

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

NR. 2.

LWÓW, LUTY 1923.

ROCZNIK VII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ Nr. 2: Dr. W. Leśniański: Rozkład nafty w atmosferze beztlenowych gazów spalania, (Dokończenie) str. 29. — Inż. A. Gawlińska: Analizy nawozowych soli potasowych ze Stebnika, str. 46. — Dział sprawozdawczy, str. 48. — Z ruchu wydawniczego, str. 52. — Ze spraw gospodarczych, handlowych i organizacyjnych, str. 52. — Członkowie Stowarzyszenia „Chemiczny Instytut Badawczy“, str. 55. — Nekrolog, str. 56.

DR. W. LEŚNIAŃSKI.

ROZKŁAD NAFTY W ATMOSFERZE BEZTLENOWYCH GAZÓW SPALENIA.

(Dokończenie).

Opis prowadzenia doświadczeń.

Wypośredkowawszy w szeregu prób najbardziej celowy sposób prowadzenia reakcji rozkładu, przystąpiłem do szczegółowych doświadczeń. Tok postępowania przedstawiał się następująco:

Na wstępie napełniano urządzenia absorpcyjne znaną ilością oleju. Aby móc pracować z możliwie małymi ilościami środka pochłaniającego dawano na spód wieży absorpcyjnej pewną ilość wody, wystarczającą do wypełnienia dolnej części wieży po rurę odprowadzającą olej do pompki zasilającej szczyt wieży. Ta ilość wody wynosiła około 17 do 20 litrów. Ilość oleju potrzebna do zraszania dochodziła do 50 litrów. Drugie urządzenie chłonne zużywało około 10 do 15 litrów. Następnie napełniano kociołek odważoną ilością produktu naftowego. Wreszcie zapalano gaz i dopuszczano powietrze do palnika. Gazy spalania opuszczające chłodnicę prowadzono przez otwarty wentyl (12 na ryc. 1) na zewnątrz. Po pewnym okresie palenia, gdy temperatura pirometru dochodziła do 1000° C, ustalano ilość gazu i powietrza na podstawie orjentacyjnej analizy gazów spalania w biurcie Bunte'go wzgl. aparatem Orsat'a. Równocześnie załączano prąd zasilający piec oporowy

ogrzewający kociołek, aby uzyskać w kotle małą nadwyżkę ciśnienia. Wówczas zamykano wentyl na rurze odprowadzającej gazy reakcji i powodowano przepływ gazów przez urządzenia absorpcyjne. Nakoniec po uruchomieniu pompki zasilającej górny zbiornik wieży, odczytywano stan gazomierza, notowano czas i otwierano wentyl dopuszczający pary z kociołka do wnętrza aparatury.

W ciągu doświadczenia kontrolowano proces palenia mierząc i utrzymując na stałym poziomie ilość doprowadzanego powietrza i gazu świetlnego. Obok tego regulowano szybkość dopływu par węglowodorów. Następnie kontrolowano temperaturę, utrzymując ją na jednakowym, o ile możliwości, poziomie, przez zmienianie ilości doprowadzanych par, co dało się regulować natężeniem prądu w piecu oporowym. Wreszcie co 5 do 7 minut wyciskano ciecz pochłaniającą na wypełnienie wieży, a w podobnych odstępach czasu zraszano wypełnienie mniejszego urządzenia chłonnego. Pozatem odbierano do gazometru w różnych okresach procesu próbki gazów przed absorpcją oraz do mniejszych naczyń szklanych zamkniętych szlifowanymi kurkami próbki gazu świetlnego, gazów spalania, gazów reakcji przed absorpcją i po absorpcji. W niektórych doświadczeniach odbierano małą część gazów z rurociągu przed absorpcją olejową i przepuszczano przez małe urządzenia płuczkowe i absorpcyjne, celem ustalenia ilości niektórych składników gazowych; równocześnie mierzono gaz odpływający w tym upuście zapomocą małego gazomierza, pobierając próbki gazu uwolnionego w płuczkach od par cięższych węglowodorów. Po ukończonej próbie zamykano wentyl doprowadzający pary, odczytywano stan dużego gazomierza oraz czas ukończenia próby. Następnie otwierano wentyl na rurze odpływowej, zatrzymywano pompkę utrzymującą cyrkulację cieczy chłonej i przez zmniejszenie lub całkowite zamknięcie dopływu gazu do palnika wypalano nadmiarem powietrza sadzę wydzieloną w kolumnie reakcyjnej. Gdy zamierzano dalej prowadzić doświadczenia, to po wypaleniu sadzy zwiększano znowu dopływ gazu świetlnego do pierwotnej wysokości, odprowadzano z kotła nieodparowaną pozostałość i dodawano świeżą porcję produktu naftowego. Poczem powtarzano doświadczenie w analogiczny sposób. Po ukończeniu doświadczenia przepuszczano przez dłuższy czas duże ilości powietrza przez cały aparat tak długo, aż temperatura pirometru opadła do 300° C.

Badanie produktów reakcji.

Analizy gazów wykonywano w urządzeniu według Ubbelohde-Czakó¹⁾, przyczem oznaczano najpierw ilość par ciężkich węglowodorów przez absorpcję w absolutnym alkoholu, następnie bezwodnik węglowy absorpcją ługiem, dalej olefiny dymiącym kwasem siarkowym, tlen przez absorpcję fosforem.

¹⁾ Ubbelohde—de Castro, Journ. f. Gasbel. 54. (1911) 810. E. Czakó, Beiträge z. Kenntnis..., Dissert. Karlsruhe (1913) 39.

W dalszym ciągu przez przeprowadzanie nad ogrzany do 270°C tlenkiem miedzi oznaczano wodór i po dodatkowej absorpcji w ługu, bezwodnik węglowy wytworzony z tlenku węgla. Nakoniec zmiany objętości po spalaniu w żarze nad CuO i po ponownej absorpcji w ługu dawały daty pozwalające wyliczyć ilości metanu i etanu, przy założeniu, że gaz nie zawiera wyższych węglowodorów parafinowych. Pozostającą resztę liczono jako azot.

W niektórych razach oznaczano ciężar gatunkowy gazu wobec powietrza metodą K. Klinga i L. Suchowika¹⁾.

Pozatem oznaczano ilość mgły zawartej w gazach. W tym celu próbkę gazu pobraną do naczynia szklanego znanej objętości pozostawiano jakiś czas w spokoju. Wówczas mgła osadzała się na ścianach naczynia i po przepłukaniu powietrzem mogła być rozpuszczona w eterze, a po jego odparowaniu oznaczona wagowo. Sposób ten nie jest oczywiście tak dokładnym jak stosowane w gazownictwie metody Tieftrunk'a i W. Feld'a, jednakże umożliwiał odłożenie wykonania analizy na pewien czas po doświadczeniu, nie absorbując uwagi w czasie samego doświadczenia.

Analiz par pochłoniętych w urządzeniach absorpcyjnych dokonywano przez oddestylowanie z oleju chłonnego frakcji przechodzącej do 180°C . Uzyskany tak olej lekki rozdestylowywano na kilka frakcyj odpowiadających oddzielnym węglowodom aromatycznym, odbierając osobno frakcje 70° — 100° , 100° — 120° i 120° — 150° . Frakcje czyszczono stęż. kwasem siarkowym, myto ługiem i wodą, suszono chlorkiem wapniowym. Z kolei destylowano je z kolumną deflegmacyjną i odbierano destylaty w granicach ściślejszych. Niekiedy powtarzano jeszcze rektyfikację. Stopień czystości frakcji był widoczny z ciężaru gatunkowego i granic wrzenia.

Kondenzat z chłodnicy badano przez destylację i zachowanie wobec stęż. kwasu siarkowego i wobec bromu. Wreszcie badano gazy na obecność naftalinu. Mierzoną część osuszonych gazów reakcji prowadzono przez małe urządzenie absorpcyjne zraszane absolutnym alkoholem. Roztwory alkoholowe rozcieńczano wodnym roztworem soli i zbierano małą ilość wydzielonego oleju, który z eterowym roztworem kwasu pikrynowego dawał niekiedy osad pikrynianu naftalinu.

Próby rozkładu par naftowych.

Pierwsze doświadczenia były prowadzone z dużymi ilościami gazu i powietrza, przyczem również doprowadzanie par naftowych odbywało się z dużą szybkością. Okazało się, że w tych warunkach rozkład nafty odbywa się nieznacznie. Otrzymywany wówczas w dużych ilościach kondenzat z chłodnicy różnił się bardzo niewiele od produktu wyjściowego, zarówno ciężarem gatunkowym, jak zachowaniem przy frakcjonowanej destylacji. Zawierał nato-

¹⁾ Metan, 1. (1917) 38.

miast więcej węglowodorów nienasyconych, co wyrażało się zwiększoną reaktywnością zarówno wobec stęż. kwasu siarkowego; jak wobec bromu. Gazy reakcji zawierały nieznaczne ilości gazowych węglowodorów. Ten ujemny rezultat, uzyskiwany w temperaturach 650° do 700° oraz 800° do 900° C dowodził, że rozkładowi stoją na przeszkodzie bardzo znaczne szybkości z jakimi pary węglowodorów przechodzą przez warstwę rozgrzanego wypełnienia. Wobec tego zaczęto obniżać chyżość doprowadzania par naftowych do gazów spalania, co spowodowało obniżenie ilości kondensatu; dalsze zaś doświadczenia prowadzono przy równoczesnem obniżeniu ilości spalanego gazu i powietrza, przez co uzyskano dostateczny rozkład nafty.

Z pośród szeregu doświadczeń przytaczam poniżej daty uzyskane z udanych prób.

Doświadczenie Nr. 1.

Temperatura pirometru 800° do 880° C.

Czas trwania doświadczenia 68 minut.

Zużycie gazu¹⁾ w ciągu próby 9·98 m³.

Zużycie powietrza¹⁾ 33·8 m³.

Zużycie nafty 5·12 kg.

Zawartość oleju w aparacie chłonnym 46·5 kg.

Skład gazu świetlnego doprowadzanego do palnika:

par węglowodorów	0·2% obj.
CO ₂	7·9
C _n H _{2n}	1·6
H ₂	50·0
CO	18·2
CH ₄	16·0
N ₂	4·9
O ₂	1·2

1 m³ gazu świetlnego zawiera zatem 0·2288 kg C. Analizy gazów spalania, wykonywane kilkakrotnie podczas doświadczenia, wykazywały 14·3 do 14·6% CO₂. Skład gazów reakcji:

	Przed absorpcją:	P o a b s o r p c j i:		
par węglowod.	0·8%	0·3%	0·3%	0·3%
CO ₂	12·6	12·6	—	12·4
C _n H _{2n}	0·7	0·8	—	0·8
H ₂	0·5	0·4	—	0·6
CO	1·7	1·8	—	1·8
CH ₄	1·1	1·3	—	1·0
C ₂ H ₆	0·9	0·8	—	1·0
N ₂	81·7	82·0	—	82·1

¹⁾ Wszystkie daty odnoszące się do ilości gazów i powietrza podane są dla 15° C i 1 atm. techn. (p=1 kg/cm²).

Ciężar gatunkowy gazu 1·0422.

Średnia próbka gazu poddana absorpcji alkoholem celem uwolnienia od par ciężkich węglowodorów, została spalona w żarze nad tlenkiem miedzi. Uzyskano w ten sposób 20·0 % obj. CO_2 .

Zawartość porwanej mgły w jednym metrze sześć. gazu

przed absorpcją 55·4 g

po absorpcji 23·2 g

Z analizy gazowej wylicza się objętość wytworzonych gazów reakcji:

azotu z powietrza 26·702 m^3

azotu z gazu świetlnego 0·489 m^3

razem wprowadzono azotu 27·191 m^3

wobec średniej zawartości azotu w gazach reakcji 81·7 % oblicza się ilość gazów reakcji 33·3 m^3 .

Badanie oleju chłonnego.

Z oleju użytego w ilości 46·5 kg poddano 44·7 kg destylacji i odebrano 1·120 kg oleju lekkiego o ciężarze gatunkowym 0·821.

Przy destylacji frakcyjnej części oleju lekkiego otrzymano:

od 40° do 70° C	13·3% wag.	
70° 100°	14·3	o c. gat. 0·835
100° 120°	16·4	0·837
120° 150°	18·5	0·829
pozostałość	37·5	

Fracje środkowe oczyszczone kwasem siarkowym dały po jednorazowej destylacji następujące produkty:

od 75° do 85° C	6·5% na wagę oleju lekkiego
107° 112°	9·5
135° 145°	6·8

Ciężary gatunkowe tych frakcyj wykazały:

od 75° do 85°	0·8434
107° 112°	0·8381
135° 145°	0·8342

Dalsze oczyszczanie tych produktów było bezcelowe. Zarówno szerokie granice wrzenia, jak stosunkowo niskie ciężary gatunkowe i nieznaczny odsetek danych frakcyj w oleju lekkim, dowodziły, że węglowodory aromatyczne są bardzo silnie zanieczyszczone.

Kondenzat z chłodnicy otrzymano w znikomej ilości około 100 g, o woni skrakowanej nafty. Posiada on barwę jasno-brunatną, w świetle odbitem fluoryzuje. Ciężar gatunkowy wynosi 0·815. Przy destylacji, która zaczyna się dopiero w 130° C, przechodzi do 180° C zaledwie 6%. Frakcja ta reaguje bardzo energicznie ze stężonym kwasem siarkowym, jakoteż z bromem.

W gazach reakcji stwierdzono małą zawartość naftalinu.

Wyniki tego doświadczenia trzeba było uważać za ujemne. Powód

leżał niewątpliwie w zbyt wielkiej chyżości gazów i par w kolumnie reakcyjnej. Aby ocenić z jakiego rzędu wielkościami ma się tu do czynienia, może służyć następujące przybliżone wyliczenie.

Z doprowadzonego do palnika gazu i powietrza uzyskuje się na godzinę 40·6 kg produktów spalania, zawierających:

CO_2	11·5% obj
pary wodnej	21·2
N_2	67·3

dla których zatem wylicza się stałą gazową R równą 30·6. Objętość tych produktów w średniej temperaturze doświadczenia ($840^{\circ} C = 1113^{\circ} \text{ abs.}$) wyniesie:

$$V_{840} = \frac{40\cdot6 \cdot 30\cdot6 \cdot 1113}{100000} = 138\cdot3 \text{ m}^3$$

W przybliżeniu można również ocenić objętość par powstających w tej temperaturze z doprowadzanej w godzinie nafty w ilości 4·518 kg, przyjmując dowolnie średni jej ciężar cząsteczkowy równy 170. Objętość ta wyniesie około 0·3 m^3 .

Przez środkową część aparatu przepływa zatem w godzinie 138·6 m^3 gazów i par, co przy niewypełnionym przekroju kolumny daje chyżość przepływu 200 cm/sek . Wskutek wypełnienia kolumny chyżość ta jest prawie trzykrotna i wynosi zatem około 6 m/sek . Zważywszy, że długość czynnego wypełnienia wynosi przeszło 1 m , można wnosić, że cząsteczka pary naftowej przechodzi przez sferę reakcji w tym wypadku w czasie 1/6 sekundy. Tak szybki przepływ par był niewątpliwie powodem nieznacznego rozkładu nafty w tem doświadczeniu.

Doświadczenia Nr. 2 do 4.

Doświadczenia te prowadzono po kolei w jednakowych prawie warunkach i dlatego zestawiam je razem.

Temperatura pirometru 780° do $820^{\circ} C$.

Czas trwania doświadczeń (łącznie) 645 minut.

Zużycie gazu 13·44 m^3 .

Zużycie powietrza 53·5 m^3 .

Zużycie nafty 16·970 kg.

Zawartość oleju w aparacie chłonnym pierwszym 40·0 kg, w aparacie drugim 11·6 kg, razem 51·6 kg.

Skład gazu świetlnego doprowadzanego do palnika:

par węgl.	0·4% obj.	CO	16·4% obj.
CO_2	6·5	CH_4	18·7
C_nH_{2n}	3·8	N_2	4·0
H_2	49·2	O_2	1·0

1 m^3 gazu świetlnego zawiera zatem 0·22387 kg C.

Analizy gazów spalania wykazywały 13·8 do 14% CO_2 .

Skład gazów reakcji:

Przed absorpcją:		Po jednej (I) wzgl. obu (II) absorpcjach:				
		I.	II.	II.	I.	II.
(średnia próba)		D. 2.	D. 2.	D. 3.	D. 4.	D. 4.
par węgl.	1.2%	0.8	0.3	0.4	0.9	0.4
CO ₂	11.0	11.0	—	10.8	—	11.1
C _n H _{2n}	3.0	3.1	—	3.2	—	2.9
H ₂	3.8	3.6	—	3.9	—	3.9
CO	0.8	0.8	—	0.9	—	0.8
CH ₄	8.5	9.0	—	8.4	—	8.3
C ₂ H ₆	1.7	1.5	—	1.1	—	2.1
N ₂	70.0	70.2	—	71.3	—	70.5

Średnia próbka gazu uwolnionego od par węglowodorów ciężkich daje przy spalaniu w żarze nad tlenkiem miedzi łącznie 31.8% objętościowych CO₂.

Zawartość porwanej mgły w jednym metrze sześć. gazu

przed absorpcją	44.0 g
po absorpcji	15.8 g

W ciągu reakcji wprowadzono azotu:

z powietrza	42.265 m ³
z gazu świetlnego	0.538 m ³
razem wprowadzono azotu	42.803 m ³

co przy śred. zaw. 70% N₂ w gazach reakcji odpowiada 59.4 m³ gazów reakcji.

Badanie oleju chłonnego.

Z oleju użytego w ilości 51.6 kg poddano 49.5 kg destylacji i odebrano 1.660 kg oleju lekkiego o ciężarze gatunkowym 0.842.

Przy destylacji frakcyjnej części oleju lekkiego otrzymano:

od 36° do 70° C	17.1% wag.	
70° do 100°	24.8	o c. gat. 0.851
100° do 120°	23.6	0.842
120° do 150°	17.2	• 0.843
pozostałość	17.3	

Fracje środkowe oczyszczone kwasem siarkowym, poddano dwukrotnej destylacji odbierając na koniec frakcje:

od 79° do 81° C	16.3% na wagę oleju lekkiego
109° do 111°	14.3
135° do 145°	11.3 (raz dest.)

których ciężary gatunkowe wynosiły:

dla frakcji benzolowej	0.8685
toluolowej	0.8578
ksylolowej	0.8492

Kondenzat z chłodnicy miał własności podobne, jak w pierwszym doświadczeniu. Otrzymano go 0.345 kg o ciężarze gatunkowym 0.819. Desty-

lacja od 150° do 180° C daje około 4 % frakcji o dużej zawartości produktów nienasyconych.

W gazach reakcji stwierdzono naftalin, lecz w mniejszych ilościach niż w doświadczeniu Nr. 1.

Wyniki tej serii doświadczeń potwierdziły przypuszczenie, że zmniejszenie chyżości przepływu par będzie korzystnym dla przebiegu rozkładu. Pary przepływają tu z chyżością około 7 razy mniejszą, niż w doświadczeniu Nr. 1. Cząsteczka pary przebywa zatem w sferze reakcji przeszło przez 1 sekundę.

Chcąc uzyskać pewność, że zmniejszenie chyżości przepływu par jest korzystnym dla pożądanego przebiegu rozkładu, należało jeszcze bardziej obniżyć ilości gazów zasilających palnik. Próby w tym kierunku prowadzone wypadły początkowo ujemnie, a temperatura wskazywana przez pirometr leżała zbyt nisko. Dopiero dalsze obniżenie palnika gazowego w głąb kolumny umożliwiło przeprowadzenie próby z mniejszą szybkością przepływu gazów, co prawda w temperaturze niższej, niż próby dotychczasowe.

Doświadczenie Nr. 5.

Temperatura pirometru 680° do 700° C.

Czas trwania doświadczenia 180 minut.

Zużycie gazu 2·4 m³.

Zużycie powietrza 9·5 m³.

Zużycie nafty 3·840 kg.

Zawartość oleju w aparatach chłonnych łącznie 48·5 kg.

Skład gazu świetlnego doprowadzanego do palnika:

par węgl.	0·4% obj.	CO	17·0% obj.
CO ₂	6·6	CH ₄	19·0
C _n H _{2n}	3·5	N ₂	4·5
H ₂	48·0	O ₂	1·0

1 m³ gazu świetlnego zawiera zatem 0·25584 kg C.

Analizy gazów spalania wykazywały 13·8 do 14·0% CO₂.

Skład gazów reakcji:

Przed absorpcją:		Po jednej (I.) wzgl. obu (II.) absorpcjach		
(średnia próba)		I.	II.	II.
par węgl.	1·3%	0·4%	0·2%	0·2%
CO ₂	10·0	10·2	—	10·3
C _n H _{2n}	4·7	4·6	—	4·7
H ₂	6·6	6·7	—	6·8
CO	0·2	0·2	—	0·2
CH ₄	14·7	14·9	—	15·0
C ₂ H ₆	0·4	0·2	—	0·2
N ₂	62·1	62·8	—	62·6

Ciężar gatunkowy gazu 0·930.

Srednia próbka gazu uwolniona od par węglowodorów ciężkich daje przy spalaniu w żarze nad tlenkiem miedzi 35.5% obj. CO_2 .

Pozatem oznaczono wartość kaloryczną tego gazu w bombie kalorymetrycznej. Użyto próbki gazu przemycanego absolutnym alkoholem, a następnie przepłukanego wodą nasyconą badanym gazem. Wartość kaloryczna (górną) 1 m^3 gazu przy 15° C i 1 at. wynosi 2245 kal. Obliczenie wartości dolnej na podstawie dat analitycznych daje 2036 kal. jako dolną wartość opałową.

Zawartość porwanej mgły w jednym metrze sześci. gazu

przed absorpcją	24.6 g
po absorpcji	9.5 g

w ciągu reakcji wprowadzono azotu:

z powietrza	7.505 m^3
z gazu świetlnego	0.108 m^3
razem wprowadzono azotu	<u>7.613 m^3</u>

co przy zawartości 62.8% azotu w gazach reakcji odpowiada 12.1 m^3 gazów reakcji.

Badanie oleju chłonnego.

Z oleju użytego w ilości 48.5 kg poddano 47.4 kg destylacji i odebrano 0.435 kg oleju lekkiego o ciężarze gatunkowym 0.853.

Destylacja frakcyjna części oleju lekkiego dała wyniki:

od 45° do 70° C	3.7% wag.		
70° 100°	38.9	o c. gat.	0.8694
100° 120°	24.7		0.8600
120° 150°	22.6		0.8547
pozostałość	10.1		

Fracje środkowe oczyszczone kwasem siarkowym, destylowano dwukrotnie i odebrano

benzol wrzący 80° — 81° C w ilości 30.1% na wagę oleju lekkiego
toluol wrzący 109° — 111° C 20.6%

Ciężar gatunkowy otrzymanego benzolu 0.8844,
toluolu 0.8667.

Oczyszczona i podwójnie przedestylowana frakcja ksylołowa wrząca od 135° do 145° C stanowi około 16 % wagi oleju lekkiego.

Wysokie ciężary gatunkowe produktów aromatycznych różnią się bardzo mało od dat podawanych dla chem. czystych węglowodorów, co przy wąskich granicach wrzenia odnośnych frakcyj dowodzi, że są to produkty dostatecznie czyste jako surowce dla syntetycznego przemysłu organicznego.

Kondenzat z chłodnicy ważył 0.120 kg. Jego ciężar gatunkowy wynosił 0.823. Początek wrzenia leżał przy 150° C.

W gazach reakcji stwierdzono nieobecność naftaliny.

Chyżość mieszaniny gazowo-parowej w kolumnie reakcyjnej wynosiła w tem doświadczeniu 18 cm/sek, licząc na wolny przekrój kolumny. Pary

przeplýwały zatem około 11 razy wolniej niż w doświadczeniu pierwszym tak, że pozostawały blisko 2 sekundy w warstwie reakcyjnej.

Wnioski z rezultatów doświadczeń.

Na podstawie opisanych doświadczeń można wyprowadzić wnioski dotyczące przebiegu rozkładu par naftowych w strumieniu gorących gazów spalania.

Najpierw można się zorientować co do stopnia rozkładu nafty, t. zn. ocenić jaką część nafty ulega zgazowaniu, jaka część przechodzi w postaci kondensatu, mgły i par, oraz jaką część rozkłada się na sadze. Ilości te dadzą się ocenić zgrubsza przez rozpatrzenie ilości węgla wprowadzonych do reakcji i z niej otrzymanych. W tym celu podają zestawienie obliczone na 100 kg użytej nafty.

W doświadczeniu	Nr. 1	Nr. 2—4	Nr. 5
użyto gazu świetlnego	194·9 m ³	79·3 m ³	62·5 m ³
powietrza	660·1 m ³	315·2 m ³	247·4 m ³
i uzyskano gazów	649·9 m ³	360·3 m ³	319·1 m ³
w czem par	5·2 m ³	4·3 m ³	4·1 m ³
Pozatem zostaje czystych gazów	644·7 m ³	356·0 m ³	315·0 m ³

Znając ilość CO₂ dającego się wytworzyć z jednej objętości gazów reakcji przez spalanie nad tlenkiem miedzi przyczem uzyskano następujące wyniki:

	20·0% obj.	31·8% obj.	35·5% obj.
można wyliczyć ilość CO ₂ dającego się wytworzyć z powyższych ilości gazów reakcji; ilości te wynoszą:	128·9 m ³ CO ₂	113·2 m ³ CO ₂	111·8 m ³ CO ₂
co odpowiada wagowo	232·5 kg CO ₂	204·4 kg CO ₂	201·7 kg CO ₂

Z liczb tych można obliczyć ilości węgla zawartego w gazach reakcji:

63·4 kg C	55·7 kg C	55·0 kg C
-----------	-----------	-----------

Z powyższych ilości należy potrącić węgiel wprowadzony w postaci gazu świetlnego, co uwzględniając każdorazowy skład gazu świetlnego oblicza się na:

44·6 kg C	17·8 kg C	16·0 kg C
-----------	-----------	-----------

Pozostaje zatem jako węgiel powstały z rozkładu nafty:

18·8 kg C	37·9 kg C	39·0 kg C
-----------	-----------	-----------

Przyjąwszy zawartość węgla w nafcie na 86% C uzyskujemy jako orientacyjne cyfry wyrażające odsetek zgazowanej nafty:

22% nafty	44% nafty	45% nafty
-----------	-----------	-----------

Z kolei można wyliczyć ilości kondensatu i mgły przypadających w poszczególnych doświadczeniach na 100 kg nafty.

I tak w doświadczeniu	Nr. 1	Nr. 2—4	Nr. 5
przypada kondensatu	1·9 kg	2·0 kg	3·1 kg
przypada mgły	36·0 kg	15·9 kg	7·8 kg

Celem zorientowania się co do ilości par wytworzonych w poszczególnych doświadczeniach potrzebną jest znajomość wagi jednego metra sześć.

par (w $15^{\circ} C$ i $1 at.$), co można ocenić w przybliżeniu przyjmując średni ciężar cząsteczkowy par n. p. dla cząsteczki C_8 równy 100. Wówczas waga jednego metra sześć. par wypada równa około 4 kg. Ilości par wytworzonych w poszczególnych doświadczeniach wynoszą:

w doświadczeniu	Nr. 1	Nr. 2—4	Nr. 5
	5·2 m ³	4·3 m ³	4·1 m ³
czyli około	21·0 kg par	17·2 kg	16·4 kg
Zestawiając te orientacyjne cyfry otrzymamy, że ze 100 kg nafty ulega zgazowaniu	22 %	44 %	45 %
przechodzi jako pary	21 %	17 %	16 %
przechodzi jako mgła	36 %	16 %	8 %
jako kondenzat	2 %	2 %	3 %
razem	81 %	79 %	72 %

Wynika stąd, że 20 do 30 % nafty przemienia się w tych warunkach na sadzę, częściowo wydzielającą się na wypełnieniu, a częściowo przechodzącą do chłodnicy i do gazów w postaci porwanego pyłu. Widocznym jest w tym wypadku wpływ temperatury rozkładu. W wyższych temperaturach powstaje cokolwiek mniej sadzy, co można tłumaczyć sobie tem, że część jej ulega przemianie na tlenek węgla i w tym stanie przechodzi do gazu.

Zestawienie powyższe obrazuje zarazem wpływ szybkości przepływu par na przebieg reakcji gazowania nafty. Okazuje się korzystniejszym powolny przepływ par przez sferę reakcyjną.

Bardzo niepożądanem zjawiskiem w powyższych doświadczeniach było występowanie mgły w gazach reakcji. Tworzenie się mgły pochodzi z dwóch powodów. Pierwszą przyczyną jest szybki przepływ gazów przez chłodnicę obok powierzchni pokrytych płynem kondenzatu. O ile szybkość ta przekracza pewne granice, następuje porywanie cząstek płynu przez gaz. Drugą przyczyną powstawania mgły jest zbyt szybkie ochładzanie gazowych produktów reakcji opuszczających kolumnę reakcyjną. Starano się przeciwdziałać temu przez izolowanie części rury odprowadzającej gazy reakcji do chłodnicy, jakoteż przez izolowanie górnej części wężownicy urządzenia chłodzącego. Środek ten tylko częściowo zmniejszył powstawanie mgły, gdyż wskutek wąskiego przekroju rury łączącej kolumnę z chłodnicą, gazy reakcji posiadały w tej rurze bardzo znaczne szybkości i ich ochładzanie się odbywało się bardzo gwałtownie, mimo izolacji.

Z doświadczeń, w których przepływ gazów był powolniejszy okazuje się, że zawartość mgły w gazach reakcji jest tem mniejsza, im mniejsza jest chyżość gazów uchodzących z aparatu. Tak więc i pod tym względem obniżenie szybkości przepływu par daje lepsze rezultaty.

Aby zdać sobie sprawę z wydatku węglowodorów aromatycznych, jako jednego z produktów tego rozkładu nafty, należy uwzględnić następujące czynniki. W przeprowadzonych próbach wydzielano te węglowodory przez

wymywanie gazu olejem pochłaniającym. W ten sposób usuwano tylko część par, jak tego dowodzą analizy gazów przed i po absorpcji. Powody niedokładnego wymywania leżą przedewszystkiem w znacznem rozcieńczeniu gazów reakcji gazami spalania, oraz w zastosowaniu oleju gazowego zamiast odpowiedniejszego do tego celu płynu, mianowicie oleju ciężkiego z mazi pogazowej. Ponieważ oba te czynniki, w razie stosownej modyfikacji urządzeń, zwłaszcza przy przeróbce na większą skalę, dadzą się uwzględnić, można prawie wszystkie pary zawarte w gazach reakcji pochłonać w płynie absorpcyjnym. Znając koncentrację par przed absorpcją i po niej możemy wyliczyć ilości oleju lekkiego dającego się wyprodukować w danych warunkach. Opisane doświadczenia wykazały następujący stosunek zawartości par w gazach przed i po przejściu urządzeń absorpcyjnych:

Dośw. Nr. 1	Dośw. Nr. 2—4	Dośw. Nr. 5
0'8:0'3	1'2:0'4	1'3:0'2

Ponieważ otrzymane ilości oleju lekkiego z tych doświadczeń wyrażają się następującymi liczbami (po uwzględnieniu całej ilości użytego oleju chłonnego):

1'165 <i>kg</i>	1'730 <i>kg</i>	0'445 <i>kg</i>
-----------------	-----------------	-----------------

zatem uwzględniając część par niepochłoniętych otrzymuje się jako maksymalny wydatek oleju lekkiego

1'864 <i>kg</i>	2'595 <i>kg</i>	0'526 <i>kg</i>
-----------------	-----------------	-----------------

co po przeliczeniu na wydajność ze 100 *kg* nafty wynosi:

36'4 <i>kg</i>	15'3 <i>kg</i>	13'7 <i>kg</i>
----------------	----------------	----------------

Uzyskane oleje lekkie są zupełnie nierówne co do swej wartości. Zwłaszcza olej z pierwszego doświadczenia odbiega od następnych. Skład oleju z dalszych doświadczeń okazuje się korzystniejszym tak, że produkty uzyskane przez rozdestylowanie i rafinację oleju przedstawiają zwłaszcza w ostatniem doświadczeniu produkt, nadający się do dalszej przeróbki przemysłowej, jako czysty węglowodór aromatyczny. Przeliczając rezultaty uzyskane w doświadczeniu Nr. 5, na całą ilość oleju lekkiego otrzymamy, jako wydajność poszczególnych czystych frakcyj aromatycznych ze 100 *kg* nafty:

4'1 *kg* benzolu

2'8 *kg* toluolu

2'1 *kg* ksylolu,

czyli razem

9'0 *kg* węglowodorów aromatycznych.

Przy tej sposobności należy zwrócić uwagę na kondenzat wydzielony w chłodnicy. Ilości tego produktu są stosunkowo nieznaczne (2—3 % na wagę nafty), co tłumaczy się trudnością kondenzowania się par rozcieńczonych dużemi ilościami gazów. Przy użyciu opału wyżej kalorycznego, niż zwykły gaz świetlny, można będzie uzyskiwać niewątpliwie większe ilości kondenzatu, wobec słabszego rozcieńczenia par. Wówczas kondenzat mógłby

zawierać także te lżejsze składniki, które w opisanych doświadczeniach przechodziły do urządzeń chłonnych.

Nakoniec pozostaje omówić własności gazowych produktów reakcji.

Najbardziej interesującą jest tu wartość kaloryczna gazu. Obliczono ją dla wolnego od par gazu z doświadczeń Nr. 2—4 i Nr. 5, a pozatem oznaczono bezpośrednio dla gazu z doświadczenia Nr. 5.

Wartość kaloryczna (górna) 1 m ³ (przy 15° C i 1 at. techn.) wynosi dla gazu:		
z doświadczeń	Nr. 2—4	Nr. 5
obliczona:	1552 kal	2213 kal
znaleziona:	—	2245 kal
Wartość kaloryczna dolna 1 m ³ gazu:		
z doświadczeń	Nr. 2—4	Nr. 5
obliczona:	1410 kal	2004 kal
znaleziona:	—	2036 kal

Uwzględniając ilości gazu uzyskanego w powyższych doświadczeniach wyliczamy, że w doświadczeniu Nr. 2—4 otrzymano w gazach 50 % kalorycznej wartości nafty, zaś w doświadczeniu Nr. 5 — 60 %.

Aby uzyskać obraz ilości wytworzonego gazu naftowego należy odjąć z sumy wytworzonych gazów reakcji objętość zajęta przez produkty spalania gazu świetlnego. Otrzymamy w ten sposób liczby następujące:

z doświadczenia	Nr. 1	Nr 2—4	Nr. 5
gazu naftowego	22·6 m ³	62·6 m ³	84·6 m ³

Wreszcie zasługuje na uwagę skład gazów reakcji po potrąceniu zawartości par węglowodorowych. Odnośne liczby przedstawiają się następująco:

CO ₂	12·7 %	11·1 %	10·1 %
C _n H _{2n}	0·7	3·0	4·8
H ₂	0·5	3·9	6·7
CO	1·7	0·8	0·2
CH ₄	1·1	0·6	14·9
C ₂ H ₆	0·9	1·7	0·4
N ₂	82·4	70·9	62·9

Celem porównania tych szeregów liczb należy uwzględnić ilości poszczególnych składników uzyskane z jednakowej ilości, np. z 100 kg nafty. Otrzymuje się wówczas następujące zestawienie:

CO ₂	81·9 m ³	39·5 m ³	31·8 m ³
C _n H _{2n}	4·5	10·7	15·2
H ₂	3·2	13·9	21·1
CO	11·0	2·8	0·6
CH ₄	7·1	30·6	46·9
C ₂ H ₆	5·8	6·1	1·3
N ₂	531·2	252·4	198·1
razem	644·7 m ³	356·0 m ³	315·0 m ³

W zestawieniu tem trzeba uwzględnić gazy pochodzące ze spalania gazu świetlnego, t. j. całą ilość azotu oraz dwutlenek węgla. Ilości CO_2 , które należałoby tu potrącić wynoszą:

90·6 m^3 40·9 m^3 32·5 m^3

Okazuje się jednak, że część dwutlenku węgla w gazach reakcji znikła, przereagowawszy z węglowodorami, natomiast występuje w gazach tlenek węgla, zawdzięczający swe powstanie zapewne zarówno kwasowi węglowemu jak i parze wodnej. Pozwala to wnosić, że reakcji rozpadu węglowodorów naftowych towarzyszy w tym procesie także proces utleniający, zwłaszcza w temperaturach wyższych, jak tego dowodzą wyższe zawartości CO w gazach reakcji z doświadczenia pierwszego.

Możliwość technicznego zastosowania.

Uzyskane wyniki mogą być podstawą do rozważań dla technicznego zastosowania opisanego sposobu rozkładu węglowodorów naftowych.

Wykazały one, że rozkład par nafty w strumieniu gorących, beztlenowych gazów spalania przebiega w kierunku wydzielenia węglowodorów szeregu aromatycznego (benzolu i t. d.), oraz wytworzenia palnego gazu, zanieczyszczonego głównie produktami spalania t. j. bezwodnikiem węglowym i azotem. Stwierdzono dalej, że rozkład ten jest kompletniejszy wówczas, gdy chyżość przepływu par przez sferę reakcji jest możliwie najmniejsza. Wówczas produkt gazowy jest mało rozcieńczony gazami spalania i przedstawia większą wartość kaloryczną. Obniżenie ilości gazów spalania potrzebnych do rozkładu jednostki produktu naftowego pociąga za sobą w konsekwencji szereg dalszych korzyści. W pierwszym rzędzie powoduje to łatwość kondensowania par w urządzeniach chłodzących i łatwość wymywania par węglowodorów aromatycznych z gazów reakcji mniejszymi ilościami oleju chłonnego, a następnie przyczynia się do obniżenia ilości mgły porwanej przez gazy.

Co do innych warunków reakcji, to opisanie doświadczenia stwierdzają, że dla uzyskania rozkładu nafty wystarcza temperatura około $700^{\circ} C$, jakkolwiek w cokolwiek wyższych temperaturach będzie możliwym zapewne lepsze wyzyskanie części węgla wydzielonego w postaci sadzy, a to przez przeprowadzenie go w tlenek węgla.

Korzyści użytej metody wynikają przede wszystkim z ekonomicznego wyzyskania opału potrzebnego do rozkładu produktów naftowych, a to dlatego, że ogrzewanie odbywa się przez bezpośrednie zetknięcie się gazów spalania z parami produktów rozkładanych. Wadę stanowi niska wartość kaloryczna produkowanego gazu. Tę niekorzystną stronę procesu można jednak usunąć w aparatach zbudowanych na większą skalę fabryczną, gdzie straty ciepła spowodowane przy przejściu gazów spalania przez wąskie stosunkowo rury będą znacznie zmniejszone wobec użycia szerszych przekrojów dla przepływu gazów.

Drugą niekorzystną stroną metody jest wydzielanie się sadzy na wypełnieniu kolumny reakcyjnej, co może w końcu wywołać bardzo znaczny wzrost oporu dla przepływu gazów. Przy pirogenicznym rozkładzie zwłaszcza dla produkcji benzoli niepodobna uniknąć¹⁾ wydzielania się węgla, szczególnie z niżej wrzących produktów naftowych²⁾. Nie jest wykluczonem, że bardzo duży wpływ ma tu materiał kontaktowy, na którym odbywa się reakcja³⁾, tak że tworzenie się sadzy dałoby się prawdopodobnie obniżyć przez użycie stosownego wypełnienia. Fakt wydzielania sadzy zmusza do okresowego jej wypalania powietrzem, co da się wykonać przy przerwaniu dopływu par rozkładanych węglowodorów. Takie postępowanie umożliwi wyzyskanie wydzielonego węgla do rozgrzania sfery reakcyjnej, a tem samem wpłynie dodatnio na zmniejszenie zapotrzebowania opału. Pozatem, sądząc z obserwacji podanych w literaturze użycie oleju gazowego w miejsce nafty powinno obniżyć ilość wytwarzanej sadzy.

Przeprowadzone doświadczenia dają pozatem wskazówki co do celowości poszczególnych urządzeń mających służyć do wykonywania omawianej metody.

W pierwszym rzędzie ważną jest konstrukcja palnika. Palnik należy umieścić w pozycji leżącej, aby uniknąć zbytniego ogrzewania się go podczas ruchu. Gaz i powietrze zasilające palnik powinny być zmieszane poza obrębem pieca, najlepiej zapomocą injektora, a mieszaninę obu gazów należy wprowadzać do komory ogniowej przez wąski, dający się regulować, otwór, w którym szybkość płynących gazów powinna znacznie przewyższać szybkość zapalania. Warstwa wypełnienia, na którym ma przebiegać spalanie powierzchniowe może być wówczas stosunkowo nieduża tak, by temperatura gazów opuszczających ją była możliwie wysoka. Tuż za tą warstwą powinny być dysze dla par produktów naftowych. Mieszanina gazów i par powinna następnie przechodzić z małą chyżością przez warstwę rozgrzanego wypełnienia. Wypełnienie powinno zatem przedstawiać jaknajwiększy przekrój w kierunku prostym do przepływu gazów. Można oceniać, że cząsteczka pary powinna przebywać w wypełnieniu co najmniej przez kilka sekund. Również odpływ gazów reakcji powinien być powolny, co da się uskutecznić przez prowadzenie ich do obszernej komory, gdzie odbywa się stopniowe ich ochładzanie. Dopiero stąd idą gazy do chłodziń i następnie do urządzeń chłonnych.

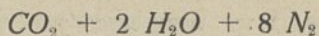
Aby dać obraz stosunków przewidywanych w podobnym urządzeniu, przytoczono poniżej wyliczenie instalacji do przeróbki 10,000 kg produktu naftowego na dobę. Jako materiał opałowy przyjęto gaz ziemny o 7820 kal

¹⁾ W. F. Ritman, C. B. Dutton, and E. W. Dean, loco cit. 53.

²⁾ K. Smoleński, Przem. Chem. 6. (1922) 281 i nast.

³⁾ Por. publikację F. R. Fischer. H. Schrader, U. Ehrhardt, „Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle“ 4. (1920) 373, 378.

wartości opałowej (na 1 m^3 przy $15^{\circ} C$ i 1 at). Produkt spalania tego gazu posiada skład



przyczem średni ciężar cząsteczkowy tej mieszaniny wynosi 27,6, a stała gazowa $R=30,7$. Stąd oblicza się wagę 1 m^3 produktów spalania przy $15^{\circ} C$ na 1,131 kg . Temperaturę spalania wylicza się około $1800^{\circ} C$, ze względu jednak na straty ciepła przyjmujemy ją równą $1400^{\circ} C$. Pary olejowe doprowadzane z temperaturą 250° mają z gazami spalania dać mieszaninę o temperaturze $800^{\circ} C$.

Na podstawie składu gazów spalania oblicza się ich ciepło właściwe na 1 kg tych gazów równe $C_p=0,259+0,000038 \cdot t$. Dla średniej temperatury w interwale 1400° do $800^{\circ} C$, t. j. dla $1100^{\circ} C$ wynosi ciepło właściwe gazów spalania 0,301. Ciepło właściwe par olejowych przyjmują równe 0,40, ich średni ciężar cząsteczkowy równy 200, a zatem stała gazowa R wyniesie około 4,2.

Zapotrzebowanie ciepła na godzinę dla przerobienia w tym czasie 417 kg oleju oblicza się stąd jako

$$Q = (800 - 250) \cdot 0,4 \cdot 417 = 91740 \text{ kal.}$$

Gazy spalania w ilości 1 kg mogą oddać

$$Q' = (1400 - 800) \cdot 0,3 = 180 \text{ kal.}$$

trzeba ich zatem wprowadzić na godzinę

$$\frac{Q}{Q'} = 510 \text{ kg} = 451 \text{ m}^3.$$

Ponieważ 1 m^3 gazu ziemnego daje 11 m^3 gazów spalania o wadze 12,4 kg przeto na godzinę należy spalić około 41 m^3 gazu.

Z wagi gazów spalania można obliczyć ich objętość w temperaturze $1400^{\circ} C$. Wyniesie ona 2620 $m^3/godz$. Przyjmując jako wskazaną szybkość dla gazów palących się w warstwie wypełnienia na 2 m/sek , wylicza się przekrój potrzebny do przepływu gazów

$$\frac{2620000000}{3600 \cdot 200} = 3639 \text{ cm}^2$$

średnica rury ogniowej wyniesie zatem 68 cm . Przy tych rozmiarach można przyjąć straty ciepła czterokrotnie mniejsze od strat jakie wykazuje użyta w doświadczeniu rura o średnicy 15 cm .

Na objętość powstałej mieszaniny gazowej złoży się:

Objętość gazów spalania

$$V_{800} = \frac{510 \cdot 30,7 \cdot (800 + 273)}{10000} = 1701,5 \text{ m}^3$$

i objętość par

$$V'_{800} = \frac{417 \cdot 4,2 \cdot (800 + 273)}{10000} = 187,9 \text{ m}^3$$

co wynosi razem około 1890 $m^3/godz$.

Przyjmując grubość warstwy wypełnienia w przestrzeni reakcyjnej na 50 cm, należy przyjąć jako odpowiednią chyżość gazów w tej przestrzeni około 5 cm na sekundę. Na tej podstawie ocenia się potrzebny przekrój dla przepływu gazów na 105000 cm^2 . Na uzyskanie takiego przekroju będzie najstosowniej rozmieścić wypełnienie między dwoma cylindrycznymi współosiowymi ścianami. Przy średnicy cylindra wewnętrznego 70 cm uzyska się żądany przekrój biorąc wysokość cylindra 240 cm. Średnica cylindra zewnętrznego będzie wynosić około 170 cm przy tej samej wysokości co wewnętrzny.

Gazy opuszczające warstwę kontaktową przechodzą do komory obejmującej zewnętrzny cylinder przytrzymujący wypełnienie, a stąd należy prowadzić je przy małej szybkości przez szeroką chłodnicę powietrzną. Ochłodzone tam do 300° C gazy wchodzą do chłodnicy olejowej mającej służyć za podgrzewacz oleju idącego do rozkładu, a następnie chłodzi się je w chłodnicy wodnej uzyskując płynny kondensat. Objętość ochłodzonych gazów można oceniać według wyników doświadczenia Nr. 5, w którym otrzymano po potrąceniu gazów spalania 84 m^3 gazu wytworzonego z 100 kg nafty. W obliczonym przykładzie ilość gazów z wprowadzonego oleju wyniesie około 350 m^3 na godzinę, zaś gazów spalania po skondenzowaniu pary wodnej około 370 m^3 . W ten sposób łączna objętość zimnych gazów opuszczających chłodnicę wyniesie 720 $m^3/godz.$ Na podstawie tej daty wylicza się przekrój aparatów absorpcyjnych przyjmując, że szybkość gazów powinna wynosić 2 $m^3/godz.$ na dm^2 przekroju wypełnienia¹⁾. Wynika stąd wielkość urządzenia absorpcyjnego, którego czynny przekrój powinien zatem wynosić 360 dm^2 . Wystarczy więc do tego celu komora, o bocznych ścianach wysokich 250 cm, a szerokiach 160 cm.

Należy zauważyć, że przez wprowadzenie do aparatury opisanych modyfikacji będzie można wykluczyć prawie całkowicie powstawanie mgły, co spowoduje wydzielanie się już w chłodnicy pewnej ilości benzoli. Wpływie to korzystnie na zmniejszenie objętości urządzeń absorpcyjnych.

Jako produkty wytwarzane w takim urządzeniu należy przyjąć około 900 kg węglowodorów aromatycznych i 17000 m^3 gazu na dobę. Wartość kaloryczna gazu da się ocenić na podstawie wyników doświadczenia Nr. 5 w którym podano 60 % wartości kalorycznej przerabianej ropy w wytworzonym gazie. Tu zatem należy przyjąć ilość kalorii w gazie 60000000 $kal.$ na dobę. Wynika stąd średnia wartość kaloryczna gazu około 3500 $kal.$ na m^3 .

Z powyższego przedstawienia wynika, że opisana metoda rozkładu węglowodorów naftowych może być stosowana z korzyścią do produkcji gazu olejowego średniej wartości. Gaz ten poza użyciem do celów opałowych mógłby, wobec znacznej zawartości azotu, znaleźć zastosowanie jako surowiec

¹⁾ I. Mościcki, „Metan“, 1. (1917), 91.

przy syntezie cyjanowodoru metodą I. Mościckiego, naturalnie po oczyszczeniu od dwutlenku węgla. Dalszym produktem są węglowodory aromatyczne płynne, mogące w wyjątkowej potrzebie stanowić główny cel zastosowania tej metody.

Profesorowi Dr. Ignacemu Mościckiemu składam w tem miejscu podziękowanie za cenne wskazówki i zainteresowanie, które okazywał w toku mej pracy.

Z PRACOWNI CHEM. INST. BADAWCZEGO WE LWOWIE.

INŻ. A. GAWLIŃSKA.

ANALIZY NAWOZOWYCH SOLI POTASOWYCH ZE STEBNIKA.

W ostatnich czasach Towarzystwo Eksploatacji soli potasowych przystąpiło do wydobywania soli potasowych w Stebniku. Według informacji udzielonych mi przez p. dyrektora Turkiewicza produkcja soli potasowych w Stebniku ma wynosić około 2000 wagonów.

Kałuskie sole potasowe pod względem ich składu chemicznego były badane w Stacji chemiczno-rolniczej w Dublanach przez p. Wincentego Kolskiego¹⁾. Z kilkuset analiz, które wykonano w Dublanach w latach od 1908 do 1910 wynika, że zawartość tlenu potasowego w t. zw. kainitach kałuskich waha się od 7—14%. Obok analiz uwzględniających wyłącznie zawartość tlenu potasowego podaje W. Kolski 50 analiz w których oznaczono jeszcze zawartość chlorków i siarczanów. W tych próbkach średnia zawartość tlenu potasowego wyniosła 10.02%, zawartość chloru 29.35%, zawartość SO_3 17.13%. Dalej analizował jeszcze W. Kolski 20 próbek na zawartość tlenu potasowego, SO_3 , chlorku, tlenu wapniowego i tlenu magnezowego, przyczem przeciętnie znalazł:

K_2O	SO_3	Cl	CaO	MgO
10.04	17.63	28.94	0.93	8.33

Obok tych niepełnych analiz podaje W. Kolski jeszcze 4 pełne analizy kainitów kałuskich które tutaj przytaczamy.

Kainity kałuskie:

	I	II	III	IV
K	8.56%	9.31%	10.08%	6.59%
Na	13.66 „	9.87 „	6.54 „	14.17 „
Mg	5.09 „	7.02 „	8.64 „	4.53 „
Ca	0.59 „	0.64 „	0.43 „	0.82 „

¹⁾ W. Kolski. Zur Kenntniss der Kaluzser-Kainite. Z. f. d. landwirt. Versuchswesen in Österreich. XVII (1914) str. 892—901.

	I	II	III	IV
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1.10 „	1.28 „	0.86 „	2.03 „
Mn_2O_4	0.25 „	0.65 „	0.10 „	0.26 „
SiO_2	ślady	ślady	0.02 „	0.04 „
SO_4	20.74 „	23.26 „	25.86 „	17.20 „
Cl	29.33 „	28.04 „	26.03 „	29.68 „
H_2O	14.01 „	13.37 „	16.29 „	13.30 „
pozostałość nie- rozpuszczona	6.65 „	6.49 „	4.96 „	11.49 „
	99.98%	99.93%	99.84%	100.11%

Widzimy, że skład chemiczny kałuskich soli potasowych został dość dokładnie zbadany przez Stację chemiczno-rolniczą i W. Kolskiego.

Natomiast skład chemiczny nawozów potasowych, wydobywanych obecnie w Stebniku jest zupełnie nieznan. To skłoniło nas do bliższego poznania składu nawozów potasowych, produkowanych w Stebniku.

Zostały zanalizowane 3 próbki. Jedna pobrana została z 50 g stebnickiej soli potasowej, przysłanej w zeszłym roku do Stacji chemiczno-rolniczej dla przeprowadzenia prób porównawczych z kainitami kałuskimi, drugą próbkę pobrano z takiego samego ładunku przysłanego w roku bieżącym, wreszcie trzecią próbkę otrzymaliśmy z Kałusza dzięki uprzejmości inż. Czerniańskiego, kierownika pracowni chemicznej w Kałuszu.

Otrzymane rezultaty podajemy poniżej.

Kainity stebnickie:

	I	II	III
K	8.81%	9.71%	8.28%
Na	17.26 „	13.90 „	11.80 „
Mg	2.95 „	4.52 „	3.86 „
Ca	0.89 „	1.14 „	1.88 „
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	3.95 „	1.21 „	1.54 „
P_2O_5	0.02 „	0.02 „	0.02 „
SO_4	21.74 „	24.95 „	21.20 „
Cl	26.84 „	26.55 „	26.46 „
H_2O	10.61 „	9.16 „	13.70 „
pozostałość nie- rozpuszczona	7.73 „	7.78 „	10.50 „
	100.85%	98.94%	99.24%

Z porównania tych 2 zestawień dotyczących kainitów kałuskich i stebnickich widzimy, że ich skład sumaryczny jest mniej więcej jednakowy.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

O rozdzielaniu zawiesin wodno-ropnych mówił *p. Dr. Inż. Tadeusz Kuczyński* dnia 21 listopada u. r. na zgromadzeniu, odbytem w państwowej Fabryce Olejów Mineralnych w Drohobyczu. — Przedmiotem wykładu był pierwszy z pięciu patentów zgłoszonych dotąd mimo trudnych warunków pracy przez pracownię naukową Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych, założoną przed rokiem z inicjatywy dyrektora dr. Jerzego Kozickiego. Rzeczony pierwszy patent jest aktualnym ze względu na postępujące zawodnienie zagłębia Boryslawsko-Tustanowickiego. Znane są dotąd różne metody rozdzielania emulsji solankowo-ropnych: 1) Podgrzewanie w otwartych kadzaniach z wysładzaniem lub bez; 2) Ogrzewanie w zamkniętych kotłach pod ciśnieniem sposobem przerywanym; 3) Metodą ciągłą „Chemicznego Instytutu Badawczego“ dawniej „Metanu“; 4) Wirowanie, które w Boryslawiu ma zamiar niebawem zastosować firma „Premier“; 5) Metody elektryczne licznie zastosowane w Anglii i w Ameryce, które u nas dopiero po elektryfikacji zagłębia i otwarciu tanich źródeł prądu będą na czasie; 6) T. zw. metody chemiczne polegające na dodawaniu kwasów, węglów żrących, kleju, skrobi, mydła szczególnie olejanu, lub sulfoolejanu sodowego; 7) Inne metody, np. Dittersdorff'a sączenie przez piasek i t. d. Prelegent opierając się na pracach Weimarn'a, Ostwald'a i i. z dziedziny chemii koloidów sądzi, że z chwilą kiedy wzajemna rozpuszczalność fazy zwartej i rozproszonej wrośnie dostatecznie, zawiesina traci swą trwałość, bo małe krople zanikają na korzyść większych. Tem tłumaczy się, że benzyna i nafta dają zawiesiny znacznie mniej trwałe, niż pochodzące z oleji smarowych, których wzajemna z wodą rozpuszczalność jest bardzo małą, jak wogóle ta właściwość maleje wraz ze wzrostem ciężaru właściwego (drobinowego) frakcyj. Natomiast zwiększa się wzajemna rozpuszczalność za dodaniem benzyny, benzolu, alkoholu lub eteru i skutkiem tego zawiesiny się rozdzielają. W roztworach słonych ropa znacznie mniej jest rozpuszczalną niż w słodkiej wodzie, dlatego też w praktyce wysładza się naturalne solankowe zawiesiny. Z tego rozumowania wynika wniosek, że dodanie do zawiesiny ciała zmieniającego wzajemną rozpuszczalność faz, musi oddziaływać na trwałość emulsji tak, że w razie wzrostu rozpuszczalności nastąpi rozdzielenie faz. Idąc dalej, prelegent na podstawie rozważań stosunków rozpuszczalności i reguły Ostromyśleńskiego wnosi, że takie pożądane ciała winny mieć rozpuszczalność niepełną w obu fazach lub przynajmniej w jednej, a dalej winny zawierać grupy $-OH$ lub $-NH_2$. Zbadanie licznych ciał szeregu alifatycznego i aromatycznego na działanie ich na trwałość zawiesin zachodzących naturalnie w zagłębiu Tustanowicko-Boryslawskim wykazało, że znacznie trwałość tych zawiesin zmniejszają fenole, a kalkulacja wykazała rentowność tego sposobu w czasie obecnym. Próby przeprowadzone w firmie „Karpaty“ wykazały, że zawiesiny odporne na metodę ogrzewania pod ciśnieniem, wymagają do rozdzielenia 0.1—0.3% technicznego kwasu karbolowego przy $ca\ 40^{\circ}C$, że natomiast w temperaturach ponad $100^{\circ}C$ wystarcza 0.01%. Czas potrzebny do rozdzielenia 10.000 kg wynosi 12 godzin, przy większych cysternach jest dłuższy. Po dodaniu karbolu trzeba bardzo silnie mieszać, dla równomiernego rozdzielenia kwasu. Korzyści tej metody są następujące: 1) oszczędność pary; 2) małe straty benzyny; 3) koszta na urządzenia, w porównaniu z innymi metodami odpadają prawie zupełnie; 4) koszta ogólne nie przenoszą 1—5% uzyskanej ropy. Z powodu braku kwasu karbolowego w kraju i nieopłacania się importu ze względów walutowych, P. F. O. Min. podjęła fabrykację tego wytworu. Na zakończenie prelegent podał następującą próbę wytłumaczenia, dlaczego inne ciała zmniejszające również wzajemną rozpuszczalność faz, nie działają tak energicznie. Przy

zawiesinach naturalnych odgrywają mianowicie ważną rolę jeszcze i t. zw. koloidy ochronne. Prace Sherrick'a a szczególnie Gurwicza wykazują, że emulgowanie powodują prócz gliny jeszcze i asfalty i pokrewne im ciała, gromadzące się na powierzchni kropelek zawiesiny; fenol ze względu na swą właściwość kwasową i zdolność szczególnie łatwego rozpuszczania asfaltów lub podobnych do nich ciał, działa szczególnie silnie na koloidy ochronne. Powyższe właściwości fenolu stały się przedmiotem dalszego patentu, mającego na celu oczyszczanie wytworów ropnych z asfaltów i ciał aromatycznych. W dyskusji p. H. Dobrowolski, kierownik pracowni kontrolnej P. F. O. Min. zwraca uwagę na koagulujące działanie jonów wodorowych fenolu; inż. Wacław Piotrowski z rafinerji Galicja przypuszcza, że fenol wpływa znacznie na napięcia powierzchniowe fazy zawieszoney, i podaje do wiadomości najnowsze postępy w dziedzinie rozdzielania zawiesin drogą wirowania i zapomocą prądu o wysokim napięciu; inż. Szaynok, dyrektor „Gazu Ziarnego“ mówi o unikaniu strat benzyny przy transportach i magazynowaniu przez wykonywanie odbenzynowania na kopalni, co przeprowadzono dotąd w jednym wypadku w Bitkowie i w jednym urządzeniu zaprojektowanem przez prelegenta. Dyr. Jerzy Kozicki stwierdza, że straty benzyny dochodzą w Krośnieńskim do 8%. Inż. M. Wieleżyński, generalny dyrektor Państw. Zakł. Naft. stwierdza, że na kopalni „Felicja-Renata“ firmy „Gazolina“ aparat ciągly „Metanu“ rozdziela emulsję zupełnie przy temperaturze *ca 87° C* i że najnowsze metody „Chemicznego Instytutu Badawczego“ pozwalają uniknąć strat benzyny.

L. S.

Międzynarodowy kongres dla spraw paliwa płynnego [Paryż 9—5/X 1922].

Prezydował kongresowi prof. Sabatier. Przybyli liczni fachowcy z Europy i Ameryki. Na posiedzeniu ogólnem mówił D. Berthelot o *Naukowych badaniach paliwa*. Dla Francji szczególnie ważną jest kwestja „narodowego paliwa“ płynnego (carburant national), które składa się z 10—20% alkoholu i 80—90% benzyny. Alkohol jednak rozpuszcza się w benzynie (i na odwrót) jedynie jeśli jest bezwodny; zaś alkohol absolutny jest obecnie zbyt drogi. Jednym sposobem usunięcia tej przeszkody byłoby wynalezienie ciała trzeciego, któreby wzajemną rozpuszczalność benzyny i wilgotnego alkoholu odpowiednio zwiększyło; i tak za dodaniem 4—6% krezoli, cykloheksanolu, alkoholu butylowego lub amyłowego mieszanina z 20% alkoholu 95%-ego i 80% benzyny staje się jednorodną. Mieszanina taka również nie jest w tym stopniu hygroskopową, żeby przez pochłanianie wody z powietrza miało nastąpić rozdzielanie się faz. Drugi sposób wiodący również do celu polega na znalezieniu taniej technicznej metody otrzymywania absolutnego alkoholu. Drogę tą obrali G. Mariller i van Ruyμβeke*) którzy przeprowadzili próby zabrania wody z alkoholu zapomocą płynów lub stężonych solanek. Najlepsze wyniki otrzymali oni z gliceryną, przepuszczając pary alkoholu przez kolumnę w której w przeciwwądzie sphywała gliceryna. Alkohol otrzymywali 98,5—99,0%-owy. Glicerynę zawierającą wodę i nieco alkoholu regenerowano przez ogrzewanie w próżni. Celem otrzymywania alkoholu o jeszcze wyższem stężeniu stosowali oni zamiast gliceryny roztwory chlorku wapnia lub cynku, albo węglanu lub octanu potasu w glicerynie. Sole te nie rozpuszczają się bezpośrednio w glicerynie, natomiast rozpuszczone w wodzie i w tym stanie zmieszane z gliceryną dawały po zabraniu wody w próżni przezroczyste roztwory z gliceryną, które po pochłonięciu wody z alkoholu dawały się również regenerować pod próżnią. Najlepszym okazał się 30% roztwór (bezwodnego) węglanu potasowego w glicerynie, zapomocą którego w opisanem postępowaniu można było otrzymać alkohol 99,9%. — Drugi wykład na posiedzeniu ogólnem wygłosił prof. A. Mailhe

*) Compt. rend. 175 (1922) 588.

na temat: *Tworzenie się ropy naftowej z olejów roślinnych i zwierzęcych*. Oleje tłuste w wyższych temperaturach i w obecności katalizatorów odczepiających wodór i wodę, eksper.: pary oleji przy 600—650° C przeprowadzane ponad mieszaniną tlenu glinowego i miedzi dawały gaz wysokocięplikowy o składzie: CO_2 , CO , H_2 , CH_4 i homologi tudzież olefiny. Pozatem otrzymywał autor żółtawy, kwaśny olej który poczynał destylować przy 40° C. Pozostałość destylacyjną (powyżej 220° C) można było przez ponowne przepuszczenie ponad Al_2O_3 i Cu rozbić znowu na niżej wrące ciała. Na koniec zobojętniono kwaśne składniki sodą a nienasycone uwodorniono nad niklem przy 180° C. Tą drogą oleje lniane, palmowy i t. d. dawały mieszaninę węglowodorów tłuszczowych nasyconych tudzież aromatycznych i ich produktów uwodornienia.

Ten sam uczonej na *sekcji naftowej* dał przegląd znanych metod *krakowania*. Metoda Burtona stosowana już z powodzeniem w przemyśle polega na destylowaniu pozostałości ropnych pod ciśnieniem 7—8 atm. i przy 500° C. Patent Sabatier'a i Mailheg'o opisuje metodę polegającą na destylacji wysokich frakcyj ropy w obecności katalizatorów (żelaza i miedzi), przyczem otrzymuje się gaz o bardzo wysokiej wartości kalorycznej (15000 kcal) i oleje przechodzące do 200° C. Nowa aparatura Seigle'a do tegoż celu przeznaczona w szczególności jest jeszcze nieznaną. — O metodzie Bergius'a mówił prof. Waterman zwracając podług własnych doświadczeń uwagę na wpływ temperatury na przebieg tego procesu, który polega na uwodornianiu w autoklawach. N. p. olej ciężki o c. w. 0'993 w leżącym autoklawie najlepiej przyłączał wodór przy 403—410°C; przy 388° proces był jeszcze nieznaczny, przy 420° następowało już silne krakowanie. To optimum temperatury jest dla każdego surowca inne. U Bergiusa w Manheimie jest w ruchu autoklaw na 2'5 m³ z mieszadłem i obrotnicą, który przerabia dziennie 15 t oleju.

W *sekcji węgla brunatnych i torfu* mówił Ch. Berthelot o piecu Salerniego skwarzącym węgiel brunatny i i. w temp. 600° C. Retorta o 1—2 m średnicy i 6 m długości przerabia 50—70 t dziennie, posiada mieszadło zapobiegające przegrzaniu a opala się ją od zewnątrz gazem. Skwarzenie jest równomierne a pramaż jest wartościowa. Piec ten podług autora pracuje taniej niż Thyssenowski z rusztem obrotowym. Skwarzalnie niskotemperaturowe bez poruszenia węgla, używane w Anglii, podług autora nie zasługują na polecenie. Na posiedzeniach tejsze sekcji mówili jeszcze Brunschweig: *Francuskie złoża węgla brunatnego*; Carteret: *O węglu brunatnym z departamentu Hérault*; Damour i Laffargue: *O badaniu węgla brunatnego a dalej o torfie jako paliwie przemysłowej*; Hellemans: *Torf jako paliwo*; Kavan: *Węgiel brunatny z Czech środkowych i jego zgazowanie*; Mariller: *Destylacja węgla brunatnego i otrzymywanie ubocznych produktów*; de Pritz-buer: *Węgle brunatne departamentów Hérault i Aude a dalej Serbski węgiel brunatny*; Reichemond: *O powstaniu torfisk we Francji*; Schwers: *Zużytkowanie torfisk*; Tonelle: *Kilka myśli o przemysłowym użytkowaniu torfu*.

W *sekcji smoły i benzolu* mówili: Baril: *Rozważania o usuwaniu benzolu*; Ch. Berthelot: *O wymywaniu benzolu olejem kreozotowym*, który rozpuszcza cztery razy więcej benzolu, niżeli używane dotąd oleje obojętne; A. Brochet: *O uwodornianiu fenolu na cykloheksanon wodorem pod ciśnieniem 10—15 atm. w temperaturze 100—150° C, gdzie jako katalizator służy nikiel zawieszony w ilości 5% w fenolu (aparatura zaopatrzona jest w mieszadło, reakcja przebiega prędko i gładko)*; Connerade: *Kwestja paliwa a skwarzenie w niskich temperaturach*; Demoulin: *Skwarzalictwo węgla w niskich temperaturach jako źródło płynnego paliwa*; Detrié: *Uwodornianie fenolu za pośrednictwem czerni platynowej*; Erhard: *Paliwo narodowe*; Gregory: *Zabranie benzolu na drodze suchej*; Maurice

Junien: *Oleje mazi jako pędziwo w motorach Diesla*; Lormand: *Uwodornianie naftalinu*; Mallet: *Produkcja benzolu*; Peiffer: *Paliwo płynne z mazi i benzoli*; Roman: *Zastosowanie destylatów smoły jako pędziwa do motorów*.

Przy zwiedzaniu Pechelbronn przez uczestników kongresu wygłosili wykłady Chambrier i Schlumberger. Przy takiejże okazji w zagłębiu Saary mówił Granière o *węglu tego zagłębia*. Jest to węgiel gazowniczy i płomienny dający 32—39% lotnych składników, lecz nie dający koksu lub koks pośledni. Metalurgia lotaryngska potrzebuje dobrego koksu, który tylko częściowo można otrzymać z zagłębia Ruhry. Zagłębie nie posiada węgla chudego (jałowego). Skwarzy się więc węgiel płomienny w niskich temperaturach na półkoks, ten jako „sztuczny węgiel chudy” miesza się z węglem gazowniczym i koksuje otrzymując niezły koks hutniczy. Pramaż otrzymywana przy pierwszej operacji wynosi 8% w czym ok. 40% fenoli. Niedogodnym jest jeszcze na razie obfite tworzenie się pyłu węglowego, który zanieczyszcza pramaż. Jest jednak nadzieja, że uda go się usunąć z wyskwarów jeszcze przed skropleniem się pramaży.

L. S.

Gaz z odcieków. [The Engineer 1921. 166 23/XII i V. D. I. 66. 285]. Basen o skośnym dnie i takiejże przegrodzie przyjmuje odcieki, które w procesie gnicia wywiązują gaz. Dopuszczane od czasu do czasu wentylami powietrze miesza się z gazem i zapobiega tworzeniu się cuchnących domieszek do gazu stykając się stale z powierzchnią odcieków i dopływając prócz tego z rur, które kończą się nieco nad dnem basenu. Przedmuchiwać zbyt silnie nie należy, ażeby nie przeszkadzać osadzaniu się zawieszin i temsamem procesowi gnicia. Odcieki odpływają z dołu między drugą przegrodą a ścianą basenu ku górze, stąd przez próg i lewary. Basen bowiem jest zamknięty szczelnie i gaz odpływa ssany pompą. Mała różnica ciśnienia w basenie wpływa dodatnio na proces. Urządzenie takie jest w ruchu w Paramatta w Australji a i w innych miastach tamtejszych, W Brisbane (13000 mieszkańców) jest od 1914 r. w ruchu maszyna gazowa o 17 K. M. obsługująca pompę stacji odciekowej, pędzona jedynie gazem uzyskiwanym tą drogą. Jest on bezbarwny i bezwonny, nie zawiera kurzu ani dymu i wykazuje 5340 kcal. na m^3 i skład przeciętnie następujący: 14% CO_2 ; 1.1% O_2 ; 60.0% CH_4 ; 8.0% H_2 ; 16.9% N_2 . Z odcieków (na mieszkańca 115 l dziennie czyli 0.085 m^3 gazu) przy 1000 mieszk. można otrzymać stale ca 9 K. M. W Birmingham jest takż instalacja połączona z rezerwoarem gazowym pędząca maszynę na 25 K. M. której gazy wydmuchowe przechodzą rurami przez basen położonemi i w ten sposób podgrzewają odcieki, co ułatwia proces fermentacyjny. Przewietrzania tutaj nie zastosowano toteż gaz ma 72.25% H_2 i 21.65% CO_2 a 6000 kcal/ m^3 . Obliczono że 1 t szlamiastych odcieków tamtejszych dać może 75 K. M. przez godzinę.

L. S.

Spostrzeżenie z ruchu fabrycznego przy wytwórcie kwasu siarkowego sposobem wieżowym. Dr. inż. Stanisław Micewicz [Chem. Ztg. 46. 847]. Autor zwraca uwagę na pewną słabą stronę w pracy sposobem wieżowym. Mianowicie od czasu do czasu, w sposób nieregularny i bez zastosowania jakichkolwiek zmian w ruchu wzrasta zużycie nitrozy 3—4 krotnie. Powód tego był dotąd nieznan. Autor pracując z instalacją o 7-miu wieżach, (2 Gloverowskich, 2 wytwarzających i 3 Gay-Lussac'owskich) stwierdzał również niejednokrotnie podniesienie się zużycia nitrozy z normalnego 1.0 — 1.2% wytworzonego H_2SO_4 na 2 lub 3 a nawet 4.4%. I tutaj autor zauważył, że w takich wypadkach kwas zraszający wieże Glovera wykazywał pewne zmętnienie, co przypisał nagromadzeniu się zawiesziny jakiegoś ciała. Analiza tego kwasu wykazała po odpędzeniu kwasu siarkowego obecność poważnej ilości ciał odtlających jod lub nadmanganian. Były to przeważnie arsenik, selen i związki żelazawe. Mimo odnawiania się kwasu przez świeżo wytworzony, nagro-

madzają się one w takiej ilości, że mogą odtleniać związki azotu, a powstałe niżej utlenione nie regenerują się już przez utlenianie się tlenem powietrza i giną bezpowrotnie dla ruchu. Potwierdza to i fakt obserwowany przez autora, że w wypadku pogorszenia się biegu procesu kwas wypływający z wież Glovera wykazuje zawsze pewne wywiązywanie się gazów (N , N_2O). Natomiast powstający po redukcji nitrozy kwas arsenowy w wieży Glovera z SO_2 odtlenia się znowu na arsenik i dalej atakuje nitrozę. Ujemne skutki tego zjawiska udało się autorowi usunąć przez zraszanie wież Glovera kwasem świeżym lub pozbawionym zawiesiny przez odstanie.

L. S.

Z RUCHU WYDAWNICZEGO.

Dr. Józef Browiński. Ćwiczenia w chemii fizjologicznej i w analizie miareczkowej, do użytku lekarzy i słuchaczy medycyny i weterynarii. *Książnica Polska T-wa Nauczycieli Szkół Wyższych Lwów-Warszawa 1923. Wydanie drugie rozszerzone.* — Podręcznik zwięzły, wykazujący wszędzie wielkie doświadczenie autora jako kierownika ćwiczeń podający precyzyjne przepisy wielkiej, jak na objętość książeczki, liczby prób z dziedziny chemii fizjologicznej, i to tak jakościowych jak i ilościowych. Układ przejrzysty, a szczególnie miara, z którą autor dokonał doboru z pośród ogromnego dziś materiału i potrafił uniknąć rozwlekłości w opisie, nie czyniąc ujmy jasności wykładu, usprawiedliwiają w pełni przyjęcie jakiego pierwsze wydanie tej książeczki doznało. Szczególnie podkreślić należy, że metody uczonych polskich nie zostały pominięte i są związane z ich nazwiskami.

ls.

Jan Harabaszewski. Ćwiczenia laboratoryjne z chemii dla gimnazjum wyższego. *E. Wende i Ska, Warszawa. Fiszer i Majewski, Poznań. Ludwik Fiszer, Łódź — bez roku wydania.* — Rzecz pomyślana dobrze. Autor chciał dać dobór obfity ćwiczeń w jaknajszerszych dziedzinach chemii. Książka będzie dobrym doradcą dla nauczyciela przy doborze ćwiczeń. Uczniowi lepiej jej nie dawać do ręki, gdyż wielka obfitość materiału w połączeniu z formą wprost receptową przepisów podanych może ucznia przyzwyczaić do pobieżnego traktowania przedmiotu.

ls.

Inż. Tadeusz Kiszakiewicz. Przemysł złotniczy, podręcznik dla złotników, jubilerów i bronzowników. *Edmund Marjan Beer. Lwów, 1922.* — Podaje: próbowanie, topienie, wydzielanie i odzyskiwanie etc. Pt. Au. Ag.; analiza w kupeli, obliczanie stopów, lutowanie, ślifowanie, polerowanie, farbowanie złota, pozłacanie, posrebrzanie i t. p. drogie kamienie; tablice zmiany stopów, tablice monet, ustawy polskie złotnicze, cechy probiercze.

L. S.

ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, HANDLOWYCH I ORGANIZACYJNYCH*).

* Program I-go Zjazdu Chemików Polskich przedstawia się następująco: Środa dn. 4 kwietnia: W godz. przedpołudniowych uroczyste otwarcie Zjazdu wobec przedstawicieli Rządu, Sejmu i Senatu. Zagajenie prezesów Tow. Chem. i Fizyczn. o celach

*) Komunikaty oznaczone gwiazdką, zaczerpnięte są z materiałów Zawodowego Związku Wielkiego Przemysłu Chemicznego P. P. w Warszawie ul. Daniłowiczowska 8.

Zjazdu. Dwa przemówienia na tematy ogólne z zakresu fizyki i chemji. Po przerwie podział Zjazdu na dwie części: Ukonstytuowanie się Zjazdów Chemicznego i Fizycznego. Popołudniu prace w sekcjach. Czwartek dn. 5 kwietnia: W godz. przedpołudniowych: posiedzenie ogólne chemiczne z porządkiem dnia: a) sprawy organizacyjne, b) sprawy wydawnicze, c) reprezentacja na Międzynarodowym Kongresie, d) wykład. Popołudniu: prace w sekcjach. Piątek dn. 6 kwietnia: Rano: prace w sekcjach. Popołudniu: ogólne zebranie wraz z Tow. Fizycznym. Zamknięcie Zjazdów. Wieczorem przyjęcie w Stowarzyszeniu Techników.

* Dnia 14 lutego odbyło się w Min. Przem. i Handlu posiedzenie Komitetu Celnego z następującym porządkiem obrad: a) Przyjęcie protokołu zebrania Komitetu Celnego z 16/XI—22 r. b) Zreferowanie nowych rozporządzeń celnych. c) Dyskusja nad zasadami obrotu uszlachetniającego. d) Mnożniki celne, przyczem komitet wypowiedział się za podwyższeniem mnożników: normalnego z 3.000 na 5.000, ogólnego z 2.000 na 3.500. e) Mnożniki ulgowe, przyczem komitet wypowiedział się za trzykrotnem podniesieniem mnożników ulgowych, a więc: mnożnika 10 do 30, mnożnika 50 do 150, mnożnika 150 do 450. Wniosek rządowy zmierzał do dziesięciokrotnego podniesienia mnożników ogólnych. f) Zmiany w stosowaniu mnożników celnych: 1) Zniesienie ulgi celnej na azotan amonu odłożono, wobec podniesienia mnożnika ulgowego. 2) Wprowadzono ulgę celną (mnożnik 50) dla butli stalowych. Jak wiadomo Komitet Celný ma charakter doradczy, więc postanowienia jego mogą być zmienione przez Ministrów Skarbu oraz Przemysłu i Handlu.

* Włoska firma „Perito Vincenzo Belardi“, Milano, Piazza Duomo N. 21, pragnie nawiązać stosunki z fabrykami chemicznymi w Polsce, dla ewentualnego importu produktów chemicznych do Włoch.

* W dn. 3 lutego odbyło się posiedzenie Państwowej Rady Chemicznej które wypełniły następujące kwestje: a) Sprawa stosunków międzynarodowych w dziedzinie chemji. b) Sprawa patentowa, c) Kredyt dla przemysłu chemicznego, zwłaszcza na zakup surowców.

* Rada Centralnego Związku, Polskiego Przem. Gór. Handl. i Finansów* odbyła w dniu 15 stycznia posiedzenie na którem załatwiono następujące kwestje: a) Sprawy celne. b) Sprawozdanie z obrad zespołu b. ministrów skarbu, pod przewodnictwem p. prezydenta Wojciechowskiego. c) Traktat handlowy polsko-belgijski. d) Projekt nowej ustawy o państwowym podatku przemysłowym. e) Działalność komisji do badania zmian kosztów utrzymania. f) Projekt zorganizowania wystawy prób i wzorów w Petersburgu.

* Zarząd Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego Państwa Polskiego na posiedzeniu w dn. 22 stycznia, przyjął w poczet członków Związku: Związek Zawodowy „Przemysł superfosfatowy“, Warszawa, Smolna 36.

* W związku z wystawą ruchomą w Rumunji, konsulaty polskie wskazują na następujące towary, które już częściowo znalazły zbyt w Rumunji, a które mogą interesować przemysł chemiczny: Wyroby sanitarne, farby ziemne anilinowe, atra-

menty i tusze, preparaty farmaceutyczne, chemikalja i środki do czyszczenia metali. Natomiast dowóz mydeł toaletowych i perfumerji jest przeważnie zakazany.

* Towarzystwo „Targi Wschodnie“ donosi, że pewna nader poważna firma belgijska, której zależy na nawiązaniu stosunków handlowych z przemysłowcami polskimi donosi, że dysponując własnym standem na Targu w Brukseli, który odbędzie się w kwietniu br. stawia go bezinteresownie do dyspozycji firm polskich, któreby chciały wziąć udział w powyższym Targu. Wzory musiałyby jednak być przesłane na koszt odnośnej firmy. Ta sama firma poszukuje również produktów farmaceutycznych. Oferty należy kierować pod adresem „Targów Wschodnich“, Lwów, ul. Senatorska l. 6.

* Polskie Biuro Handlowe w Konstantynopolu, prosi o nadsyłanie wzorów, próbek, katalogów i cenników firm pragnących nawiązać stosunki handlowe ze Wschodem. Wysyłki te należy adresować: Section Consulaire de la Delegation Polonaise, rue Roum Kabristan Nr. 40 Taxim Constantinople.

* W 1923 r. odbędą się w Królewcu następujące wystawy: 1) od 18 do 23 lutego szósty wschodnio-niemiecki jarmark i wystawa próbek towarów, mających zbyć w Prusach Wschodnich, krajach bałtyckich, Rosji i Polsce. 2) od 18 do 22 marca pierwsze wschodnio-europejskie targi drzewne wraz z wystawą maszyn, potrzebnych do obróbki i transportu drzewa, oraz z konferencją w sprawach drzewnych. 3) w czerwcu wielka wystawa rolnicza, która ma dać pogląd na stan produkcji rolniczej w Niemczech. Podczas wystawy rolniczej urządzony będzie jarmark na maszyny rolnicze. 4) od 12 do 17 sierpnia siódmy wschodnio-europejski jarmark z programem jarmarku wiosennego.

* Pomiedzy 5 a 17 marca r. b. odbędą się doroczne Targi wiosenne w Lyonie. Cały szereg powodów ekonomicznych przemawia za tem, aby najglówniejsze gałęzie naszej wytwórczości były w Lyonie reprezentowane. Ewentualne zgłoszenia należy kierować do Izby Handlowej polsko-francuskiej (Warszawa, Szkolna 10), która deleguje do Lyonu swego dyrektora, mającego zająć się na miejscu całą wystawą. Standy 3,5 m. na 4,5 m. kosztować będą po 1.500 fr.

* Pomiedzy 22 lipca i 5 sierpnia r. b. odbędzie się w Rydze III-a Międzynarodowa Wystawa Rolniczo-Przemysłowa. Przedstawicielstwo polskiego pawilonu na tej wystawie objęły firmy: Bałtycko-Polska Spółka Handlowa „Balticpol“ w Warszawie, Wspólna 26 i Bałtycko-Polska Spółka Handlowa „Balticpol“, Aleksander Szmehling i Sp. w Rydze, Tomstrasse 7.

* Tegoroczne Targi Kijowskie odbędą się w czasie od 15 lutego do 1 kwietnia a charkowskie od 1 lutego do 15 marca. Według wiadomości Poselstwa Polskiego w Charkowie w targach tych przyjmą udział liczne trusty, kooperatywy oraz wszelkiego rodzaju firmy i instytucje zarówno rządowe, jak i prywatne, mogące być poważnymi odbiorcami zagranicznych towarów. W sprawach dotyczących się powyższych jarmarków należy się zwracać do p. Blicha, przedstawiciela handlowego przy Poselstwie ukraińskim w Warszawie, Jasna 26 (hotel Wiktorja).

* Nr. 4 „Orędownika Rady Portu w Gdańsku“, zawiera nową taryfę opłat portowych, obowiązującą od dn. 4 b. m.

* W Min. Przemysłu i Handlu w dn. 29 stycznia u. r. odbyła się narada w sprawie traktatu handlowego z Hiszpanją, w dn. 30 stycznia w sprawie traktatu handlowego z Turcją.

* W wyniku starań podjętych przez Centralny Związek Polskiego Przemysłu Górno., Handlu i Finansów w sprawie rewizji dotychczasowych zasad przewalutowania kapitałów zakładowych spółek, Min. Przemysłu i Handlu w porozumieniu z Min. Skarbu, ustaliło nowe normy przeszacowania wartości, które podane zostały Centralnemu Związkowi w liście Min. Przemysłu i Handlu z dn. 10 stycznia 1923 r. N. Sp. 0.4513. Odpowiedni ustęp tego listu brzmi: „Udzielać się będzie nadal zezwoleń na podwyższenie kapitału drogą przeszacowania tych wartości podług norm następujących: 1) bezkomisyjnego oceniania dla obiektów majątkowych (nieruchomości i maszyny) sp. akc. nabytych przed 31/XII 1916 r. w stosunku 1 rb. = 400 mk. 2) we wszystkich innych wypadkach, więc tak: przy przeszacowaniu obiektów majątkowych nabytych po wymienionej dacie, jak przy przeszacowaniu w stosunku wyższym winno być przeprowadzone szczegółowe zbadanie i oszacowanie majątku spółki przez delegowaną w tym celu komisję szacunkową, z zastrzeżeniem jednak, nieprzekroczenia stosunku 1 rb. = 4000 mk; z kwoty osiągniętej z przeszacowania tak w pierwszym jak i w drugim wypadku najwyżej tylko 2/3 może być wliczone do kapitału zakładowego, reszta zaś musi być użyta na stworzenie specjalnej rezerwy, służącej na pokrycie ew. strat, wynikłych z wahań kursu waluty. Przy przeszacowaniu wartości majątkowych spółek akcyjnych, mających nieuregulowane zobowiązania w walucie zagranicznej, należy conajmniej taką część majątku, jaka odpowiada wysokości tych zobowiązań, pozostawić nieprzeszacowaną.

* Byłoby pożądanem, aby w Polsce powstała fabryka węglańsu baru, o który często zapytuje zagranica. Posiadamy w kieleckim w postaci szpatu ciężkiego surowiec dla wyrobu związków barowych.

CZŁONKOWIE STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“.

(Ciąg dalszy)

W roku 1923 zgłosili przystąpienie na członków wspierających:

77. Martynowicz Edmund, notariusz Łuck.
78. Ciecierski Bronisław, Korzec.
79. Morgulec Stanisław, Bitków.
80. Dominikiewicz M. St., Warszawa.
81. Brun Stanisław Gustaw, Warszawa.
82. Inż. Plecher Franciszek, Warszawa.

Na fundusz budowy gmachów „Chemicznego Instytutu Badawczego“
zdeklarowali:

Obirek J., Lwów, 10.000 Mp.
Grabowski A., Strzyżów, 230.000 Mp.
Kühn A., Warszawa, 50.000 Mp.
Inż. Rauszer Z., Warszawa, 5.000 Mp.
Miklaszewski B., 10.000 Mp.
Dr. Roman May, Fabryka Chemiczna Poznań, 300.000 Mp.
Inż. Koss Adam, Warszawa, 50.000 Mp.
Wasilewski S., Pittsburgh, 1 dolara
Biliński W., Pittsburgh, 1 dolara
datek bezimienny z Pittsburgha, 1 dolara
Selużycki F., Pittsburgh, 1 dolara
Muszyński M., Webster, 1 dolara
Waldeński S. F., Buffalo, N. Y., 4 dolary



JÓZEF FRÜHLING

inżynier chemik, docent politechniki lwowskiej, ur. w Stanisławowie w Małopolsce zmarł dnia 2 lutego 1923 r. we Lwowie w 62 roku życia.

Jako wychowanek politechniki lwowskiej uzyskuje tytuł inżyniera chemii w r. 1883. Pracuje później u prof. Freunda w charakterze asystenta. W rok potem wyjeżdża do Miluzy, pracując pod kierunkiem słynnego dr. Noetlinga. Próbę w przemyśle farbiarskim rozpoczyna w Moskwie w fabryce Zündel, poczem przenosi się do Iwanowo-Wozniesińska (środkowa Rosja) pozostając tamże do roku 1905 jako dyrektor fabryki. Gromadzi tam koło siebie szereg dzielnych chemików polskich jak Dziewońskiego, Kopecia, Płużańskiego i innych. W r. 1905 powraca do kraju, obejmując stanowisko dyrektora Krajowego Związku Przemysłowego we Lwowie i organizując specjalnie przemysł garbarski. W tym też czasie jako docent wyklada farbiarstwo w Politechnice tutejszej.

Z działalności jego naukowej należy podnieść, że już jako asystent wydatnie pomaga prof. Freundowi w jego klasycznej syntezie trójmetylenu. W tym czasie publikuje pracę o kwasie γ -oxymasłowym. Z czasu pobytu w Moskwie pochodzi praca wspólna z Noetlingiem o sulfokwasach p-xylochinoliny. Już w czasach wojny pracuje dalej naukowo wspólnie z prof. Niementowskim nad syntezą dwuoxo- α -antrapirydynchinonów. Praca nieopublikowana znajduje się na wykończeniu.

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“ (dawniej „Metan“) Lwów.
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Z Drukarni Zakładu Narodowego Imienia Ossolińskich we Lwowie
pod zarządkiem Józefa Ziemińskiego.