejszy czas wypalania jest różny.

4. Gwałtowne studzenie częściowo ma wpływ dodatni, częściowo ujemny, tak, że ogólnie przyjęte twierdzenie, iż prędkie studzenie klinkru daje lepszy cement nie zostało potwierdzone. Zbyt powolne stygnięcie klinkru jest jednak niepożądane.

5. Klinkier wypalony poniżej temp. 1275° i w warunkach, odpowiadających pracy w piecu obrotowym, nie rozsypuje się. Dopiero przedłużenie czasu wypalania powoduje stopniowy wzrost rozsypywania się.

Wnioski powyższe wyprowadzono w założeniu, że klinkier wypala się w warunkach, odpowiadających pracy w piecu obrotowym.

W zakończeniu autor po bliższym omówieniu otrzymanych wyników wypowiada się za teorią Kühl'a, jako najlepiej wyjaśniającą przebieg procesu wypalania klinkru.

J. K.

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.

Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.