

Sign. 300p e.

Rok V.

Zeszyt 23.

Zeszyt jubileuszowy wydany z okazji 25-lecia pracy prof. Dr. STANISŁAWA PILATA.

PRZEMYSŁ NAFTOWY



P. 2453

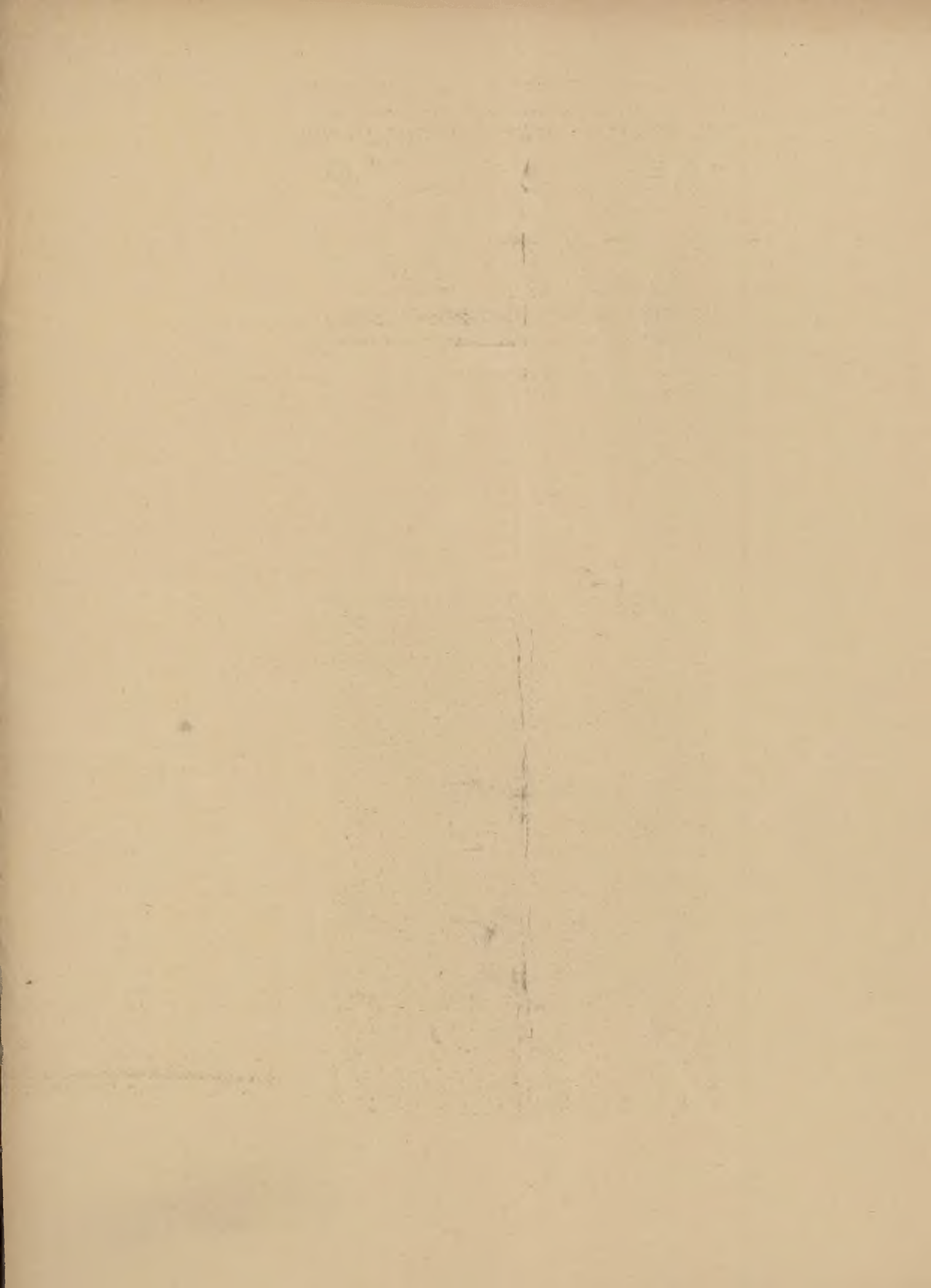
| 30

DWUTYGODNIK

WYDAWANY NAKŁADEM

KRAJOWEGO TOWARZYSTWA NAFTOWEGO





DWUTYGODNIK

wydawany nakładem
KRAJOWEGO TOWARZY-
STWA NAFTOWEGO
w Lwowie.Wychodzi 10-go i 25-go
każdego miesiąca.Redakcja i Administracja
Lwów, ul. Akademicka 1. 17.**PRZEMYSŁ
NAFTOWY**KOMITET REDAKCYJNY:
Dr. Stefan BARTOSZEWICZ,
Prof. Inż. Zygmunt BIELSKI,
Konrad KOWALEWSKI,
Inż. Wacław J. PIOTROWSKI,
Lr. Stanisław SCHAETZEL,
Inż. Stefan SULIMIRSKI,
Dr. Stanisław UNGER,
Dr. Ignacy WYGARD,
Czesław ZAŁUSKI.Redaktor odpowiedzialny:
Inż. Stefan SULIMIRSKI.**Zeszyt jubileuszowy wydany z okazji 25-lecia pracy prof. Dr. Stanisława PILATA.**

Od Redakcji.

Nazwisko prof. Dr. Stanisława Pilata jest dobrze znane zarówno w polskim przemyśle naftowym, jak w szerokich sferach wszechświatowego przemysłu naftowego. Działalność jego stoi żywo przed naszymi oczyma i zaznacza się w wybitny sposób w rozwoju przemysłu rafineryjnego.

Dwadzieścia pięć lat pracy prof. Pilata jest równocześnie 25-letnim jubileuszem pracy w przemyśle rafineryjnym, opartej na podstawach naukowych. Wiemy wszyscy, że długie lata przemysł ten kroczył zdala od prawdziwej wiedzy technicznej. Jeżeli w początkach rozwoju przemysłu przetwórczo-ropnego spotykamy pionierów tego przemysłu jak śp. inż. Walery Dydejczyk i inż. Józef Metzis, to jednak dopiero prof. Pilat, dzięki wrodzonym zdolnościom i warunkom pracy przez niego stworzonym, dał możliwość powstania polskiej szkoły naftowej.

Prof. Pilat umiał stać na czele najważniejszych placówek przemysłu naftowego i rozwinąć je według najnowszych zdobyczy technicznych, tworząc około siebie atmosferę naukową (rzadko spotykana cecha łączenia umiejętności techni-

ka i uczonego), której owocem jest wykształcenie szeregu chemików i inżynierów, i zachęcenie ich do pracy naukowej nad przeróbką ropy polskich. Ta działalność stanowić będzie niezapomnianą nigdy Jego zasługę.

Przy wybitnych zdolnościach technicznych, spotykamy wrodzone u prof. Pilata zamiłowanie do badań naukowych. Zdobymy gruntowną wiedzę w laboratorjach Stavenhagena, Liebermana w Charlottenburgu, Hantscha w Lipsku i Würzburgu, pracuje prof. Pilat w krajowej stacji doświadczalnej dla przemysłu naftowego u prof. Zalozieckiego we Lwowie. Tutaj wspólnie z Drem Joachimem Hausmannem wykonuje nagrodzoną na konkursie pracę nad oksydacją węglowodorów naftowych. Praca ta należy do klasycznych w tej dziedzinie.

Zapoznawszy się z techniką przeróbki ropy w rafinerji Fanto w Pardubicach, będąc następnie kierownikiem ruchu

w rafinerji Stawiarskiego w Krośnie, a potem w rafinerji Vega w Rumunji, powołany zostaje prof. Pilat w r. 1909 na stanowisko dyrektora budującej się podówczas Odbenzyniarni Państwowej (dzisiaj-



szego „Polminu“) w Drohobyczu. Rozwija tutaj ożywioną działalność, tak na polu technicznej produkcji rop polskich, jak też na polu naukowym, opracowując szereg tematów w dziedzinie chemii naftowej.

Badania nad składem rop polskich, fizycznymi własnościami produktów naftowych, klasyczne prace nad kwasami naftowymi i sulfokwasami, rozkład węglowodorów w wyższych temperaturach, oksydacja węglowodorów naftowych, to wszystko dziedziny prac prof. Pilata. Prace te wykonano częściowo w bardzo ciężkich warunkach okresu wojennego i w pierwszych latach budującej się Rzeczypospolitej, co samo świadczy już o głębokim zaangażowaniu do prac badawczych.

W r. 1919 staje prof. Pilat na czele Urzędu Naftowego przy Komisji likwidacyjnej w Krakowie, a następnie rozpoczyna ożywioną działalność przy organizacji polskiego przemysłu naftowego, jako dyrektor koncernu naftowego „Dąbrowa.“

Prace prof. Pilata jako technika i badacza spowodowały, że w r. 1924 senat Politechniki we Lwowie ofiarowuje Mu, stworzoną dla Niego katedrę

technologii nafty i odpowiednio wyposażone laboratorium. Przy działalności profesorskiej, znajduje prof. Pilat jeszcze czas na prowadzenie Państwowej Fabryki Olejów mineralnych, jako jej generalny dyrektor.

Ta żywa działalność nie wpłynęła hamująco na tok pracy badawczej i pedagogicznej. Co rok nowe zastępy chemików naftowych, uczniów prof. Pilata, zasilają przemysł naftowy, wnosząc ożywcze myśli w grono starszych kolegów.

Gruntowna znajomość języków obcych, szeroko rozgałęzione stosunki wśród zagranicznych sfer technicznych, naukowych i przemysłowych, wreszcie sympatja i powaga, jakimi się tam cieszy, pozwalają prof. Pilatowi na godne reprezentowanie polskiego naftarstwa na terenie międzynarodowym.

Rok bieżący zastaje prof. Pilata w pełni twórczości naukowej. Dla uczczenia ćwierci wieku Jego pracy, uczniowie i przyjaciele, ofiarowują Mu niniejszy zeszyt prac swoich, życząc równocześnie, aby długie jeszcze lata danem Mu było pracować z równem, jak dotąd powodzeniem dla dobra nauki polskiej i przemysłu naftowego.

Lwów, w grudniu 1930 r.

Przyczynek do historii przemysłu naft. w Polsce. Przemysł rafineryjny w okręgu Drohobycz-Borysław.

Początki dystalacji ropy naftowej.

I STNIENIE ropy w Polsce, a w szczególności na Podkarpaciu znane jest od kilku stuleci. Pierwszą obszerniejszą wzmiankę o borysławskim zagłębiu naftowym podaje w r. 1617 Erazm Syxt w dziele p. t. „O cieplicach we Śkle“. Ciekawa ta wzmianka jest prawie nieznaną, podaję ją przeto wiernie z oryginałem:

„Cieplice rozmaite mają w sobie przymieszanie, jedne albowiem mają w sobie siarkę albo hałun, drugie klej albo ropę, jako ją nazywają ci, którzy za Drohobyczą kopają tę ropę, podobną coś „petroleo“ przewożnemu i takoweż choroby jest pożyteczna“¹⁾.

Dopiero w r. 1815 Stanisław Staszyc w swym dziele „O ziemiorództwie Karpatów i innych gór i równin polskich“ dał wyczerpującą na owe czasy monografię o występowaniu ropy na Podkarpaciu.

Z aktów dawnych miasta Drohobycza wiemy, że posiadało ono w 16. wieku przywilej oświetlania olejem skalnym. Ludność miejscowa zbierała napotkane w okolicy wysięki ropne i używała ich jako smar do wozów lub lekarstwo, tak dla ludzi, jak i dla bydła.

Przeróbkę ropy na skalę techniczną rozpoczęła dopiero w czasie między r. 1810 a 1817 kontrolor salin Józef Hecker i Jan Aulis w Modryczu koło Truskawca. Założyli oni gwarectwo dla kopalń ropy i dystalacji. Otrzymanym dystalatem oświetlano koszary wojskowe w Samborze. O dalszych losach tej pierwszej w zagłębiu borysławskim, a także i ziemiach Polski, dystalacji ropy, nie wiadomo, tak, że **właściwa data narodzin przemysłu rafineryjnego związana jest ściśle z imieniem i pracami Ignacego Łukasiewicza i przypada na koniec lat 50-siątych zeszłego wieku.**

W roku 1852 lub 1853 przywiozł Abraham Schreiner mieszkaniec Borysławia do Ignacego Łukasiewicza, prowizora apteki Mikolascha we Lwowie nieco ropy borysławskiej pytając „czyby z takowej wódka pędzić się nie dała“. Po udanych doświadczeniach, przedystylował Łukasiewicz większe ilości ropy najpierw we Lwowie, a po

przeniesieniu się do Jasła, przystąpił do przeróbki fabrycznej ropy w dystalarni, założonej we wsi Ułaszowice koło Jasła. Abraham Schreiner na swoją rękę zaczął dystylować ropę w Drohobyczu.

Z końcem lat 80-tych zeszłego stulecia zetknąłem się z Abrahamem Schreinerem. Z rozmów, jakie z nim prowadziłem widocznym było, że miał on pewne wiadomości o dystalacji wódki i że w podobny sposób próbował dystylować ropę. Ponieważ brak mu było jakichkolwiek wiadomości technicznych, przeto dystalacja ropy nie udawała mu się, i nie przyniosła mu spodziewanych korzyści materialnych. Wreszcie pożar kociołka dystalacyjnego spowodował, że porzucił to zajęcie.

W latach 1890—1900 Schreiner utrzymywał małą karcznię na peryferjach Drohobycza.

Powodzenie Łukasiewicza, zarówno jak i próby Schreiner'a, nie pozostały bez wpływu i na zagłębie borysławskie.

Na początku lat 60-tych powstał w Drohobyczu cały szereg nadzwyczaj prymitywnie urządzonych małych dystalarni. Dopiero około r. 1863 mieszkańcy Drohobycza H. Altman i Józef Gottlieb założyli większe przedsiębiorstwo. Ponieważ dystalarni tej pod względem komercyjnym nie umieli poprowadzić, przeto w krótkim czasie zmieniła właścicieli i przeszła na własność Mojżesza i Lejzora Gartenbergów. W 20 lat później zapoznałem się bliżej z tą dystalarnią, którą w odróżnieniu od małych nazywano „Wielką Fabryką“. W międzyczasie dystalarnia ta przeszła na przeróbkę wosku ziemnego z Borysławia.

Urządzenia dystalacyjne „Wielkiej Fabryki“ stały na bardzo niskim poziomie. Nieco wyżej pod względem technicznym stała w tej fabryce przeróbka wosku ziemnego.

Przeróbka wosku ziemnego.

W miarę zwiększenia się produkcji wosku ziemnego w Borysławiu, zarówno większe jak i mniejsze dystalarnie drohobyckie zajmować się zaczęły jego przeróbką. W owe czasy przeróbka wosku ziemnego polegała na dystalacji, na tej samej aparaturze, na której dystylowano ropę. Dystalacja wosku ziemnego była równoznaczną z jego krakowaniem. Jako pierwszy produkt przeróbki otrzymywano jasną, przeźroczystą naftę o barwie

¹⁾ Kresy Wschodnie Rzeczypospolitej, Seweryn Przybylski.

wody. Nafty tej nie rafinowano, a używano wprost do palenia w lampach. Główną jej wadą była wysoka zawartość parafiny, utrudniająca w dużym stopniu używanie jej w zimie. Z powodu jednak dobrej siły świetlnej i bardzo pięknej barwy, nafta ta była bardzo poszukiwana, a z końcem lat 60-tych i początku 70-tych zeszłego stulecia dostawiano ją nawet do Wiednia. Naftę przewożono wówczas w beczkach drewnianych z miękkiego drzewa, co powodowało wielkie straty przez wyciekanie.

Z początkiem lat 70-tych Pely i Ujhely wynaleźli sposób przeróbki wosku ziemnego na cerezynę. Wynalazek ich zastosowała fabryka Stockerau pod Wiedniem. Cerezynę fabryki Stockerau wystawiono pierwszy raz w roku 1873 na wystawie w Wiedniu. Właściciele „Wielkiej Fabryki“ w Drohobyczu zapoznali się poraz pierwszy z cerezyną wyprodukowaną z wosku ziemnego na tej wystawie i było rzeczą zrozumiałą, że zainteresowali się tym produktem. Również i inne drohobyckie dystylarnie ropy i wosku ziemnego rozpoczęły rafinację wosku ziemnego. Jednakże tylko „Wielka Fabryka“ w Drohobyczu, która opracowała własną metodę rafinacyjną, zbliżoną do metody Ujhelego, pracowała z dodatnimi rezultatami.

Z powodu podobieństwa obydwóch metod wynikł proces patentowy, który jednakże w latach następnych umorzono bez szkody dla ruchu tej fabryki. Inne większe i mniejsze nowo założone rafinerje wosku ziemnego, a powstało ich kilka w latach 70-tych, w krótkim czasie wstrzymały ruch i upadły. Jedna z tych fabryk cerezyny pracowała metodę znanego specjalisty Sauerlanda, dwie pozostałe według bliżej nieznanego sposobu niemieckiego. Te ostatnie fabryki spaliły się przy ich uruchomianiu.

Przeróbkę wosku ziemnego pchnął na nowe drogi inżynier belgijski Emil van Hacht, którego w drugiej połowie lat 70-tych sprowadzili do Drohobycza właściciele „Wielkiej Fabryki“, bracia Gartenbergowie. Emil van Hacht był specjalistą w ekstrahowaniu dwusiarczkiem węgla pozostałości, zawierających tłuszcze. W krótkim czasie zastąpił on dwusiarczek węgla benzyną, i był pierwszym technikiem, który w okręgu drohobyckim usprawnił technicznie zarówno dystylację ropy, jak i przeróbkę wosku ziemnego. Wprowadził on również stosowanie pary przegrzanej do przeróbki wosku ziemnego, i dzięki temu umożliwił otrzymywanie twardej parafiny o punkcie zmięknienia wynoszącym 70° C i wyżej. Jako pozostałość otrzymał van Hacht masę, która będąc pierwotnie bezużyteczną, znalazła następnie szerokie zastosowanie przy wyrobie papieru woskowego i wosku kablowego. Masa ta była znacznie cenniejszą jak wosk ziemny.

Jak już wyżej wspomniałem, przerabiano wosk ziemny aż do początku lat 70-tych wyłącznie zapomocą dystylacji. Z przeróbki tej otrzymywano naftę i olej parafinowy, z którego nie wychładzając, wyprasowywano parafinę. Tak otrzymana parafina znajdowała się w handlu jako luski parafinowe, które następnie rafinowano

i odlewano w świece. Później przeszedł van Hacht do ekstrakcji wosku ziemnego i skonstruował do tego celu aparatę własnego systemu. Aparaturę jego zastosowały następnie wszystkie fabryki cerezyny. Z nieznacznym ulepszeniem pracują aparaty van Hachta w niektórych fabrykach cerezyny do dnia dzisiejszego.

Emil van Hacht, który wprowadził mnóstwo ulepszeń technicznych w „Wielkiej Fabryce“, uległ nieszczęśliwemu wypadkowi z początkiem lat 80-tych ubiegłego stulecia w fabryce chemicznej w Strzemieszycach w byłym Królestwie Polskim²⁾.

Z końcem lat 70-tych pozostała w Drohobyczu tylko jedna wytwórnia cerezyny, a mianowicie wspomniana wyżej t. zw. „Wielka Fabryka“ pod firmą „Gartenberg, Lauterbach, Goldhammer i Wagmann“. Fabryka ta zajmowała się fabrykacją cerezyny do końca ubiegłego stulecia. Z dowierceniem wielkiej produkcji ropy w Borysławiu przekształcona została na nowoczesną rafinerję, znaną dziś pod firmą „Galicja“.

Fabrykację cerezyny zarzucono ogólnie około roku 1900. Również i rafinerja „Galicja“ zdemonstrowała urządzenie do przeróbki wosku ziemnego. Przyczyna zarzucenia tej gałęzi produkcji leżała w trudnościach celnych. Ażeby ułatwić przeróbkę wosku ziemnego na cerezynę, zaczęto sprowadzać w początkach roku 1900 amerykańskie żółte luski parafinowe. Te fabryki, które korzystały z ulgi celnej przy imporcie parafiny, w zamian za wywóz cerezyny, były w znacznie korzystniejszym położeniu od fabryk, które z tych ulg nie korzystały. Tę wolność cłową posiadały w Austrii tylko fabryki leżące w portach wolnych, t. j. Tryjest i Fiume, a galicyjskie fabryki cerezyny musiały z braku ulg celnych w końcu upaść.

Okres 1885—1899. Urządzenia dystylacyjne.

W okresie lat 1885 do 1899 wzrosła produkcja ropy z 8.000 tonn na 320.000 tonn rocznie. Do roku 1894 produkcja wzrastała stosunkowo powoli, aby następnie szybko się podnieść. Równomiernie z powiększaniem się produkcji ropy wzrastał również przemysł rafineryjny.

W roku 1885 było czynnych w okręgu Drohobycz—Borysław: jedna rafinerja nafty i wosku ziemnego, dwie średniej wielkości i kilkanaście małych dystylarni. Dowóz ropy do poszczególnych rafinerij odbywał się drogą kołową. Ropą z sztybów napełniano beczki drewniane z miękkiego drzewa o pojemności 500—600 kg. Beczki te przewożono wozami do rafinerij. Rurociągów ropnych z kopalń w Borysławiu, Mraźnicy i Schodnicy, leżących w odległości 8 do 16 km. od Drohobycza nie było. Pomimo, że większe i średnie rafinerje posiadały napęd parowy, przetłaczano ropę z beczek do kotłów przy pomocy pomp ręcznych. Kotły dystylacyjne miały kształt cylindrów o pojemności 500 do 2.000 kg, a zabudowywano je pionowo w budynkach murowanych. Takich kotłów posiadały rafinerje po cztery do dwunastu, wyko-

²⁾ van Hacht stał się bohaterem powieści W. Gomulickiego p. t. „Dla miljona“.

nane były z blachy kutej, najczęściej bez odpustów na pozostałość. Kotły większych i średnich przedsiębiorstw posiadały włazy i hełmy odpowiednio połączone z chłodnicami. Rury chłodnic sporządzano pierwotnie z miedzi, znacznie później zaczęto używać rur ciągnionych. Chłodnice umieszczano w skrzyniach drewnianych, do których wodę chłodzącą pompowano w małych rafinerjach ręcznie, w większych, pompami parowymi. Włazy i hełmy kotłów, o pojemności poniżej 500 kg., używane w małych rafinerjach, były nadzwyczaj prymitywne. Hełm, t. zw. kapelus, miał kształt głowy cukru i sporządzony był z blachy. Dolną, szerszą część hełmu przymocowywano do kotła, zaś górną, zapomocą łąty drewnianej, do wiązania dachu. Na płaszczu „kapelusza“ znajdował się otwór, do którego wkładano rurę blaszaną, zakitowaną i połączoną z chłodnicą.

Kotły opalano drzewem, a paleniska w wielu wypadkach nie posiadały nawet komina. Profesor Pilat opowiadał mi, że tego rodzaju zabytkową dystylarnię oglądał jeszcze w czasie wojny światowej w Mrażnicy koło Borysławia.

Jak wspomniałem, kotły dystylacyjne opalano głównie drzewem, jednakże mniejsze i większe fabryki rozpoczęły stopniowo przechodzić na opał pozostałościami ropnymi. Pod kocioł wstawiano łąną lub kutą płaską tacę, którą napełniano zapomocą łyżki pozostałością ropną. Na powierzchnię nalewano nieco ropy i zapalano. Przy takim opalaniu wytwarzały się tak wielkie ilości sadzy, że zanieczyszczano nią całą okolicę. Ponieważ sadza opadała na okoliczne pola i powodowała straty w plonach, właściciele rafinerij opłacali odszkodowania okolicznej ludności za szkody przez nią spowodowane.

W „Wielkiej Fabryce“ prowadzono gazy spalinowe przez długie kanały, gdzie część sadzy osiadała. Sadzę tę zbierano i sprzedawano, znajdując zawsze chętnych nabywców. Fabryki, które dystylowały na małych kotłach wykonywały w czasie dziennej zmiany 2 do 3 szarże. W nocy fabryki te były nieczynne. Średnie i większe przedsiębiorstwa kończyły pierwszą dystylację w przeciągu 10 do 15 godzin. Po czasie schłodzenia, trwającym 6 do 8 godzin wypróżniano kocioł i napełniano na nowo.

Określenie przejścia frakcyj benzyny i nafty przy dystylacji było pozostawione wyczuciu kierownika fabryki lub robotnika; dopiero w latach 1885 do 1887 zastosowano w tym celu areometry. Pozostałość, po oddystylowaniu benzyny, nafty i oleju gazowego, wypompowywano z kotłów przy pomocy pompy blaszanej.

Otrzymany z ropy dystylat rafinowano kwasem siarkowym i ługiem. Do rafinacji posługiwano się żelaznymi naczyniami o pojemności 600—700 litrów. Mieszanie z kwasem, a potem z ługiem, odbywało się wyłącznie ręcznie. Z powodu braku zastosowania, benzyna była prawie bez wartości i służyła głównie do mieszania z ciężkim dystylatem naftowym. Otrzymana w ten sposób nafta sprzedawaną była wyłącznie w b. Galicji. Głównym produktem przeróbki i zbytu była nafta i olej gazowy. Olej gazowy dostarczano prawie

wyłącznie dla kolei do wytwarzania gazu używanego do oświetlania wagonów. Pozostałości rafinacyjne zakopywano w jamach lub też wpuszczano wprost do rzeki.

Kiedy około r. 1885 rozpoczęto wywóz nafty na zachód, do Czech, Moraw i Śląska, spotkano się z zażaleniami na zapalność dostarczanego produktu. Ustawowego przepisu oznaczania punktu zapalności wówczas jeszcze nie było. Zwyczajowo oznaczano zapalność w przesyłkach skierowywanych na zachód w nadzwyczaj prymitywny sposób. Naftę nalewano do małej zlewki blaszanej, którą wstawiano do ciepłej wody, wytwarzane na powierzchni gazy zapalano zapałką i odczytywano temperaturę zapłonu na włożonym do nafty termometrze. Pomimo swej niezaprzeczanej prymitywności, dawała metoda ta przybliżony obraz zawartości benzyny w nafcie. Jest rzeczą zrozumiałą, że małe i średnie fabryki nie posiadały wówczas laboratorjów do badania surowców i produktów końcowych.

Jedynie „Wielka Fabryka“ miała laboratorjum, urządzone głównie do kontroli przeróbki wosku ziemnego na cerezynę. Laboratorjum to posiadało blaszany aparat ekstrakcyjny, zbudowany we własnej blacharni, służący do badania pozostałości cerezynowych na zawartość cerezyny. Poza tem było tu kilka garnków blaszanych, kilka parownic porcelanowych i zwykła waga kuchenna. Garnki i parownice służyły do przeprowadzania próbnych rafinacji przy fabrykacji wosku ziemnego. Laboratorjum miało również kilka termometrów dla oznaczania punktu zapalności wosku i cerezyny i mierzenia temperatury przy rafinacji.

W miarę rozwoju produkcji ropy w b. Galicji wschodniej powiększano i ulepszano także urządzenia w rafinerjach drohobyckich.

W r. 1890 zastosowała „Wielka Fabryka“ po raz pierwszy wagony cysternowe do transportu ropy z kopalń zachodnich. W r. 1900 wybudowała pierwszy zbiornik o pojemności 40 cystern do magazynowania dystylatu naftowego. Do tego czasu magazynowano zarówno rafinat, jak i dystylat wyprodukowany w lecie, w beczkach, które zakopywano częściowo w ziemi.

Zarówno małe jak i większe rafinerje zaczęły około roku 1880 otrzymywać z ropy borysławskiej i niektórych rop zachodnio - małopolskich łuski parafinowe. Łuski te otrzymywano jedynie w zimie. Olej parafinowy, wydystylowany w lecie, zakopywano podobnie jak naftę, w beczkach do ziemi. W zimie nalewano olej parafinowy do otwartych beczek, i pozostawiano do wychłodzenia. — Z chwilą kiedy masa zastygła, wyciskano ją w ręcznych prasach. Otrzymane łuski wyprasowywano następnie kilkakrotnie w prasach hydraulicznych. Łuski parafinowe, które zawierały jeszcze znaczną ilość części olesistych, dawały się jednak stosunkowo łatwo rafinować. Tak wyrafinowane łuski używano głównie w Małopolsce do fabrykacji świec i wyłącznie tu je zbywano.

Oleje smarowe zaczęto wyrabiać w okręgu Drohobycz—Borysław dopiero po r. 1900.

Pierwsze na wysokim poziomie technicznym stojące urządzenia do przeróbki ropy wybudował

Stanisław Szczepanowski w Peczeniżynie w roku 1886. Rafinerja ta posiadała połączenie rurociągo-
we z kopalniami w Słobodzie Rungurskiej. —
Szczepanowski był także pierwszym, który po-
łożył rurociąg ropy z Schodnicy do Borysławia.

Inspekcja przemysłowa i bezpieczeństwa pracy.

Jeszcze przed r. 1886 utworzono w b. Au-
strji inspektorat przemysłowy, którego celem była
kontrola nad bezpieczeństwem i higieną urzą-
dzeń fabrycznych. Na czele inspektoratu przemy-
słowego na terenie b. Galicji stanął radca Nawra-
til, który i dzisiaj jeszcze urzędem tym kieruje.

Dzięki swej praktycznej znajomości przemy-
słu rafineryjnego rozpoczął radca Nawratil żywą
działalność publicystyczną, ogłaszając szereg
prac o własnościach ropy polskich i o urządzeniach
ówczesnych dystylarni.

Galicyski inspektorat przemysłowy zajął się
w pierwszym rządzie rafinerjami nafty i wydał
zarządzenia odnoszące się do bezpieczeństwa ra-
finerji. Zarządzenia te jako nader celowe obowią-
zują do dnia dzisiejszego. Zasadniczo można po-
wiedzieć, że w polskich rafinerjach nafty nie było
wiele nieszczęśliwych wypadków. Inspektorat
przemysłowy dążył aby w miarę postępu techniki
doprowadzić urządzenia fabryczne do najnow-
szych wymogów. Z powodu małego zrozumienia
celowości tych zarządzeń ze strony właścicieli fa-
bryk, jak również i z braku środków materialnych
napotykał Inspektorat wiele oporu a w rezultacie
było wiele skarg do władz.

Dzięki wyteżonej pracy inspektoratu prze-
mysłowego udało się jednakże w kilku latach pod-
nieść tak wysoką technikę przeciwwypadkową, że
coraz mniej wypadków można było zanotować.

Szczególną uwagę zwróciły rafinerje na urzą-
dzenia odpowiedniej i celowej ochrony przeciw-
pożarnej. Fabryki „Polmin“ i „Galicja“ zorgani-
zowały u siebie wzorowe straże ogniowe, zaopa-
trzone w najnowsze urządzenia ratunkowe.

Na czas między r. 1885 a 1900 przypada uka-
zanie się pierwszego polskiego podręcznika tech-
nologji nafty opracowanego przez prof. Dr. Paw-
lewskiego z Politechniki lwowskiej. żywą działal-
ność naukową rozpoczął w tym czasie prof. Dr.
Założwiecki, kierownik laboratorium nafty na Po-
litechnice lwowskiej.

Okres 1900—1930.

W r. 1900 produkcja ropy wzrosła do 326.300
tonn. Licząc się z tą produkcją przystąpiły rafi-
nerje drohobyckie do modernizacji i powiększenia
swych urządzeń. Pociągnęło to za sobą koniecz-
ność przekształcenia poszczególnych prywatnych
rafinerji w towarzystwa akcyjne o silniejszej
podstawie finansowej. Dalszym sukcesem zwięk-
szającej się produkcji ropy było powstanie w Dro-
hobyczu Państwowej Odbenzyniarni, dzisiejszej
„Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych „Pol-
min“. Również na ten czas przypada wybudowa-
nie nowoczesnej rafinerji olejów mineralnych pod

nazwą „Austria“, przemianowanej następnie na
„Dros“.

Już pod koniec zeszłego stulecia przeszła
t. zw. „Wielka Fabryka“ w Drohobyczu z rąk fir-
my Bracia Gartenberg, w posiadanie angielskiego
towarzystwa, które utworzyło spółkę akcyjną pod
nazwą „The Anglo Galician Comp. Ltd.“.

Mniej więcej w r. 1903 towarzystwo to posta-
nowiło wybudować nowoczesną rafinerję i w ten
sposób powstała w r. 1903—1904 zupełnie nowa
fabryka, dzisiejsza rafinerja „Galicja“, która po-
czątkowo przerabiała tylko ropę schodnicką, a na-
stępnie ropę borysławską w ilości około 6.000 cy-
stern rocznie. W r. 1904 zmodernizowano również
rafinerję pod firmą „Wiśniewski“, dzisiejszą rafi-
nerję „Nafta“.

Rok 1908 doprowadził do produkcji 172.159
cystern ropy. Tak znacznej produkcji ropy rafi-
nerje galicyjskie nie miały możliwości przerobić.
Skutkiem tego niespodziewanego wzrostu produk-
cji spadła równocześnie cena ropy do 1 korony
a nawet 60 halerzy za 100 kg. Zadawano sobie
pytanie co robić z tym nadmiarem ropy. Za przy-
kładem analogicznych stosunków w Rosji wystą-
pili producenci do austriackiego ministerstwa
koleji żelaznych z propozycją użycia ropy do opa-
lania lokomotyw. Technicy kolejowi sprzeciwili
się początkowo użyciu ropy jako materiału opa-
łowego dla lokomotyw i zażądali ażeby produkt
ten odbenzynować. Po żmudnych układach przy-
stąpiono w roku 1908 do budowy odbenzyniarni
drohobyckiej. Pierwotnie miała dyrekcja kolei
państwowych we Lwowie objąć kierownictwo tego
zakładu, następnie proponowano, ażeby fabrykę
wydzierżawić zsyndikalizowanym rafinerjom,
które miały otrzymać ropę do odbenzynowania ropy
produkt, t. zw. ropał, oddawać do dyspozycji dy-
rekcji kolei we Lwowie. Ponieważ do porozumie-
nia nie doszło, zdecydowało się ministerstwo kolei
przejąć wybudowany zakład pod swój własny za-
rząd. Przy pierwszym uruchomieniu urządzeń od-
benzyniarni powstały, jak to zwykle bywa, trud-
ności, które nie tak łatwo dawały się usunąć. —
W międzyczasie przejęło Odbenzyniarnię od mi-
nisterstwa kolei żelaznych, wiedeńskie minist-
stwo robót publicznych. Ministerstwo to zamiano-
wało dyrektorem Odbenzyniarni Dr. Stanisława
Pilata, który w krótkim czasie uruchomił fa-
brykę i zreorganizował cały zakład, rozbudowu-
jąc następnie odbenzyniarnię do kompletnej rafi-
nerji przez wybudowanie fabryki parafiny.

W niewielkiej odległości od Państwowej Od-
benzyniarni wybudowało nowo powstałe towarzy-
stwo pod firmą księcia Thurn-Taxis rafinerję
„Austria“, dziś „Dros“, o zdolności przerobczej
około 3.000 wagonów ropy rocznie. Rafinerję tę
uruchomiono w r. 1911.

Z mniejszych przedsiębiorstw przeszła rafi-
nerja Firmy Backenroth i Ska w r. 1911 w ręce
Dra Hausmana, który po jej zmodernizowaniu za-
jął się produkcją przetworów specjalnych.

Zarówno przed jak i po wybudowaniu odben-
zyniarni, wielkie rafinerje urządziły swoje dysty-
lacje częściowo na ruch przerywany, w większości
jednak na ruch ciągły według rosyjskiego systemu

Nobla i rozporządzały bateriami składającymi się z 5—25 kotłów. Rafinerja Spółki Wiśniewski posiadała dystylację przerywaną. Techniczne urządzenia rafinerji, w szczególności aparaty dystylacyjne były wzorowane na aparaturze stosowanej w Rosji, Ameryce i Szkocji. Aparatura ta nie nadawała się jednak do przeróbki ropy borysławskiej. Szczególniej urządzenia do przeróbki ropy borysławskiej na parafinę wymagały specjalnych konstrukcji. Zarówno amerykański i szkocki przemysł naftowy i łupków bitumicznych posiadał urządzenia do przeróbki na parafinę, jednakże należało urządzenie to przystosować do właściwości ropy borysławskiej. Dzięki współpracy wielkiej fabryki maszyn Towarzystwa Brünn - Königsfeld w dzisiejszej Czechosłowacji, a w szczególności jej wytrawnego kierownika inż. Porgesa z chemikami rafineryjnymi, udało się w krótkim czasie skonstruować dobre urządzenia dla wszystkich procesów przeróbki ropy i parafiny.

Ubocznie tylko wspomnę, że uzyskiwanie z ropy borysławskiej 5% białej parafiny w roku 1905 było bardzo cenionem. Z biegiem lat naucono się uzyskiwać z ropy borysławskiej 8,5, a nawet 9% parafiny. Równocześnie z fabrykacją parafiny zajęli się technicy naftowi uzyskiwaniem olejów smarowych z ropy borysławskiej. Jak sobie przypominam, to około r. 1910 uważano za techniczny wyczyn otrzymanie z ropy borysławskiej oleju o lepkości 3—4° E przy 50° C. I pod tym względem należy zanotować wielki postęp. Dziś produkuje się z ropy borysławskiej oleje ciężkie o lepkości 20° E i znacznie więcej przy 50° C.

W miarę zwiększających się wymagań rynku wielkie fabryki okręgu drohobyckiego pod każdym względem wymaganiom tym zadość uczyniły. Produkty tych fabryk są poszukiwane i mają swoją markę na rynku światowym.

Produkcja ropy wzrastała szybko do r. 1911, osiągnąwszy w tym roku 145.303 cystern, od roku 1912 następuje spadek produkcji. Dr. Pilat, jako dyrektor Państwowej Odbenzynarni zwrócił uwagę ówczesnych wiedeńskich czynników ministerjalnych na konieczność rozbudowywania odbenzynarni w całkowitą fabrykę olejów mineralnych. Ażeby cenne produkty, które do tego czasu się spalało wykorzystać całkowicie, wiedeńskie ministerstwo robót publicznych udzieliło nowych kredytów na rozbudowę państwowej odbenzynarni.

Z rozpoczęciem wojny światowej w r. 1914 odbenzynarnia wybudowała fabrykę parafiny i dystylację olejów smarowych. Wielką zasługą dr. Pilata było, że potrafił zgromadzić naokoło siebie młode siły techniczne i wykształcić ich dla przeróbki ropy polskich. Ponieważ procesy chemiczne, na których polega przeróbka ropy, nie są dosyć pod względem naukowym zbadane, zdecydował się dr. Pilat stworzyć nowoczesne laboratorium. Przy pomocy swoich współpracowników wykonano cały szereg prac znanych z odnośnych publikacji.

W październiku 1914 Zagłębie naftowe zajęte zostało przez Rosjan, którzy pozostali tu do połowy maja 1915 r. Armja rosyjska, nie interesowała się bliżej przemysłem naftowym, wycofując

się, poczyniła wielkie spustoszenia w kopalniach i magazynach w Borysławiu. Rafinerje natomiast nie ucierpiały z powodu działań wojennych, a szkody jakie wówczas powstały, spowodowane były surowością zimy 1914 r. Zapasów, które znajdowały się w rafinerjach, Rosjanie nie naruszyli, a to z tego powodu, że nie uruchomili kolei żelaznych. Niewielkie ilości gotowej parafiny odtransportowali drogą kołową.

Dnia 15 maja 1915 r. zajęły zagłębie naftowe wojska austriacko-niemieckie, a w kilka dni później rafinerje „Galicja“ i „Polmin“ rozpoczęły pracować. W okresie wojennym wszystkie rafinerje drohobyckie pracowały nadzwyczaj intensywnie.

Przeważna część większych fabryk zużywała dawniej znaczną część wyprodukowanych pozostałości ropnych do opalania kotłów. Ponieważ ten sposób opalania został przez władze wojskowe ze względów oszczędnościowych zakazany, musiano pośpiesznie przerobić paleniska na opał węglowy, co w łączności z wzrastającym zastosowaniem gazu ziemnego zmieniło zasadniczo gospodarke opałow w rafinerjach. W ostatnim dziesiątku lat wszystkie rafinerje przeszły na opał miałem węglowym, i zastosowały wszelkie urządzenia, służące do ekonomizacji gospodarki cieplnej.

Wszystkie rafinerje zelektryfikowały się. W latach 1920—1927 powstała wielka centrala elektryczna firmy „Małopolska“ w Borysławiu, również wielka elektrownia rafinerji „Galicja“ w Drohobyczu. Elektrownia rafinerji „Galicja“ przesyła prąd o wysokim napięciu do własnych kopalń w Borysławiu a częściowo dostarczała prądu do oświetlenia miasta Drohobycza. Podobne urządzenie elektryczne urządziły rafinerje „Polmin“ i „Nafta“.

W niektórych fabrykach używa się pary wylotowej z turbin i maszyn parowych do dystylacji ropy i ogrzewania innych urządzeń fabrycznych.

W r. 1928 należy zanotować fuzję kilku wielkich przedsiębiorstw w koncern pod nazwą „Małopolska“. W posiadanie tego koncernu weszły rafinerje należące poprzednio do firmy „Premier“ „Karpaty“, „Fanto“ i „Nafta“. W ten sposób znajduje się dzisiaj z górą 40% całej polskiej wytwórczości i przeróbki ropy w jednym ręku.

Dalszemu szybkiemu technicznemu rozwojowi rafinerji stoi na przeszkodzie malejąca z roku na rok produkcja ropy. W roku 1929 wynosiła produkcja tylko 67.468 wagonów. Zarówno Rząd jak i poszczególne przedsiębiorstwa przedsięwzięły cały szereg środków, aby podnieść produkcję ropy.

Z inicjatywy Rządu założone zostało w roku 1929 przez wielkie towarzystwa naftowe wraz z „Polminem“, przedsiębiorstwo dla wierceń poszukiwawczych, „Pionier“, które rozpoczęło prace geologiczne i wiertnicze zarówno w okręgach wschodnich, jak i na zachodzie kraju.

Z upadkiem produkcji ropy i równoczesnym wzrostem automobilizmu należało się liczyć z brakiem benzyny na własny użytek. Rozpoczęto przeto wyrób benzyny przez krakowanie produktów ropnych. Zasadę krakowania odkryli Engler i Kray, jednakże urządzenia techniczne do kra-

kowania rozwinęły się najwcześniej i najdoskonalej w Ameryce, to też rafinerja „Galicja“ wybudowała w r. 1927 urządzenie krakowe amerykańskiego systemu „Cross“. Urządzenie to jest w możności przerobić nie tylko własną produkcję oleju gazowego, ale i podwójną ilość na benzynę. W r. 1929 dostarczono na rynek 600 cystern benzyny „Cross“.

Przemysł gazu ziemnego i gazoliny.

Jak nader smutnym jest fakt zmniejszenia się produkcji ropy, tak pocieszającym objawem jest odkrycie nowych pól gazowych i stały wzrost produkcji gazu ziemnego. Możemy śmiało powiedzieć, że rozporządzamy olbrzymimi zasobami gazu ziemnego na całym Podkarpaciu.

W ostatnich latach przed wojną światową, rozpoczęto w coraz większej mierze ujmować, uchodzące dotąd bezużytecznie gazy ziemne, i stosować je do opalu. Gazy te uchodziły pierwotnie w powietrze, i zdarzało się bardzo często, że szczególnie w miesiącach letnich, zapalały się one w czasie burzy, powodując wielkie straty na kopalniach.

Władze policyjne i górnicze wydały stosowne zarządzenie dla zbierania i odprowadzania gazów. Zużywane wielkie ilości ropy do opalu kółków zastąpiono w pierwszym rzędzie gazem ziemnym. Również zaczęto używać gazu ziemnego do oświetlania Borysławia i Drohobycza. Szczególną zasługę wprowadzenia gazu ziemnego dla oświetlania ma Dr. Pilat. Nadmiar produkcji gazu ziemnego postanowiono użyć do opalu rafinerji drohobyckich.

Pierwszy rurociąg gazowy z Borysławia do rafinerji w Drohobyczu położyło w r. 1912 towarzystwo „Galicja“. W krótki czas później „Spółka dla przemysłu gazu ziemnego“ doprowadziła rurociąg z Borysławia do rafinerji „Polmin“.

W łączności z produkcją gazu ziemnego w ści-

łym związku stoi przemysł gazolinowy. Pracę pionierczą w tej dziedzinie wykonali inż. Marjan Wieleżyński i śp. inż. Władysław Szaynok. Ich inicjatywie należy zawdzięczyć powstanie spółki „Gazolina“, która pierwsza w Małopolsce podjęła produkcję gazoliny z gazu ziemnego metodą kompresyjną. Wielką zasługą spółki „Gazolina“ jest odkrycie i eksploatacja pól gazowych w Daszawie koło Stryja.

Założenie rurociągu gazowego z Daszawy z jednej strony w kierunku do Drohobycza, w drugim kierunku do Lwowa, jest dziełem pierwszorzędного znaczenia i wartości. Produkcja gazoliny jest dzisiaj jedną z najważniejszych i najlucracyjniejszych gałęzi przemysłu naftowego. Ze skromnej produkcji 139 ton w roku 1914 wzrosła produkcja gazoliny do 35.000 ton w r. 1929. Tak jak inż. M. Wieleżyńskiemu przypada zasługa wprowadzenia fabrykacji gazoliny metodą kompresyjną, tak powstanie gazoliniarni absorpcyjnych zawdzięczamy inż. Aleksandrowi Styczniowi, dyr. koncernu „Małopolska“. W r. 1923 inż. Styczeń rozpoczął pierwsze próby nad stosowaniem węgla aktywnego do absorpcji gazoliny z gazu ziemnego i na podstawie tych doświadczeń uruchomił on w r. 1923 na kopalni towarzystwa „Galicja“, „Zofja“ w Mraźnicy pierwszą gazoliniarnię absorpcyjną. O przemyśle gazowym jako przemyśle w ścisłym tego słowa znaczeniu nie możemy jeszcze mówić. Należy wyteńczyć prace w kierunku chemicznej przeróbki gazu ziemnego. Praca ta tak trudną jaką jest, tem nie mniej jest konieczną i mamy pewne oznaki, że istnieją możliwości wykorzystania gazu ziemnego jako surowca chemicznego.

Mamy niepłonną nadzieję, że wysiłki znalezienia nowych złóż ropy i starania wykorzystania gazu ziemnego będą uwieńczone powodzeniem i przemysł naftowy, podnosząc się sam z chwilowego upadku przyczyni się do ożywienia życia gospodarczego Rzeczypospolitej.

Działalność prof. Pilata od r. 1919.

JUŻ przed wojną znanem mi było oczywiście nazwisko Dra Pilata. W czasie wojny widziałem nieraz jego podpis na listach wymienianych z firmą, w której podówczas pracowałem, osobiście jednak spotkałem się z nim dopiero na przełomie roku 1918 i 1919 w Krakowie.

Zupełnie inaczej wyobrażałem go sobie, zanim go zobaczyłem. Budowniczy i dyrektor Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych, którego autorytetu tknąć nie śmiał nawet wojenny dyktator naftowy, rotmistrz Sötcs, okazał się młodym, ciemnym blondynem o łagodnym spojrzeniu i prawie dzieciennym uśmiechem, pozostającym w dziwnym kontraście do silnego charakterystycznego nosa. Mocny kark z lekko naprzód wysuniętą energiczną głową, nie zgadzał się z opuszczonemi stale wzdłuż nóg rękoma, niewiedzącymi nigdy co począć. Całość — to sylwetka charakterystyczna, której zapomnieć nie można. Kiedy Dra Pilata poznałem bliżej, przyszedłem do przekonania, że kontrasty zewnętrzne odpowiadają także cechom jego charakteru i umysłowości.

Dr. Pilat przybył do Krakowa po ucieczce z Drohobycza, skąd do wyjazdu zmusili go Ukraińcy, którzy zajęli Państwową Fabrykę.

W Krakowie obejmuje Dr. Pilat Dział naftowo-rafineryjny Polskiej Komisji Likwidacyjnej, co jednak trwa krótko, gdyż cały Dział Naftowy przechodzi do Ministerstwa Przemysłu i Handlu, do resortu ówczesnego szefa sekcji, p. Czesława Klarnera.

Dr. Pilat przyjmuje wówczas ofiarowane mu przez Mac Garveya stanowisko dyrektora Galicyjskiego Karpackiego Tow. Naftowego i przystępuje wraz z ówczesnym głównym dyrektorem Koncernu „Premiera“ Drem Jerzym Halpernem do zorganizowania naszego przemysłu naftowego w nowych polskich ramach.

Luźny Związek Polskich Rafineryj Olejów Mineralnych „Polraf“, obejmował najpierw tylko rafinerje zachodnie, z powodu zajęcia Małopolski Wschodniej przez Ukraińców. Później przystąpiły do Związku tego także rafinerje wschodnie, tak, że należały doń wszystkie fabryki; usiłowania w kierunku konsolidacji tej jednostki organizacyjnej i rozszerzenia jej działalności poza czystą manipulację, związaną z rozdziałem kontyngentów, i uzyskiwaniem u władz certyfikatów zwolnień,

pozostały bez skutku z powodu opozycji niektórych firm. Do jesieni 1919 r. eksport — poza stosunkowo niewielkim ruchem granicznym na Górnym Śląsku (popieranym silnie przez bł. p. Bernarda Diamanda) — nie był aktualny, z powodu ruchów wojennych na wszystkich prawie granicach.

Dr. Pilat uważał już wtedy, że jednolite wystąpienie całej polskiej produkcji naftowej na rynkach zagranicznych, a więc scentralizowanie eksportu jest konieczne, utworzył więc w tym celu Syndykat Przemysłu Naftowego (w pewnym okresie także zwany Zjednoczeniem Polskiego Przemysłu Naftowego) „Polnaft“, podczas gdy „Polraf“ się zlikwidował. Byłem podówczas zastępcą kierownika „Polrafu“, Dra Fausta i na życzenie Dra Pilata wstąpiłem do kierownictwa „Polnaftu“, zostając jego dyrektorem, podczas gdy główne kierownictwo otrzymał prof. Pilat, uproszony o to przez wszystkich członków zrzeszenia.

W „Polnaftcie“ rozpoczęła się z miejsca nader uciążliwa praca organizacyjna, co przy notorycznym braku dyscypliny organizacyjnej w przemyśle naftowym, wśród nowych warunków na terenie warszawskim, przy odcięciu dawnych rynków zbytu, przy braku dostatecznego zrozumienia władz centralnych dla potrzeb przemysłu małopolskiego i w ogólnym chaosie pojęć i uprawnień poszczególnych czynników rządowych — było zadaniem równie ciekawem, jak i niewdzięcznym.

Ówczesny Minister Przemysłu i Handlu, u którego zjawiliśmy się na pierwszej konferencji, nie okazał dla przemysłu naftowego większego zainteresowania i wtedy Dr. Pilat przedstawił sytuację przemysłu ówczesnemu Ministrowi Skarbu, Bilińskiemu, który przeprowadził w bardzo krótkim czasie wyłączenie spraw naftowych z Ministerstwa Przemysłu i Handlu, i zgrupowanie ich w Państwowym Urzędzie Naftowym (P. U. N.), podporządkowanym Ministerstwu Skarbu.

Na szefa tego urzędu powołuje Minister Biliński Dra Karola Klobasę-Zrenckiego, doświadczonego nafciarza i przez jakiś czas wydaje się, iż wspólnym wysiłkiem Rządu i przemysłu uda się doprowadzić przemysł naftowy w Polsce do pożądanej konsolidacji.

W tym czasie staje się aktualną organizacja naszego eksportu przez morze, rzecz dla polskiego

przemysłu zupełnie nowa. Nie posiadamy w ówczesnym momencie żadnej (stworzonej dopiero później w „Polnafcie“) organizacji transportowej, nie orjentujemy się też najzupełniej w stosunkach portowych gdańskich, nie wiemy nic jeszcze o nadbałtyckich rynkach zbytu.

Podczas pertraktacyj berlińskich o sprzedaż pierwszej, obejmującej kilka tysięcy cystern, partji produktów naszych do Niemiec, dowiedzieliśmy się poraz pierwszy o istnieniu wielkich zbiorników w „Marinekohlenlager“ w Gdańsku. Prosto z Berlina jedziemy do Gdańska i przekonujemy się tam, iż wszelkie zbiorniki znajdują się w rękach silnych obcych towarzystw, które z pewnością sprzeciwiąć się będą wkroczeniu polskiej nafty na teren gdański i poprzez teren ten na zewnątrz.

Delegatowi Rządu polskiego, Jelowieckiemu, zwracamy — w związku z tą sytuacją — uwagę na pierwszorzędną doniosłość pozyskania „Marinekohlenlager“ dla Polski. Wszczynamy akcję, zmierzającą ku temu celowi w Warszawie i zagranicą, umawiając się z góry z Urzędem Naftowym, że z „Marinekohlenlager“ — po przyznaniu go Polsce — korzystać będzie w równej mierze przemysł prywatny jak i Państwowa Fabryka.

Zobowiązanie to — mimo jego protokolarnego stwierdzenia i mimo licznych protestów Dra Pilata — nie zostało w czasie późniejszym przez Urząd Naftowy dotrzymane, chociaż przemysł naftowy przez swoje stosunki zagraniczne bardzo wydatnie przyczynił się do tego, że obiekt „Marinekohlenlager“ został przez Komisję międzynarodową przyznany Polsce, a nie Gdańskowi.

Z ustąpieniem Ministra Bilińskiego i objęciem władzy przez Władysława Grabskiego następuje zmiana na stanowisku szefa Urzędu Naftowego, a pierwsze już spotkania nowego szefa z Dr. Pilatem przynoszą liczne konflikty.

Dr. Pilat zajmował punkt widzenia przemysłowy, kryjący się z szeroko pojętym interesem państwowym; twierdził on, iż przemysł nie może być uważany za instrument, którym urzędnicy państwowi mogą dowolnie się posługiwać wedle chwilowych, często zmiennych poglądów, nie licząc się z jego własnymi potrzebami.

Dr. Pilat uważał, że przemysłowi temu winno Państwo zapewnić jedynie możliwość bytu i swobodnego rozwoju, podczas gdy Urząd Naftowy reprezentował panujący podówczas kierunek skrajnego etatyzmu, który w rezultacie wycisnął wszystkie soki żywotne z przemysłu naftowego i zabrał mu wszystkie rezerwy uzbierane w latach przedwojennych i wojennych.

Wystarczy przypomnieć rozpaczliwe walki producentów ropy o ustalenie słusznych „cen maksymalnych“ za ten surowiec, walki rafinerów o ustalenie cen maksymalnych na produkty końcowe, walki toczące się w okresie katastrofalnych spadków marki polskiej, a kończące się tem, że tak za surowiec jak i za przetwory finalne przyznawano ułamki cen, notowanych za te produkty na rynkach zagranicznych.

Na terenie Gdańska doprowadzono początkowo do ścisłej kooperacji „Polnaftu“ z „Polminem“ w ten sposób, że założono spółkę „Naftoport“. Ze

względu na brak podówczas odpowiedniej konkencji, musiały właścicielami tej spółki być osoby fizyczne, tak, że delegat „Polminu“ i ja osobiście przejeżdżaliśmy udziały spółki.

Działalność naszą rozpoczęliśmy od zmuszenia Magistratu gdańskiego, względnie jego oddziału „Brennstoffamt“ do zaopatrywania się w polską naftę. Nie obeszło się przytem bez większych starć z kierownikiem tego urzędu, ówczesnym burmistrzem, a obecnym Prezydentem Senatu Drem Sahmem, jak i reprezentantem Baltisch-Amerikanische (dawniej Deutsch-Amerikanische) Petroleum-Gesellschaft, p. Senftleben, który zajmował się dystrybucją nafty w Gdańsku.

Równocześnie rozpoczęło się zdobywanie i organizowanie rynków zbytu w krajach nadbałtyckich.

Sytuacja nasza w Gdańsku zepsuła się w niedługim czasie z powodu rozbitcia solidarności przez ówczesne kierownictwo „Polminu“, tak, że powstały dwa towarzystwa: z jednej strony „Polnaft“, a z drugiej „Polmin“, który starał się przyciągać towary rafinerji prywatnych, nawet zrzeszonych w „Polnafcie“.

Eksport cierpiał wówczas ogromnie skutkiem rozlicznych i stale zmieniających się zarządzeń walutowych. Każda sprzedaż wymagała zatwierdzenia rządowego przed uzyskaniem certyfikatów wywozowych, a każda zgoda Rządu uzależniona była od wypełnienia przez sprzedawcę i kupującego rozmaitych warunków, które w wielu wypadkach rozbiły pertraktacje. W ten sposób straciłszy n. p. rynek węgierski, który w czasie kiedy od Rumunji dzielił go front wojenny, mógł mimo to łatwiej zaopatrzyć się w towary rumuńskie niż nasze.

Wypada mi tu wspomnieć jeszcze o jednym fakcie, którego skutki ciążyą na nas do dnia dzisiejszego i ciążyć będą w przyszłości. Chodzi o politykę ropną w stosunku do tych rafinerji zagranicznych, które były właścicielami kopalń polskich.

W naszym przemyśle kopalnianym zainteresowane były mianowicie prawie wszystkie rafinerje, położone na terenie dawnej Monarchji austriacko-węgierskiej. Z chwilą rozpadnięcia się Monarchji powstało dla krajów sukcesyjnych i dla rafinerji w krajach tych położonych pytanie, gdzie zaopatrywać się w produkty naftowe, a w pierwszym rzędzie w surowiec, konieczny do utrzymania przemysłu rafinerijnego, który nagle odcięty został od swoich kopalń ropy.

W Polsce wywóz ropy został zamknięty.

Pragnę w tem miejscu rozważyć, czy zakaz ten ogólny i trwały, bez względu na zmieniające się stosunki — był słuszny, czy nie.

Rafinerje zagraniczne czyniły z początku forsowne wysiłki, by uzyskać prawo wywozu z Polski swojej ropy, a rządy ich popierały je w tych usiłowaniach. Ustawodawstwo celne odnośnych krajów ułatwia też wszędzie przywóz surowca ropnego. Polityka polska natomiast, stając na stanowisku bezwzględnej zakazu wywozu ropy, argumentowała korzyściami przeróbki surowca w Polsce, i liczyła się z pokryciem zapotrzebowa-

nia państw sukcesyjnych polskimi produktami gotowemi.

Wyniki tej polityki okazały się jednak niekorzystne.

Rafinerje zagraniczne postarały się bowiem z czasem o ropę z innych krajów, — a mając do wyboru między produktem naszym, a rumuńskim, rosyjskim, względnie amerykańskim, wybierają tamten, bo jest tańszy, a często i dogodniejszy w transporcie.

Straciwszy widoki na wydostanie z Polski własnej ropy, straciły rafinerje zagraniczne także zainteresowanie dla polskiego kopalnictwa naftowego i sukcesywnie wycofały z Polski swoje kapitały.

Polityka ta osiągnęła więc rezultat podwójnie niekorzystny: straciliśmy naturalne rynki zbytu i utrudniliśmy dopływ kapitału do naszego kopalnictwa.

W epoce Władysława Grabskiego charakterystyczną dla przemysłu naftowego była walka z ustawicznie powracającą ideą monopolu naftowego. Na konferencjach oficjalnych Minister Grabski z początku przeczył takim zamiarom, potem twierdził, iż nie uczyni niczego bez wysłuchania opinii przemysłu, a wreszcie przyznał otwarcie, że monopol naftowy stworzy nawet wbrew tejże opinii.

Dr. Pilat — zgodnie ze swoją linią i swoim konsekwentnym nastawieniem — zwalczał wszelkie monopolistyczne tendencje, w przekonaniu, iż zniszczą one nasz przemysł.

W tym samym okresie powstały i inne zakusy Skarbu, skierowane przeciw przemysłowi naftowemu na terenie podatkowym; nastąpiły też między przemysłem a Rządem nowe nieporozumienia na temat handlu wewnętrznego, tak, że doszliśmy do przekonania, iż praca ta przerasta ramy organizacyjne „Polnaftu“ i że powołać należy do spraw tych Związek reprezentacyjny, obejmujący także te rafinerje, które do „Polnaftu“ nie należały.

W ten sposób powstaje Związek Producentów i Rafinerów Olejów Mineralnych. Do Związku tego należały od początku wszystkie średnie i wielkie rafinerje prywatne, z wyjątkiem firmy Bracia Nobel, z którą przemysł rafineryjny prowadził zaciętą walkę na terenie Kongresówki, Poznańskiego i Kresów Wschodnich, gdzie rząd udzielał tej firmie przywileju dystrybucji nafty.

W ciągu tej walki, prowadzonej z obu stron z ogromną namietnością, powstaje szereg organizacji krajowych sprzedaży nafty, benzyny i parafiny, a potem także oleju gazowego, zmieniając kolejno nazwę i wzajemne ustosunkowanie, oraz wpływy swych członków: „Centronafta“, „Benzonafta“, „Krajonafta“ i „Zgrom“.

W tworzeniu wszystkich tych organizacji i dalszem ich życiu bierze żywy udział Dr. Pilat, który nie obawia się niepopularnego pojęcia „Kartel“. W ujęciu polityki przetwórczej i handlowej w ramy jednostki organizacyjnej, zapewniającej swoim członkom zbyt, ceny i warunki sprzedaży przystosowane do pojemności rynku, — widzi on zasadnicze założenie dla utrzymania i uzdrowienia przemysłu naftowego.

Zainteresowanie Dra Pilata dla spraw organizacyjnych i handlowych wynika raczej z jego rozumowania, niż z jego osobistych skłonności. — Sprawy reprezentacyjne, związane z jego stanowiskiem, kalkulacje handlowe, i problemy sprzedażne, — to tylko ważne konieczności, od których niepodobna uciec.

Zainteresowanie jego zwraca się za to stale ku technice. Pierwszy w Polsce gazociąg, łączący szyby Zagłębia krośnieńskiego z warsztatami pracy i miastami, to w wielkiej mierze zasługa Dr. Pilata.

Już w czasach „Polnaftu“ rozpoczyna i prowadzi Dr. Pilat kompletną przebudowę rafinerji „Jedlicze“ na podstawie projektu prof. Ignacego Mościckiego, odbiegającego zupełnie od wszystkich, dotychczas znanych systemów rafineryjnych. Zwykle choroby dziecięce nowego systemu, mającego wszelkie szanse stać się rewelacją w przemyśle rafineryjnym, powodują konflikty Dra Pilata z akcjonariuszami, co uniemożliwia doprowadzenie do końca rozpoczętej pracy i pozostawia wykorzystanie tych pomysłów technikom zagranicą.

Dr. Pilat rozchodzi się w tym czasie poraz pierwszy z przemysłem, i poświęca się pracy naukowej i pedagogicznej, powołany na katedrę Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej.

Prace naukowe przerwać znów musi z końcem roku 1926, kiedy Prezydent Mościcki i Minister Kwiatkowski powierzają mu stanowisko naczelnego dyrektora „Polminu“.

W okresie tym znajduje się nasz przemysł naftowy w rozkładzie. Znamionuje go walka wszystkich z wszystkimi na rynkach krajowych i zagranicznych. Skoki w zwyż i w dół w cenach ropy, porozumienia interwencyjne na niekorzyść „Polminu“, który pracuje z ogromnym deficytem, oto sytuacja, w jakiej prof. Pilat obejmuje swe nowe stanowisko w przemyśle.

Wkrótce spostrzega, iż czemprędzej zwrócić należy przemysł na drogi organizacyjne. Pierwsze próby porozumień nie dają żadnych rezultatów. W drugiej połowie roku 1927 występuje prof. Pilat z konkretnym planem stworzenia Syndykatu Przemysłu Rafineryjnego, obejmującego wszystkie polskie rafinerje, z zakresem działania odnoszącym się zarówno do gospodarki ropnej, jak też do sprzedaży krajowej i eksportowej wszystkich produktów finalnych, a jako emanację Syndykatu projektuje Spółkę Akcyjną dla wiertniczych prac eksploatacyjnych.

Dla projektu swego pozyskuje Dr. Pilat Ministra Kwiatkowskiego. W pierwszych dniach listopada 1927 r. udaje się wreszcie urzeczywistnienie największej części zamierzeń, mimo ogromnych trudności, polegających tak na rozbieżności interesów poszczególnych grup przemysłowych, jak i rozbieżności poglądów wśród czynników rządowych.

Jakikolwiek mógłby być punkt widzenia, to każdy przyznać musi, że Syndykat Przemysłu Naftowego, który powstał z czynnej inicjatywy prof.

Pilata, jest dziełem, bez którego dzisiejsza i tak nieróżowa sytuacja naszego przemysłu byłaby więcej niż tragiczna.

W „Polminie“ samym starał się prof. Pilat stworzyć podstawy jego rentowności poza przynależnością do Syndykatu, także w dziedzinie technicznej. Rozpoczął na wielką skalę wiercenia gazowe w Daszawie, uwieńczone uzyskaniem produkcji, która nie tylko wystarcza na pokrycie bardzo znacznego zapotrzebowania „Polminu“, ale pozwala jeszcze oddawać gazy innym. Mimo trudności politycznych i finansowych buduje w szybkim tempie rurociąg gazowy z Daszawy do „Polminu“ i stwarza przez to dla fabryki tej oszczędności, których wartość poprostu nie da się ocenić.

Po dokonaniu wymienionych tu prac złożył prof. Pilat w jesieni 1928 r. kierownictwo „Polminu“, Syndykatu i „Pioniera“ w ręce obecnego Ministra Boernera i powrócił do najbardziej przez siebie ulubionego zajęcia w murach laboratorium naftowego Politechniki lwowskiej, a przemysł stracił w ten sposób ponownie z grona swoich przywódców człowieka wielkiej wiedzy, nieprzeciętnej kultury i szerokiego horyzontu, sięgającego daleko poza granice kraju.

Wszyscy jednak, którzy w przemyśle nadal pozostali, są pewni, iż prof. Pilat wychowując nowe pokolenie techników naftowych, jak i pracując naukowo, odda przemysłowi naszemu równie cenne usługi, jak w okresie swej bezpośredniej działalności przemysłowej.

Cele i zadania Laboratorium Naftowego Politechniki Lwowskiej.

Z WIELKIEM zadowoleniem powitał polski przemysł naftowy utworzenie laboratorium naftowego przy Katedrze Technologii Nafty profesora Dra Pilata. Już sam fakt, że Laboratorium to powstało dzięki inicjatywie prof. Pilata, pod jego kierownictwem i na skutek jego starań, pozwala spodziewać się, że stanie się ono zaczątkiem Chemicznego Instytutu Naftowego o takim samym zakresie działania, jaki mają podobne instytuty w innych krajach.

Obserwując sposób powstania instytutów badawczych w Niemczech, objętych ogólną nazwą „Instytutów Cesarza Wilhelma“ widzimy, że rozwinęły się one z laboratoriów poszczególnych katedr wyższych uczelni niemieckich, a w całym szeregu wypadków instytuty te utrzymują nadal ściśle związki z Politechniką czy Uniwersytetem, przy którym powstały. W podobny sposób powstał u nas Chemiczny Instytut Badawczy, dzięki inicjatywie obecnego Prezydenta Rzeczypospolitej, prof. Dra Mościckiego i prof. Dra Klinga.

Zbędną jest rzeczą przekonywać techników rafineryjnych o potrzebie istnienia laboratorium naftowego. Z radością jednak należy podkreślić fakt, że potrzebę tę zaczynają odczuwać sfery handlowe przemysłu naftowego i szerokie warstwy konsumentów produktów naftowych.

Zapoznając się bliżej z publikacjami, odnoszącymi się do przemysłu naftowego zauważamy, że do wojny światowej prawie cała literatura naftowa była niemiecką. Engler ze swoją szkołą, Holde, Marcusson i inni dźwigali na swych barkach prawie całą pracę naukowego badania ropy i produktów naftowych. Literatura angielska i rosyjska była uboga i szerszemu ogółowi nieznaną. O polskich pracach z dziedziny naftowej prawie nie słyszymy. Prace Pawlewskiego, Freunda, Syniewskiego, a w szczególności Załozieckiego, tak ważne i szerokie obejmujące horyzonty, dopiero dzisiaj doczekały się należytego zrozumienia i oceny. Od wojny światowej obraz zmienił się zupełnie, i jak przedtem dominowali Niemcy, tak teraz prace amerykańskich uczonych i badaczy stoją na pierwszym miejscu, zarówno pod względem ilości, jak i jakości publikacji. Także Rosjanie występują z coraz ciekawszymi i coraz bardziej warto-

ściowymi pracami. Olbrzymi rozwój produkcji i przeróbki ropy w Stanach Zjednoczonych i w Rosji Sowieckiej idzie jak widzimy w parze z rozwojem literatury naukowej w tych krajach. W sąsiadującej z nami Rumunii, której produkcja jest wielokrotnie wyższa od naszej daje się w ostatnich czasach również zauważyć wzmożona praca, tak na polu techniki naftowej, jak i naftowego badania ropy i jej przetworów.

I u nas w Polsce jesteśmy świadkami rozwoju naukowej literatury naftowej; przyczyn tego rozwoju szukać jednak należy w zaznaczającym się spadku produkcji ropy. Spadek produkcji ropy pociąga za sobą konieczność najbardziej ekonomicznego i zróżniczkowanego sposobu przeróbki. Widzimy też, że rafinerje polskie zaczynają się dostosowywać do tych warunków, produkując ekonomiczniej coraz bardziej wartościowe produkty naftowe.

Te dwa postulaty: pierwszy — konieczność produkowania coraz bardziej wartościowych produktów naftowych, drugi — coraz to rozmaitszych produktów — przyjmujemy za punkt wyjścia dla omówienia celów i zadań laboratorium naftowego Politechniki Lwowskiej.

Prof. Wilstädter wypowiedział zdanie, że przy złej konjunkturze wzmocnić należy prace badawcze w danej gałęzi przemysłu, aby go uzdrowić, a nie robić fałszywych oszczędności przez zaniechanie prac badawczych, jak to się zazwyczaj dzieje. Zdanie to w pełni zastosować można do naszego przemysłu naftowego. Jak bezwątpienia koniecznym jest, utrzymanie produkcji co najmniej na jej dotychczasowym poziomie, tak konieczną jest także praca nad uszlachetnieniem wydobytej ropy. Prace te, rzecz prosta, nie przyniosą częstokroć doraźnych korzyści, niemniej jednak po upływie pewnego czasu dają zawsze realne wyniki. Zrozumiano to w całej pełni na zachodzie Europy, w Ameryce i w Rosji Sowieckiej, gdzie laboratorium naftowe mają do dyspozycji prawie nieograniczone środki materialne. Wystarczy powiedzieć, że uczeni sowieccy mają rocznie do rozporządzenia na przeprowadzenie robót doświadczalnych z dziedziny naftowej z górą pół miliona dolarów.

Brak w Polsce instytucji, w rodzaju niemieckiego fizykalno-technicznego Instytutu (Physikalisch-Technische Reichsanstalt), prowadzi do wniosku, że najbliższym zadaniem laboratorium naftowego będzie wykonywanie analiz produktów naftowych. Przy coraz większej różnorodności wyrabianych produktów naftowych i coraz bardziej zróżniczkowanych wymogach rynku, tak producent jak i odbiorca odczuwa potrzebę istnienia instytucji niezależnej, dającej rękojmię rzeczowego i bezstronnego odniesienia się do powierzonego jej zadania. Z powodu braku takiej instytucji wywozi się zupełnie niepotrzebnie tysiące złotych do Berlina, Wrocławia czy Zurichu za wykonywanie analiz. Opłaty za przeprowadzenie analiz pokrywają niewątpliwie płace personalu, zatrudnionego w tym dziale laboratorium, a nadwyżki mogą być użyte na dalsze prace badawcze. Orzeczenia Laboratorium Naftowego winne mieć znaczenie dokumentu o charakterze urzędowym.

W łączności z pracami analitycznymi zachodzi potrzeba wybrania najcelowszych metod analitycznych z pośród szeregu istniejących. Pracą w tej dziedzinie zajmuje się wprawdzie Sekcja Olejów Mineralnych Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, jednakże laboratorja fabryczne, dostarczające materiału doświadczalnego, na którym prace te się opierają, nie są w możności dokonać w całości tego zadania. Musimy powiedzieć to sobie z całą otwartością, że szczególnie w dziale analizy produktów naftowych nie wykonaliśmy żadnych prac samodzielnych i stosujemy po prostu metody opracowane przez Niemców i Amerykanów. A przecież ile gatunków rop — tyle różnych produktów, — tyle różnych własności, które zbadać należy. Znaną jest rzeczą, że metody badania pewnych dystylatów są dobre dla ropy n. p. borysławskiej, zupełnie zaś nie nadają się n. p. dla ropy krośnieńskiej.

Niewątpliwie prace analityczne są dla badacza stosunkowo najmniej pociągające. Indywidualność i myśl twórcza badacza nie znajduje tu pełnego zadowolenia. Tem niemniej jednak prace te są konieczne i w naszych warunkach winny one w najbliższych latach dominować nad pracami badawczymi.

Do działy analitycznego laboratorium naftowego zaliczyć przeto należy prace nad ustaleniem metod badania wszystkich produktów naftowych. W szczególności konieczne są tutaj następujące prace:

Oдноśnie do benzyny:

- 1) sprecyzowanie własności chemicznych benzyny lotniczej, samochodowej i traktorowej według ich własności fizycznych i chemicznych, z równoczesnym podaniem metody analitycznej. W tym celu koniecznym jest zanalizowanie i scharakteryzowanie wszystkich frakcyj benzynowych rop polskich.
- 2) Ustalenie metody oznaczania siarki w benzynie, z podaniem dopuszczalnej jej zawartości.
- 3) Badanie benzyny rozkładowej i ustalenie metod badania odnośnie do ich działania korozyjnego.

- 4) Opracowanie pytań związanych z mechanizmem detonacji benzyn przy kompresji i mechanizm działania antidetonatów.
- 5) Badanie odparowalności benzyn w zależności od ich natury chemicznej.
- 6) Opracowanie metody oznaczania w benzynach węglowodorów nasyconych i aromatycznych, jak również i węglowodorów parafinowych i naftenowych.

Oдноśnie do nafty:

- 1) Badania nad paleniem nafty w zależności od granic wrzenia, natury chemicznej i sposobu rafinacji.
- 2) Opracowanie norm dla naft świetlnych i do popędu motorów.
- 3) Ustalenie typu lampy naftowej do badania siły świetlnej naft polskich.

Oдноśnie do olejów pędnych:

- 1) Ustalenie norm i własności dla olejów pędowych, tak dla olejów gazowych, jak i produktów powstałych przez rozkład olejów pod wysokim ciśnieniem.

Oдноśnie do olejów smarowych:

Badania nad własnościami olejów smarowych należy rozłożyć na 2 grupy.

Do prac analitycznych, które wykonać należy w pierwszej grupie, zaliczamy:

- 1) ustalenie sposobu oznaczania lepkości, szczególnie dla olejów o smarności powyżej 10° E, gdzie wiskozymetr Englera i jemu podobne zawodzą,
- 2) sposób oznaczania ciekłości olejów przy niższych temperaturach, zamiast dotąd używanego oznaczania punktu krzepnięcia olejów,
- 3) wybór i sprecyzowanie aparatu do oznaczania punktu zapalności olejów,
- 4) opracowanie szybkiej metody analitycznej do oznaczania części zmydlających się w olejach mineralnych, zastępującej metodę „Spitz i Henig“. Jest to może najpilniejsza praca, którą wykonać należy.

Do drugiej grupy zaliczyć należy zbadanie następujących zagadnień z zakresu olejów smarowych:

- 1) skłonność utleniania olejów: transformatorowego, turbinowego, motorowego i kompresorowego,
- 2) skład frakcyjny olejów smarowych,
- 3) zdolność do wyparowywania olejów,
- 4) oznaczenie węglowodorów nasyconych,
- 5) oznaczenie włoskowatości olejów stosowanych do smarowania przy pomocy knotów,
- 6) oznaczenie punktu zamarzania,
- 7) oznaczenie wody w olejach konsystentnych,
- 8) opracowanie metody badania smarności olejów,
- 9) oznaczenie współczynnika tarcia przy tarcii w stanie płynnym, półsuchem i suchem,
- 10) wpływ różnych metali na tarcie,
- 11) badania smarność olejów maszynowych na odpowiednich przyrządach i motorach.

Z dalszych prac analitycznych pozostają do wykonania:

- 1) opracowanie kolometrycznej metody badania wszystkich produktów naftowych,
- 2) ustalenie metod badania asfaltów, w szczególności oznaczenia parafiny,
- 3) ustalenie metody badania części lotnych i popiołu w koksie naftowym.

Do działu analitycznego należą wreszcie prace nad charakterystyką wszystkich rop polskich, a w szczególności prace nad najracjonalniejszą ich przeróbką.

Odpowiednio przeprowadzona analiza ropy daje wytyczne i kierunek, jak daną ropę należy i można przerobić w ruchu fabrycznym.

Do działu badawczego laboratorium naukowego należy zaliczyć następujące prace:

- 1) oznaczenie i charakterystyka zawartości kwasów naftenowych i otykwasów, tak w ropach, jak i w poszczególnych frakcjach,
- 2) otrzymywanie oxy- i sulfokwasów z poszczególnych węglowodorów naftowych,
- 3) utlenianie olejów mineralnych i badanie otrzymywanych kwasów, aldehydów i ketonów,
- 4) przeprowadzenie badań nad utlenianiem olejów mineralnych w związku z badaniem nad wytrzymałością i smarnością olejów,
- 5) chemiczne badanie kwasów otrzymywanych przez utlenianie, a rozpuszczalnych w benzynie,
- 6) dezodoryzacja produktów utleniania olejów mineralnych,
- 7) badanie procesu rafinacji poszczególnych produktów kwasem siarkowym i bezwodnikiem siarkowym, w zależności od koncentracji kwasu siarkowego,
- 8) otrzymanie sulfokwasów,
- 9) prace nad utlenianiem olejów mineralnych w kierunku otrzymania kwasów,
- 10) prace nad utlenianiem poszczególnych węglowodorów parafinowych, naftenowych, aromatycznych i hydro-aromatycznych, tak zapomocą tlenu jak i ozonu,
- 11) dehydrogenizacja węglowodorów naftowych i zamiana utworzonych olefinów przez utlenienie na kwasy, ketony, aldehydy, aminy i tłuszcze,
- 12) oznaczenie współczynnika rozszerzalności rop i produktów naftowych,
- 13) oznaczenie ciepła właściwego rop i produktów naftowych w stanie płynnym i gazowym,
- 14) oznaczenie ciepła parowania,
- 15) badania nad składem i własnościami fizycz-

nemi płynów mineralnych w celu zbadania ich własności smarnych:

- a) oznaczenie napięcia powierzchniowego i ciśnienia wewnętrznego,
- b) temperatury zwilżania metalu i absorbentów,

- 16) badania nad działaniem dymiącego kwasu siarkowego na poszczególne produkty i węglowodory naftowe,
- 17) badania wpływu promieni pozafajłkowych na poszczególne węglowodory naftowe.

Prace o charakterze technicznym.

Wykonanie tych prac przekracza możliwość laboratorium naukowego, wymagają one bowiem niejednokrotnie przeprowadzenia doświadczeń w aparatach o znacznych nieraz wymiarach i obchodzenia się z większą ilością produktów.

Aby prace te wykonać, laboratorium naftowe musiałyby współpracować z poszczególnymi rafinerjami. Do badań takich zaliczyć można następujące prace:

- 1) badania nad racjonalizacją dystalacji istniejących urządzeń dystalacyjnych,
- 2) dystalacja na t. zw. piecach rurowych,
- 3) badania nad warunkami krakowania produktów naftowych w zależności od systemu aparatury,
- 4) doświadczenia nad sposobem krakowania w niskich temperaturach,
- 5) krakowanie w fazie gazowej,
- 6) „ w obecności wodoru,
- 7) „ przy zastosowaniu katalizatorów,
- 8) warunki krystalizacji parafiny z olejów parafinowych,
- 9) warunki otrzymywania asfaltów drogowych z rop parafinowych,

Szkic powyższy obejmuje tylko te prace, które należąc n. p. do działu analitycznego winne być wykonane w ogólnym interesie przemysłu naftowego, lub te z prac badawczych, których wykonanie rokuje pewne możliwości w zastosowaniu technicznym. Rzecz prosta, że poza wymienionymi pracami istnieje niezliczona ilość ciekawych zagadnień.

Do takich zagadnień należy przedewszystkiem traktowanie ropy naftowej i gazu ziemnego jako surowca do dalszej przeróbki chemicznej. Praca w tej dziedzinie jest niewątpliwie żmudna, daje ona jednak badaczowi niezmiernie rozległe pole działania, a w przyszłości przyniesie doniosłe korzyści.

Najbliższe zadania polskiego kopalnictwa naftowego.

OD szeregu lat, bo od roku 1909 wytwórczość naftowego surowca, czyli ropy, spada w Polsce stale i wynosi dziś mniej, niż 30% najwyższej produkcji, jaką z ziem naszych wydobywano rocznie. Smutna ta, a nawet przerażająca okoliczność znana jest wszystkim i słyszy się stale narzekania, głosy ostrzegawcze i dzwony bijące na trwogę.

Tu jednak nie słów, nie lamentów potrzeba, lecz czynów. Przypatrzmy się tedy, co zrobiono, by usunąć zło, i kto dokonał czynów i jakich.

Przemysł naftowy, tak jak każdy inny, skupia w sobie współpracę całego szeregu czynników, których harmonijny wysiłek doprowadza do celu, jakim jest dobre powodzenie. Czynniki te są: kapitał, który stwarza organizację przemysłową, technik, który jest jej siłą twórczą i wykonawcą, organizacja handlowa, której zadania określa dobitnie jej nazwa, oraz rząd, który nie dlatego na ostatnim zostaje wymieniony miejscu, by był najmniej ważnym czynnikiem, lecz dlatego, że rola jego rozpoczyna się zazwyczaj dopiero wówczas, gdy tamte już zaistniały, już żyją i pracują.

Każdy z tych czynników ma odmienne zadania do spełnienia, a żaden z nich nie jest mniej ważny od innych, cel zaś może być osiągnięty tylko wówczas, gdy wszystkie one skupią się w ścisłej, świadomej swoich obowiązków i uzupełniającej się pracy.

Zadaniem kapitału jest stwarzanie organizacji przemysłowych, przy uwzględnieniu wszystkich warunków wchodzących tu w grę, a zatem miejscowych, socjalnych, konjunkturalnych, a także politycznych. Jednym z najważniejszych warunków powodzenia stworzonej przez kapitał organizacji przemysłowej jest, by rozmiary przedsiębiorstwa stały we właściwym stosunku do rozporządzalnego kapitału. Odchylenia zarówno w jednym, jak i w drugim kierunku od tej zasady są nader niebezpieczne i zawsze noszą w sobie zarodek ciężkich, a często śmiertelnych chorób.

Narzuca się pytanie, czy kapitał zaangażowany w polskim przemyśle naftowym odpowiadał słusznym i logicznym wymaganiom, które przemysł jako taki, a z nim kraj i społeczeństwo były uprawnione stawiać.

Nie mogę przy odpowiedzi na to pytanie ograniczyć się do historii przemysłu z lat ostatnich, lecz muszę sięgnąć wstecz, do czasów powstania Borysławia.

Nadzwyczajne, na żadnym z poprzednich polskich pól naftowych nie osiągnane wyniki, skupiły wszystkie energie i wszystkie kapitały na tem jednym polu, kosztem zaniedbania innych kopalń i zaniechania dalszych robót poszukiwawczych. — Ruch ten odbił się fatalnie na dalszym rozwoju naszego przemysłu naftowego głównie w dwóch kierunkach. Po pierwsze, doprowadził do nadprodukcji, która pociągnęła za sobą jako objaw chwilowy niebywały spadek cen, a z nim zmarowanie olbrzymich wartości majątku narodowego, a w konsekwencji przedwczesne wyczerpanie tego, dotąd najbogatszego naszego pola naftowego. Po drugie zaniechano zupełnie na długi szereg lat prac poszukiwawczych. Skutkiem tego zaniechania dziś, gdy Borysław, bądź co bądź, kończy się, nie mamy innego, równie bogatego pola naftowego i grozi nam poważny spadek produkcji.

Jestem przeto zdania, że kapitał pracujący w polskim przemyśle naftowym przed dwudziestu kilku laty, nie stanął na wysokości zadania, okazał się mało przewidującym, krótkwzrocznym i niedojrzałym, ponieważ dał się porwać dzikiej spekulacji, dającej widoki może dużych, lecz chwilowych, zysków, — a nie widział, lub widzieć nie chciał przyszłości, zresztą niedalekiej i łatwo przewidzieć się dającej. Skutki tych dawnych błędów dziś dopiero przemysł naftowy odczuwa w całej pełni i z ich powodu cierpi.

Geologowie twierdzą stale, że będące obecnie w eksploatacji pola naftowe, stanowią tylko małą część roponośnych obszarów w Polsce. Nie jest ich winą, że nie potrafią wskazać gdzie leżą te, dotąd nie odkryte obszary, a było i jest zadaniem kapitału przystąpić do rozwiązania tej zagadki, i albo odkryć nowe pola naftowe i oddać je pod eksploatację, albo rozwiązać fascynującą legendę, jeżeli te opinie geologów są błędne. Tego zadania kapitał nie spełnił w czasie właściwym, gdy powinien był, pracując z troskliwością dobrego gospodarza, oględnie czerpać z istniejących zasobów, a równocześnie starać się o ich uzupełnienie.

Tak było dawniej — i za ten błąd dziś puku-

tujemy, wypada nam przeto stwierdzić, czy kapitał obecnie pracujący w przemyśle naftowym spełnia lepiej tę swoją rolę? Przy odpowiadaniu na to pytanie należy wziąć pod rozwagę różnicę jaka zachodzi w warunkach pracy wówczas, a obecnie. A różnica to wielka! Znajdujemy ją przede wszystkim w warunkach politycznych, społecznych i ekonomicznych, zupełnie odmiennych od dawniejszych, a nadewszystko w dzisiejszej rentowności przedsiębiorstw naftowych, która jak wiadomo, w wielu wypadkach nie istnieje wcale, a w najlepszych jest nikłą, nieproporcjonalnie małą w stosunku do ryzyka, cechującego przemysł naftowy.

Uwzględnivszy te okoliczności jako łagodzące, i wiele innych — których omawianie rozszerzyłoby zbyt niemiernie ramy niniejszego artykułu, — stwierdzić należy, że i obecnie kapitał nie spełnia w dostatecznej mierze obowiązku wykonywania prac poszukiwawczych. Zdaniem moim należałoby raczej ograniczać wiercenia eksploatacyjne na już odkrytych polach, a rozszerzyć działalność pionierską, ze względu na niedaleką już przyszłość.

Nie można też zapominać, że w wielu, bardzo wielu wypadkach kapitał, zwłaszcza polski, nie był dostosowany do rozmiarów przedsiębiorstwa, bywając najczęściej zbyt małym, co w wysokim stopniu wpłynęło ujemnie na rozwój przemysłu, i było powodem niesłusznego zrażania się krajowego kapitału do pracy w przemyśle naftowym, a także było główną przyczyną zawładnięcia nim przez kapitał obcy.

Obecnie położenie przemysłu naftowego, jako całości, jest takie, że produkcja, mimo stałego spadku, jest większa niż spożycie wewnętrzne, musi zatem pewna część wytwórczości być wywożoną zagranicę w niekorzystnych warunkach. Chwilowo więc moglibyśmy nawet pogodzić się ze zmniejszeniem produkcji, byle zapewnić ją sobie na czas późniejszy, gdy — wskutek wzrastającego spożycia wewnętrznego — zrównoważy się ono z produkcją, a potem zacznie ją przerastać. To jest ten najgroźniejszy dla istnienia naszego przemysłu naftowego moment, którego stanowcze wyeliminowanie jest kwestją jego bytu. Dlatego należałoby oględniej czerpać z istniejących, znanych już zasobów, a zato więcej uwagi, a zatem i kapitału, poświęcać sprawie przyszłości, przez ożywienie wierceń poszukiwawczych, w znacznie intensywniejszej mierze, niż to ma obecnie miejsce.

*

Drugim czynnikiem, który mamy wziąć pod rozwagę, jest technik. W tej dziedzinie, zarówno w kopalnictwie, jak i w rafinerjach, postęp jest olbrzymi i możemy być dumni z dokonanego dzieła. Nie wchodzi w zakres niniejszego artykułu szczegółowe omawianie wyników pracy polskiego inżyniera w obu działach techniki naftowej, sprawy te były bowiem wielokrotnie i szczegółowo poruszane w pisemnych i ustnych referatach. Wystarczy powiedzieć, że gdybyśmy nie byli osiągnęli znanych usprawnień naszego wiertnictwa, ekonomizacji ruchu przez poprawienie gospodarki

cieplnej, gospodarki liniami i materiałami technicznymi, czyszczenia rop, oraz licznych udoskonaleń, dokonanych w rafinerjach nafty, na których czoło wybija się ogromne podniesienie wydatków benzyny, przy równoczesnym zmniejszeniu zużycia opału, przemysł nasz prawdopodobnie byłby się załamał.

Zadanie technika w kopalnictwie bynajmniej nie jest jeszcze dokonane, pozostała bowiem jedna dziedzina prawie nietknięta, a tą jest eksploatacja, w której dotąd nie zaznaczył się żaden prawie postęp. Dziwnym zbiegiem okoliczności, technik kopalniany robił zawsze znaczne wysiłki w kierunku poprawy wiertnictwa, natomiast zaniedbywał zupełnie eksploatację, zapominając, że wiercenie lepiej, lub gorzej wykonane, o ile doprowadza do eksploatacji, pociąga za sobą mniejszy, lub większy wydatek na dany odwiart i trwa w stosunku do czasu właściwego życia otworu podczas eksploatacji, bardzo krótko, eksploatacja natomiast, będąca okresem żniwa, trwa nieraz bardzo długo i powinna być wykonywaną zawsze nie tylko jak najniższym kosztem, ale i z jak największym skutkiem. W tej dziedzinie panuje dotąd prawie zupełny zastój. Wysiłki są najczęściej robione jedynie w kierunku zmniejszenia kosztów eksploatacji, natomiast uznaliśmy się prawie bezsilnymi wobec jej skutków. A na innych polach naftowych jest inaczej! W Stanach Zjednoczonych obok inżynierów wiertników, istnieje inny typ technika kopalnianego, wyspecjalizowanego w eksploatacji, typ u nas zupełnie nieznan. Istnieją tam specjalne przyrządy do szybkiego i częstego czyszczenia pompowanych szybów i zmiany pomp, jest szeroko stosowany sposób wtłaczania gazu lub powietrza w wyczerpujące się złoża celem ożywiania ich produkcji, istnieją metody konserwacji ciśnienia złożowego, a problem pompowania głębokich szybów i rop parafinowych został już dawno rozwiązany.

Oto zadania, które dziś jeszcze stoją przed polskim technikiem kopalnianym, zadania, do rozwiązania których powinien przystąpić jak najrychlej. Zadanie to wielkie i wdzięczne, albowiem pole leżało długo odłogiem i niewątpliwie wróci z nadkładem włożony trud i kapitał. Jest jasnym, że technik zadania tego tak długo podjąć nie może, dopóki kapitał nie umożliwi mu wykonania tej pracy, przez przydział potrzebnych kredytów i cierpliwe wyczekiwanie wyników, które nie zawsze od razu się pojawiają.

*

W trudnej bardzo dziedzinie organizacji handlowej zaznaczył się w ostatnich latach pewien postęp w kierunku uzgodnienia interesów dwóch, cd dawien dawna wrogich wobec obozów, t. j. czystych producentów i rafinerów, jakkolwiek praca ta jest daleką od swego końca. Zdaje się, że objawiająca się w przemyśle tendencja tworzenia większych ugrupowań gospodarczych, przyczyni się waleń do uzdrowienia stosunków, które niewątpliwie przyniesie wszystkim zainteresowanym pożądane owoce.

Czwartym czynnikiem wpływającym na byt i powodzenie przemysłu jest rząd, jako władarz państwa we wszystkich jego dziedzinach.

Z niezmiernie licznych środków, jakie rząd stosować może celem poparcia przemysłu naftowego, wymienię tutaj dwa, które uważam za najważniejsze, i w najwyższym stopniu żywotne, a temi są: ustawodawstwo naftowe i popieranie wiertnictwa, zwłaszcza poszukiwawczego.

Przemysł naftowy od szeregu lat kołacze bezskutecznie do rządu i woła o zmianę obecnej, przestarzałej ustawy, która krępuje jego rozwój, utrudnia eksploatację, a czasami nawet ją zabija. Stara ustawa jest korzystną dla wszystkich zainteresowanych, z wyjątkiem najważniejszego w przemyśle czynnika, t. j. samego przemysłowca. Mimo to przemysł nie może doczekać się poprawy ustawowych warunków swojego bytu i cierpi z tego powodu, a naprawdę w obecnym swoim położeniu nie jest zdolny do znoszenia tego cierpienia zbyt długo. Należy przeto oczekiwać, że rząd zainteresuje się czynnie tą sprawą i znajdzie środki, które w krótkim czasie spełnią ten, tak bardzo ważny postulat przemysłu naftowego.

Drugą dziedziną, w której przemysł nasz oczekuje pomocy rządu, jest popieranie wiertnictwa poszukiwawczego. Zaznaczyło się tu już pewne zrozumienie dla wysuwanych w tej dziedzinie postulatów, przez wydanie znanego rozporządzenia o popieraniu wiertnictwa, oraz przez założenie Akc. Tow. „Pionier“.

I jeden i drugi z tych środków są jednak tylko paljatywami. Przez pierwsze rozporządzenie rząd dał pewne, problematyczne zresztą korzyści wierceniom, mającym charakter poszukiwawczych, korzyści nie stojące w żadnym stosunku do ponoszonego przez przedsiębiorcę ryzyka. Nie można istotnie oczekiwać, aby przemysłowiec dla tych korzyści podejmował pionierskie wiercenia!

W drugim wypadku, rząd przez przymusowe stworzenie Tow. „Pionier“ popiera wiercenia poszukiwawcze środkami dostarczonemi przez przemysł! Akcja ta, której konsekwencją jest uchylene znacznych kwot z pod bezpośredniego rozporządzenia poszczególnych przedsiębiorstw, zmniejszyła z natury rzeczy ich tendencję do samodzielnych wierceń, i nie przyczynia się wcale do ożywienia wierceń poszukiwawczych, a może nawet je osłabia. Nadto „Pionier“ jest ogromnie krępo-

wany w swoim rozwoju starą ustawą naftową, gdyż nie może rozwinąć tak szerokiej działalności, jakby to było pożądane i możliwe, gdyby ustawa była więcej przystosowaną do potrzeb przemysłu.

Jak przeto widzimy, rząd w bardzo niedostatecznym stopniu spełnia swoje obowiązki opiekuna przemysłu, który ma dla niego znaczenie szczególne, jako dostawca produktu równoznacznego z amunicją, który przeto powinien być uważany za przemysł wojenny i odpowiedzialny do tego swojego charakteru cieszyć się opieką.

Czego należy domagać się od rządu w dziedzinie popierania wiertnictwa poszukiwawczego? Zdaniem mojem rząd powinien bezpośrednio subwencjonować każde wiercenie poszukiwawcze bez względu na to, kto je podejmuje, duży, czy mały — krajowy, czy obcy kapitał, każdy z nich bowiem musi ponosić stu-procentowe ryzyko, a w każdym dobrym wyniku, państwo uzyskuje korzyści znaczne i różnorodne.

Jak wiadomo takie bezpośrednie popieranie rozmaitych gałęzi przemysłu przez rząd nie jest nowością i miewa często miejsce. Dziwnem jest istotnie, że rząd nie zrozumiał dotąd groźnej sytuacji, w jakiej ten, dla niego tak niezmiernie ważny przemysł naftowy się znajduje i nie podał mu pomocnej dłoni, tak, jak to czyni dla innych, może mniej ważnych przemysłów.

*

Oto są krótko naszkicowane najpilniejsze zadania i potrzeby polskiego przemysłu naftowego, rozpatrywane z punktu widzenia kopalnictwa, które jest zaczątkiem i podstawą jego istnienia. Wynika z nich, że najdalej posunął się w wykonywaniu swego zadania technik, jakkolwiek i on ma jeszcze wiele do zrobienia, najbardziej zaś w tyle pozostał rząd, który miast być ożywcym, pobudzającym i ochraniającym czynnikiem, działa częstokroć jak hamulec.

Publikowane statystyki produkcji, przeróbki, obrotu i cen, jasno oświetlają dzieje i stan przemysłu, należy je tylko czytać i rozumieć, a zrozumiawszy stosować odpowiednie środki. Krytyczna chwila jest coraz bliższa i rząd bierze na siebie wielką odpowiedzialność, jeżeli dopuści do upadku przemysłu.

Caveant igitur consules!

Wzrosty 2/16 Akad.

Działalność techniczna rafinerji „Polmin“ w trzyletnim okresie po komercjalizacji.

ODDAWNA zakorzeniony w naftowym przemyśle rafineryjnym zwyczaj przesadnej ostrożności przy wzajemnej wymianie wiadomości o pracach technicznych, prowadzonych w przedsiębiorstwach, zaczyna w ostatnich czasach szybko zanikać. Tajemnice niedostępne znikają, wzajemne niedomówienia i obawy ustępują miejsca większej szczerości w stosunkach dotyczących się spraw techniczno-naukowych. Ma miejsce jednak jeszcze duża nieścisłość w komentowaniu tych czy innych wyników prac technicznych, powodująca niejednokrotnie, przez zbyt krytyczne lub stronnicze ustosunkowanie się do nich, obniżenie wartości realnej uzyskiwanych dat i rezultatów.

„Polmin“, jako przedsiębiorstwo państwowe, wzbudza większy stopień zainteresowania od innych przedsiębiorstw naftowych, i każdy odcinek pracy „Polminu“ ma swych dobrych i złych krytyków, tak w szerszych kołach społeczeństwa jak i najbliższych sferach fachowych. Daty podane w niniejszym krótkim artykule niech posłużą do wyjaśnienia, a może i sprostowania, błędnych poglądów na pracę „Polminu“, przynajmniej w odniesieniu do techniki rafineryjnej.

Obszernie i w ciągu długiego okresu czasu dyskutowana sprawa reorganizacji przedsiębiorstw państwowych znalazła swoje rozwiązanie w początkach 1927 r. w rozporządzeniu Prezydenta Rzeczypospolitej o komercjalizacji. Przedsiębiorstwa państwowe zostały wydzielone z ogólnej administracji państwowej i zaczęły pracować wedle zasad przemysłu prywatnego wolne od biurokratycznych ram i przepisów, potrzebnych może w gospodarce państwowej, a zbędnych i niezaawodnie szkodliwych w instytucjach przemysłowych i handlowych.

„Polmin“ w tym czasie otrzymuje statut przedsiębiorstwa skomercjalizowanego i wchodzi w nowy okres swojej działalności. Na stanowisko naczelnego Dyrektora zostaje powołany Prof. Pilat, który przeprowadza reorganizację przedsiębiorstwa. Jako wybitny fachowiec o wielkiem zamiłowaniu do pracy techniczno-naukowej, jako znawca głębokiej techniki rafineryjnej, rozacza troskliwą opiekę nad rafinerją „Polminu“ i wprowadza do jej pracy duże ożywienie, dając do rozwiązania szereg pomysłów, które w realizacji przynoszą dodatnie rezultaty. Inicjatywa Prof. Pilata skłania

rafinerję do opracowania wielu problemów ruchowych, wybitnie usprawniających jej funkcjonowanie i dających podstawy do dalszych postępów w dziedzinie ogólnej ekonomizacji ruchu i racjonalizacji przeróbki.

Z długiego szeregu ruchowych problemów technicznych, rozwiązanych pomyślnie w omawianym 3-letnim okresie, wysuwa się na pierwsze miejsce zmiana schematu przeróbki na dystylacji ropnej, która umożliwiła zupełne wstrzymanie ruchu dystylacji ropałowej. W dotychczasowym schemacie dystylowano ropę borysławską na dystylacji ropnej do około 50%-owej pozostałości (ropału), która w dalszym ciągu po przejściu przez zbiorniki manipulacyjne lub magazynowe, była dystylowaną na dystylacji ropałowej do około 18%-owego gudronu, gudron zaś z kolei przetwarzany był na dystylacji wysoko-próżniowej aż do 8%-owego asfaltu.

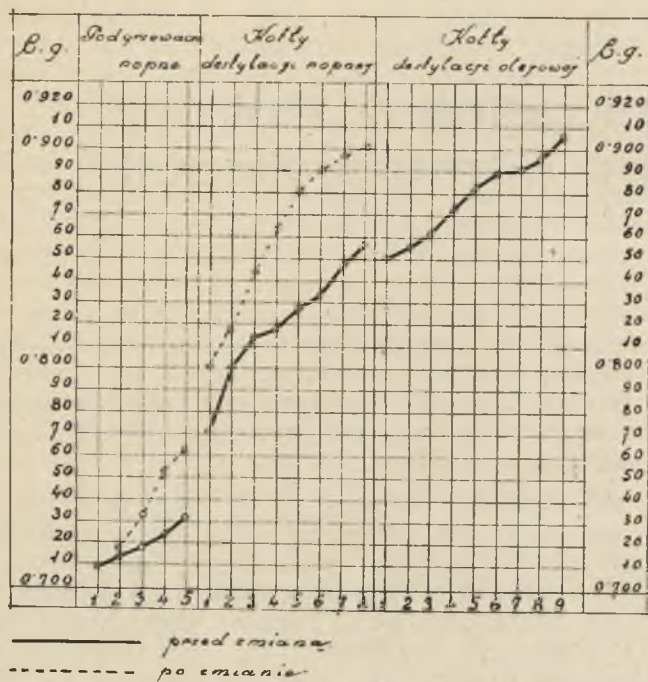
W nowym schemacie czynności dystylacji ropnej i ropałowej zostały skoncentrowane w ten sposób, że ropa jest dystylowana aż do około 18%-owego gudronu na dystylacji ropnej. W samej technice dystylacyjnej dla przeprowadzenia tego zadania wprowadzono szereg zmian, a w aparaturze dystylacyjnej szereg uzupełnień, wprowadzeń nieznacznych, ale jednak niezbędnych dla zabezpieczenia normalnego ruchu dystylacji i uzyskania pomyślnych wyników.

Do podgrzewaczy ropnych wprowadzono parę dystylacyjną. Podgrzewacze służące do stopniowego podgrzania, ciepłem dystalatów z kotłów dystylacyjnych, przepływającej ropy, w celu jej odwodnienia i oddystylowania tylko najlżejszych frakcji benzynowych, oddystylowują obecnie przeszło 45% benzyny. Temperatury ropy w podgrzewaczach układają się równomiernie, osiągając wysokość 180° C w ostatnim aparacie. Wprowadzona para, mieszając zawartość podgrzewaczy, uniemożliwia miejscowe przegrzanie się płynu, podnosi zdolność dystylacyjną i reguluje temperaturę zawartości.

Na kotłach dystylacyjnych nastąpiły znaczne przesunięcia poszczególnych frakcji dystalatów, które ułożyły się w ten sposób, że frakcje naftowe, otrzymywane uprzednio na kotłach zaopatrzonych w deflegmatory, dystalują z kotłów bez de-

flegmatorów, wobec czego nafta nie jest odpowiednio frakcjonowana.

Wykres (Rys. 1.) objaśnia powstałe zmiany w układzie poszczególnych frakcji.



Rys. 1.

Przesunięcia w układzie frakcji z poszczególnych podgrzewaczy i kotłów destylacyjnych według ciężarów gatunkowych po zmianie schematu przeróbki.

Dla usunięcia tego mankamentu zbudowano na pozostałych kotłach deflegmatory, wypełnione częściowo pierścieniami Raschiga i zaopatrzone w urządzenia do odbierania flegmy z różnych miejsc deflegmatorów. Pozatem odprowadzono również osobno z rur destylacyjnych, przed wejściem ich do podgrzewaczy zapomocą oddzielnych węzownic, skraplające się dystylaty. Zwiększono w ten sposób ilość frakcji z kotłów naftowych i umożliwiono lepszy ich podział.

Dla uniknięcia krakowania końcowe kotły dystylujące olej parafinowy, zaopatrzone zostały w dodatkowe rurociągi dla zwiększenia dopływu pary dystylacyjnej. Spowodowało to jednak utrudnienia w funkcjonowaniu chłodnic, których powierzchnia chłodząca obecnie nie wystarczała do skroplenia całkowitej ilości par dystylatów i pary wodnej. Przez zainstalowanie dużej chłodnicy wodno-rurowej, do której zostały wprowadzone zapomocą wspólnej rury odnośne węże dystylacyjne z 5-ciu ostatnich kotłów, uzyskano kompletną kondensację par. Kondenzat z chłodnicy składa się z lekkiego oleju parafinowego o mniej więcej następujących własnościach:

ciężar gatunk. około	0.860
wisk. przy 20°C	1.2 do 1.4
zapalność	od 5 do 10°C
punkt stygn. około	+25°C

zawiera sporą ilość frakcji benzynowych i naftowych, które są odbierane przy dalszej przeróbce. Ilość otrzymywanej benzyny z tego kondenzatu

wynosi około 0.4 do 0.5% na ropę, o cięż. gat. około 0.865, ilość nafty krakowej około 0.3% o c. g. około 0.825.

Wprowadzony schemat pociągnął za sobą konsekwentnie inny podział dystylatów. Frakcja benzynowa odbierana jest do c. g. 0.805 przy podziale na benzynę średnią i ciężką. Zarówno jedna jak i druga jest rektyfikowaną na aparatach rektyfikacyjnych lub podgrzewaczach, zaopatrzonych w krótkie kolumny rektyfikacyjne. Frakcja naftowa wskutek dokładnego podziału przez zastosowanie deflegmatorów i odbioru oddzielnego flegmy, ma wąskie granice wrzenia.

Poniższe zestawienie dystylacji Englera nafty dawniejszej i obecnej „Polminu“ oraz naft innych rafinerij wykazuje różnice pochodzące z dokładnego frakcjonowania:

	„Polmin“ dawna	„Polmin“ obecnie	Raf. A.	Raf. B.	Raf. C.
c. g. . .	0.816	0.826	0.823	0.825	0.829
Stam. . .	—	190	65	120	120
zapaln. .	—	37°C	39°C	38°C	52°C
p. stygn.	—	—18°C	—8°C	—18°C	—18°C
		nie mętnieje			
p. w.	145/155°C	153°C	140°C	168°C	162°C
do 150°C	—	—	1 %	—	—
„ 160 „	2 %	—	2.5 „	—	—
„ 170 „	4 „	1 %	5 „	—	1 %
„ 180 „	7.5 „	2.5 „	7.5 „	2 %	5 „
„ 190 „	12.5 „	4 „	11 „	5 „	11 „
„ 200 „	19 „	8 „	16.5 „	9 „	19 „
„ 210 „	25.5 „	15 „	21.5 „	14 „	26 „
„ 220 „	32 „	25 „	28 „	23 „	34 „
„ 230 „	37 „	29 „	35 „	34 „	40 „
„ 240 „	42 „	37 „	42 „	45 „	50 „
„ 250 „	61 „	47 „	50 „	55 „	59 „
„ 260 „	58 „	57 „	58 „	64 „	70 „
„ 270 „	64 „	67 „	66 „	73 „	75 „
„ 280 „	70 „	75 „	73 „	80 „	82 „
„ 290 „	75 „	82 „	80 „	85 „	87 „
„ 300 „	79 „	87 „	85 „	90 „	90 „
„ 310 „	83 „	93 „	91 „	95 „	95 „
„ 320 „	85 „	95 „	93 „	97 „	96 „

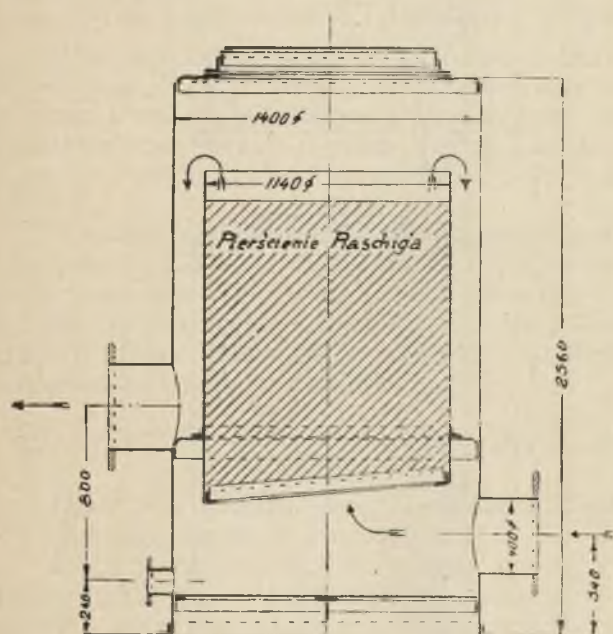
Ostry podział benzyn i nafty wpłynął na zwiększenie się wydajności łącznej t. zw. produktów białych, bez uciekania się do budowy instalacji Bubbles -Towers'ów, z których otrzymana benzyna, ze względu na specjalne warunki dla benzyn lotniczych i automobilowych, stawiane przez władze wojskowe i kolejowe, musiałyby podlegać rektyfikacji.

Nowy schemat dystylacyjny podniósł zdolność przerobczą dystylacji ropnej w stosunku do uzyskiwanych dystylatów.

Przy przeróbce 85 wag. ropy na dobę otrzymywano 43 wag. dystylatu, obecnie zaś przy przeróbce 65 wag. ropy ilość otrzymywanych dystylatów wynosi ok. 53 wag. Zmniejszenie wydatne opału i oszczędzenie kosztów utrzymania w ruchu dystylacji ropalowej było dalszym efektem zaprowadzonej zmiany.

Gudron z ropy borysł. jest dystylowany na dystylacji wysoko-próżniowej. Otrzymywany ciężki olej parafinowy poddawany był w całości redystylacji, bowiem filtrowanie na prasach pomimo stosowania różnych rozpuszczalników, nie dawało rezultatów. Duża zawartość porywanych podczas

dystylacji składników powodowała zalepianie się płócien filtracyjnych i utrudniała proces. Przeróbka ciężkiego oleju parafinowego bez redystylacji, podczas której ulegają rozkładowi zarówno parafina jak i oleje ciężkie, jest koniecznym warunkiem dla produkcji ciężkiego filtratu, materiału wyjściowego dla fabrykacji olejów cylindrowych. Zadanie to rozwiązane zostało przez zaopatrzenie kotłów dystylacji wysoko-próżniowej w deflegmatory trzech różnych konstrukcyj. Kotły wysoko-próżniowe posiadają dwa chełmy, z których odprowadzane są pary dystylatów dwoma dystylacyjnymi rurami, to też na kotle każdym należało zabudować po dwa deflegmatory. Ponieważ zależało specjalnie na otrzymaniu najcięższego oleju parafinowego o dobrych zdolnościach filtracyjnych, przeto pierwsze deflegmatory umieszczono na ostatnim kotle dystylacji wysoko-próżniowej. Konstrukcja deflegmatorów uwidoczona jest na rysunku 2.



Rys. 2.
Deflegmator.

Otrzymywany dystylat nie wykazywał dużych zmian na lepsze i jego zdolność filtracyjna nie wiele się zmieniła.

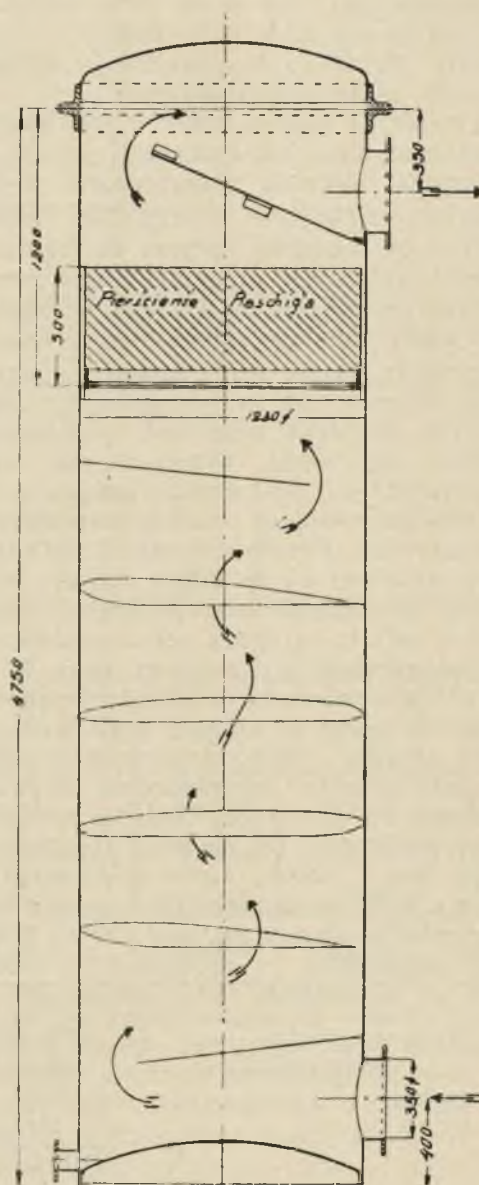
Funkcjonowanie deflegmatorów było utrudnione przez zalepianie pierścieni Raschiga tak silnie asfaltami, że przepływ par dystylatów po kilkunastodniowym ruchu kotła był zupełnie zahamowany. Ten system deflegmatorów nie dał dobrych rezultatów.

Rys. 3. podaje konstrukcję deflegmatorów, które zostały zabudowane na kotłach II. i III.

Jakość dystylatu uległa znacznej poprawie i to tak dalece, że przeróbka na prasach bez redystylacji postępuje zadawalniająco. Wyniki pomiarów porównawczych na kotle II. dały następujące rezultaty:

	bez deflegmatora	z deflegmatorem
otrzymano dystylatu	25.730 kg	20.620 kg
zużyto opału	4.860 kg=18.92%	4.020 kg=19.48%
własności dystylatu:		
ciężar gatunkowy	0.922	0.914
wiskoza przy 100°C	1.67	1.60
zapalność	214°C	221°C
stygność	+ 41°C	+ 43°C

Na kotle ostatnim po zdemontowaniu deflegmatorów poprzednich zmontowano dwa inne według konstrukcji podanej na rys. 4. Uzyskiwany dystylat daje się filtrować bez redystylacji.



Rys. 3.
Deflegmator.

Ten system dał najlepsze rezultaty. Dystylat otrzymywany jest filtrowany bez żadnych specjalnych trudności po odpowiednim rozcieńczeniu bez redystylacji.

Rezultaty pomiaru porównawczego są następujące:

	bez deflegmatora	z deflegmatorem
otrzymano dystalatu	15.970 kg	9.975 kg
zużyto opału	1.614 kg=10.1%	1.681 kg=16.9%

Własności dystalatu:

ciężar gat.	0.936	0.933
wiskoza przy 100°C	2.33	2.01
zapalność	240°C	229°C
stygnosc	+ 51 „	+ 49.5
liczba Conrads	2.88	1.55
liczba gudronowa	46	18
zawartość parafiny	22.5	22.5

Otrzymywany olej parafinowy z kotła VI. daje po przefiltrowaniu około 55% odcieku, który po przedystylowaniu dał około 30% redukatu jako olej cylindrowy o wisk. 5.26/100°C.

Kotły Nr. IV. i V. otrzymają deflegmatory konstrukcji ostatnio wymienionej.

Dystalaty z pozostałości z rop bezparafinowych otrzymywane na dystalacji wysoko-próżniowej również wskutek zabudowania deflegmatorów, wykazują znaczne polepszenie własności.

Dokładne badania wpływu deflegmatorów na własności dystalatów otrzymywanych na dystalacji wysoko-próżniowej są w dalszym ciągu prowadzone i będą tematem specjalnego artykułu.

Gromadzące się stale zapasy asfaltu parafinowego, których ilość w początkach r. 1929 osiągnęła cyfrę ok. 1000 wag. były powodem stałych rozważań na temat uruchomienia zawartego w nich kapitału. Niska cena asfaltu i trudność sprzedaży zmuszała do szukania sposobów rentownej przeróbki. Przedystylowanie asfaltu na dystalacji krakowej aż do koksu dawało widoki pomyslnego rozwiązania tego problemu, uzyskiwano bowiem z asfaltu tą drogą cenne ciężkie oleje parafinowe i również wartościowy koks. W celu zapoznania się z warunkami dystalacji asfaltu, przeprowadzono próbę na kotłach krakowych rafinerji Sp. Akc. „Nafta“. Próba dała wyniki zadawalniające i potwierdziła laboratoryjne doświadczenia prowadzone z dystalacją asfaltu w mieszaninie z olejem gazowym. Do próbnej dystalacji w rafinerji Sp. Akc. „Nafta“ użyto mieszaniny, składającej się z 40% normalnego oleju gazowego i 60% asfaltu parafinowego o pk. topl. 60° C. Ilości otrzymanych produktów w procentowym stosunku liczonym na mieszaninę były następujące:

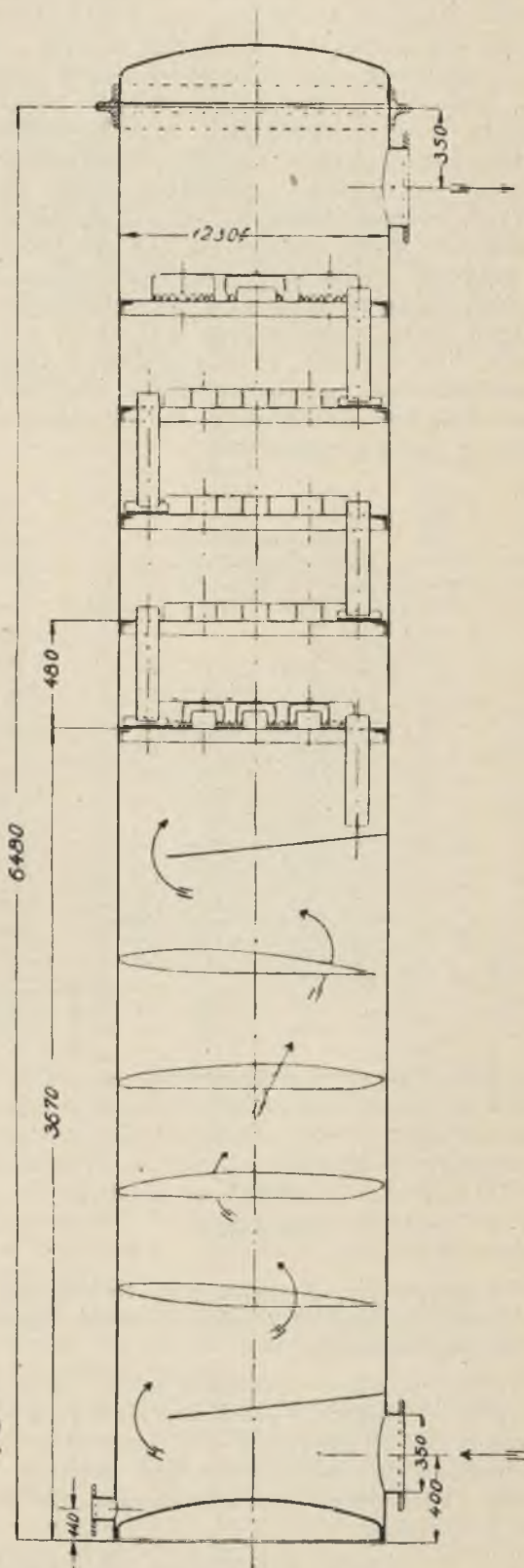
oleju gazowego	37.02%
„ parafinowego	37.29 „
koksu	21.51 „
straty	4.18 „
		<u>100.00 „</u>

Otrzymany koks w przeliczeniu na asfalt wynosił 35.86% i podzielony na 3 sorty w zależności od zawartości popiołu dał:

sortę I.	zawart: poniżej 1% popiołu	49.84%
„ II.	„ „ 2 „ „	33.11 „
„ III.	„ powyżej 2 „ „	17.05 „

Kalkulacja przeprowadzona na podstawie tej próby wykazała rentowność, pozwalającą na zamortyzowanie w stosunkowo krótkim czasie wybudowanej instalacji. Postawiona dystalacja krako-

wa składa się z 5-ciu kotłów dystalacyjnych o zdolności przerobczej około 60 wag. asfaltu miesięcznie. Koszt instalacji całej wraz z kranem do wy-



Rys. 4.
Deflegmator.

ciągania kotłów i odbieralnikami nie przekroczył kwoty 250.000 Zł.

Od czasu uruchomienia dystalacji krakowej

uderzeń świdra dwa szyby w Daszawie uzyskują produkcję gazu w ilości około 400 m³ min. przy ciśnieniu około 60 atm. Ułożony w czasie niespełna 4-ch miesięcy gazociąg długości 40 km łączy da-

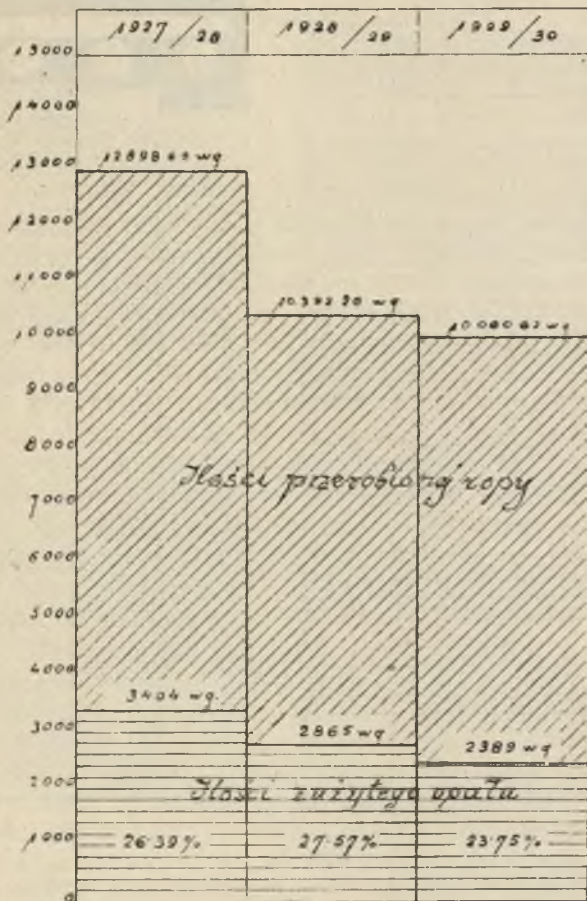
glowy, którego dalsze stosowanie jest ograniczone jedynie do ilości koniecznej do spalania kwasów odpadkowych. Kopalnie daszawskie dostarczyły do Drohobycza od początku swej produkcji do dnia 1. października b. r. 78,241.107 m³ za kwotę 2,578.855.75 Zł. W ilościach tych mieści się już również gaz dostarczany do Rafinerji Związkowej (Dros), oraz do Borysławia dla firmy „Gazolina“. Wprowadzenie gazowego opału w rafinerji przyniosło duże oszczędności w robociznie i uproszczenie manipulacji.

Rozwijająca się działalność Oddziału kopalnianego „Polminu“ ma za zadanie stworzenie dla rafinerji własnych źródeł produkcji ropy, któreby przynajmniej w skromnych rozmiarach zabezpieczyły jej potrzebny surowiec.

W tym okresie czasu rozwiązano również kilkanaście drobniejszych problemów techniczno-produkcyjnych, z których należy zanotować następujące:

1. Regeneracja proszku poolejowego i odpadkowego proszku parafinowego,
2. Uzyskiwanie sulfoli i kwasów naftenowych,
3. Fabrykacja asfaltów drogowych z asfaltu parafinowego,
4. Produkcja wysokowartościowych olejów automobilowych i lotniczych,
5. Produkcja olejów bezbarwnych,
6. Fabrykacja t. zw. „ropolu“ — środka do rozbijania emulcji ropnej,
7. Kilka prac z dziedziny gazowo-naftowej o wartości naukowo-technicznej, jak chlorowanie gazów, woltolizacja olejów i t. d.

Podane w powyższym krótkim opisie prace, dokonane w raf. „Polminu“ w ciągu ostatnich trzech lat, dają pewien obraz działalności przedsiębiorstwa w dziedzinie techniczno-rafineryjnej i świadczą o tem, że krótka stosunkowo działalność prof. Pilata na stanowisku Naczelnego Dyrektora, zapoczątkowała korzystny rozwój przedsiębiorstwa.



Rys. 6.

Zużycie opału po przeliczeniu na jednostkę opałową o wartości 10.500 kal. w stosunku do przerobionej ropy.

szawskie kopalnie gazowe „Polminu“ z rafinerją w Drohobyczu. Opał gazowy wyrugowuje w całości zużycie płynnego opału i zastępuje opał wę-

Płynne gazy z gazów ziemnych.

DZISIEJSZY przemysł rozwijać się może w dwóch kierunkach, albo w kierunku powiększenia przeróbki przez zdobywanie coraz to znaczniejszych ilości surowca, albo przez racjonalizowanie swej przeróbki, starając się otrzymać z małych ilości surowca jaknajbardziej cenne produkty.

W rządzie tych ostatnich znalazł się i nasz przemysł naftowy. Wszystkie kraje produkujące ropę w ciągu ostatnich lat zwiększyły swoją produkcję kilka- lub kilkunastokrotnie; niestety nasz przemysł naftowy nietylko, że w ostatnich latach nie podwyższył produkcji swego najważniejszego surowca, jakim jest ropa, ale przeciwnie, produkcja ropy stale choć wolno spada, wzgl. bardzo kosztownymi środkami utrzymuje się na niezmięnionej wysokości.

Przemysł naftowy polski należy jednak do przemysłów bardzo żywotnych, t. zn. że umie dostosowywać się do zapotrzebowań rynku. Obecnie bardzo poszukiwanym produktem na rynku jest benzyna — i jak ogólnie wiadomo — zapotrzebowanie tego towaru wzrasta w bardzo szybki sposób. Wobec tego przemysł nasz, orjentując się w wytworzonej sytuacji, dąży wszelkimi siłami do pokrycia tego zapotrzebowania. W tym celu rozbudowuje swoje rafinerje w kierunku uzyskiwania największych ilości węglowodorów lekkich, starając się z jednej strony wydostać z ropy możliwie wszystkie węglowodory lekkie, przez wystawienie nowych wież dystylacyjnych i t. p., z drugiej strony zaczyna wprowadzać u siebie rozmaite dystylacje rozkładowe tzw. „Cracking”. Poza to korzysta ze stojącego mu do dyspozycji drugiego surowca t. j. gazu ziemnego, z którego stara się wydostawać gazolinę tam wszędzie, gdzie tylko znajdują się w gazie dostateczne jej ilości.

Gazoliniarnie polskie uzyskują około 300 do 320 wagonów gazoliny miesięcznie. Wskutek osiągnięcia tej ilości o średnim ciężarze gatunkowym 0.670/80, potrafił przemysł obniżyć przec. ciężar gat. benzyny z 0.755/65, na benzynę 0.720/30. Większość gazoliniarni pracuje metodą adsorpcyjno-węglową, jedna tylko grupa pracuje metodą kompresyjną.

Jak wiadomo, wadą gazoliny uzyskiwanej jedną, czy drugą metodą jest to, że gazolina ta zawiera za dużo rozpuszczonych w sobie najlżejszych węglowodorów i wykazuje przy wszelkich manipulacjach bardzo wysoki procent strat, dochodzący do 15%. Gazoliniarnie nasze — jak z tego widzimy — są to tylko fabryki surowego produktu.

Najlepiej pracujące gazoliniarnie w Borysła-

wiu uzyskują około 150—160 g gazoliny z 1 m³ gazu, wobec tego około 100 g najlżejszych węglowodorów przechodzi przez gazoliniarnie do t. zw. „gazu suchego”.

Przeciętnie w 1 m³ gazu borysławskiego znajduje się:

Propanu	C ₃ H ₈	= 70.0 g
Butanów	C ₄ H ₁₀	= 57.0 „
Pentanów	C ₅ H ₁₂	= 41.5 „
Heksanów	C ₆ H ₁₄	= 37.8 „
Heptanów	C ₇ H ₁₆	= 26.3 „
Oktanów	C ₈ H ₁₈	= 12.9 „
Nonanów	C ₉ H ₂₀	= 5.0 „
Cieęższych	C _n H _{2n+2}	= 2.5 „
razem		<u>253.0 g węglowodorów</u>

cięższych od metanu i etanu.

Przemysł amerykański już od roku 1922 zajął się najlżejszymi węglowodorami, jak butanem i propanem, które pod stosunkowo małym ciśnieniem można skroplić, a które posiadają bardzo wysoką wartość kaloryczną, i wobec tego mogą być łatwo używane tam wszędzie, gdzie chodzi o potrzebę, czy to podwyższenia wartości kalorycznej gazów słabych, czy to wprost gazu o wysokiej wartości kalorycznej.

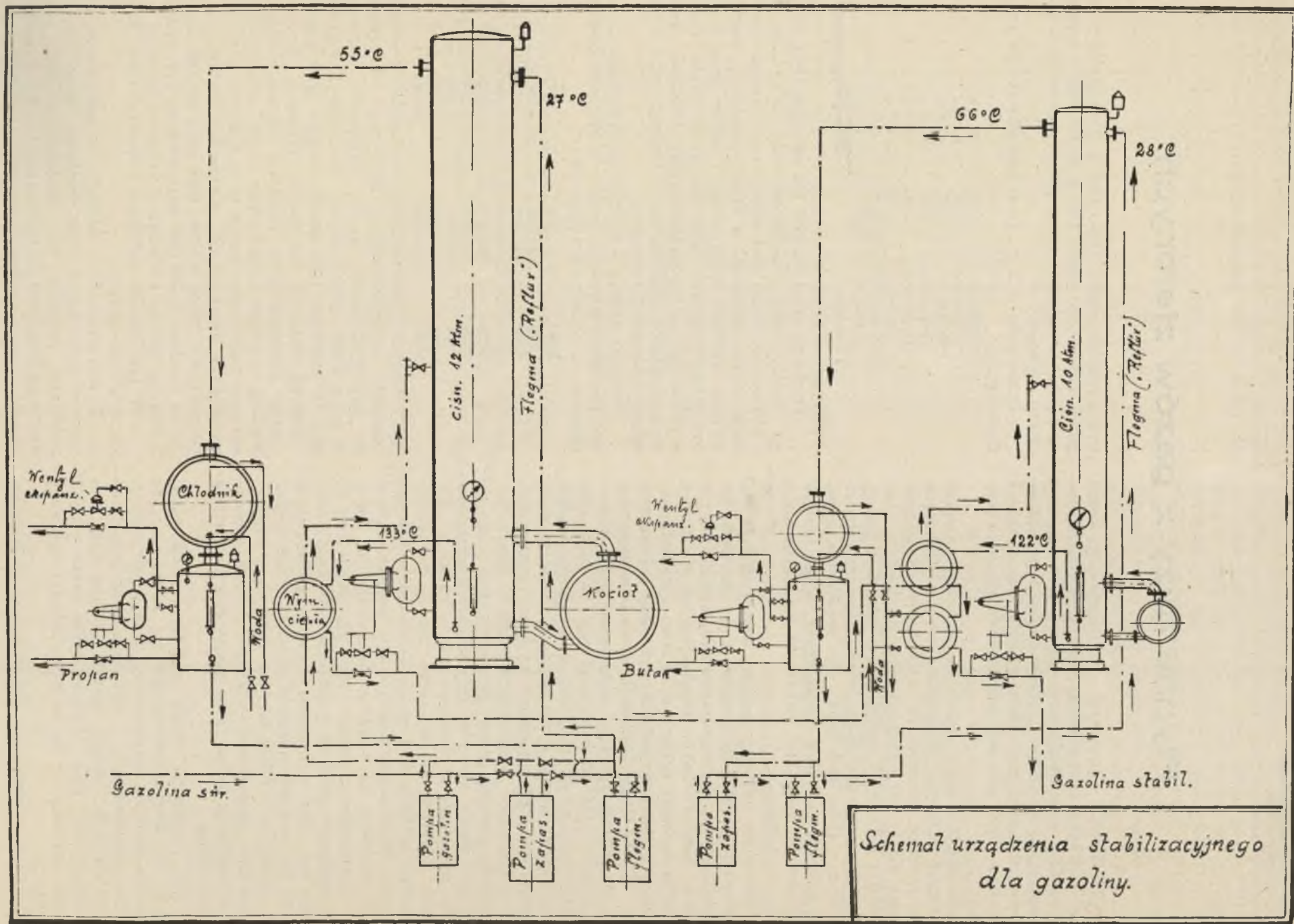
Poniższa tabela wykazuje nadzwyczajny rozwój produkcji płynnych gazów w Stanach Zjednoczonych, w latach od 1922—29:

Rok	gall. am.	tonn
1922	222.641	490
1923	276.863	610
1924	376.488	830
1925	403.674	960
1926	465.085	1.030
1927	1.091.005	2.400
1928	4.522.899	10.000
1929	9.925.698	22.000

Półroczne sprawozdania w ostatnich czasopismach amerykańskich z 1930 roku wskazują, że zapotrzebowanie gazów płynnych wzrosło w roku 1930 przynajmniej do ilości 25,000.000 gal. W ostatnich miesiącach sprawa tych gazów płynnych stała się tak dalece aktualną, że cały szereg przedsiębiorstw instaluje fabryki butanu. Według ostatnich sprawozdań około 7,000.000 dol. zostanie zainwestowanych w te fabryki, a z nich największa należąca do „California Natural Gas Corporation”, którą w lipcu tego roku zaczęto montować kosztem 1,000.000 dol., produkować będzie 2 wagony butanu i 3 wagony propanu dziennie.

W jaki sposób uzyskuje przemysł amerykański te płynne gazy?

Zapotrzebowanie rafinerji w odniesieniu do surowej gazoliny, o coraz bardziej stałych właściwościach, zmusiło do usuwania z tego produktu najlżejszych frakcyj przez t. zw. „przewietrzanie”, czyli wydmuchiwanie najlżejszych czę-



Schemat urządzenia stabilizacyjnego dla gazoliny.

ści, metodą przyjętą niestety i w naszych stosunkach, co powodowało ogromne straty. W ostatnich latach, kiedy zapoznano się dokładnie z działaniem wysokich wież dystalacyjnych, oraz z możliwością dokładnego odseparowania najlżejszych węglowodorów przez rektyfikowanie gazoliny w wysokich wieżach dystalacyjnych pod zwiększonym ciśnieniem, zaczęto produkować płynne gazy, jak propany i butany.

Firma „Gazolina“ zaprowadziła przed dwoma laty pierwsze stabilizowanie gazoliny, również systemem amerykańskim, jednak bez rektyfikowania najlżejszych węglowodorów i sprzedaje ten produkt pod nazwą „gazol“, który jako produkt surowy wykazuje jednak bardzo wysokie prężności par, wskutek czego wymaga silnie zbudowanych naczyń transportowych.

Koncern „Małopolska“ na jednej ze swych gazoliniań „Gracja“ w Borysławiu kończy montować najnowszy system stabilizatora, oraz wież rektyfikacyjnych dla uzyskiwania stabilizowanej

gazoliny, oraz technicznie czystych propanów i butanu. Schemat, uwidoczniony na rysunku umieszczonym na poprzedniej stronie (530), objaśnia dokładnie przebieg pracy tego systemu.

Uzyskiwane propany i butany zajmują pośrednie miejsce między gazami a płynami i tak: pod lekkim ciśnieniem zachowują się jak płyny, pod ciśnieniem normalnym jednej atmosfery jak gazy, i mogą być magazynowane, oraz transportowane jako płyny, pod ciśnieniem, w specjalnych cysternach, kotłach, butlach stalowych i beczkach.

Niżej umieszczona tabela obejmuje dane fizyczne najniższych 6 węglowodorów:

Płynne węglowodory znalazły swe pierwsze zastosowanie w Ameryce dla celów opałowych i to w osiedlach farmerów, daleko położonych od sieci, czy to gazów ziemnych, czy też gazów sztucznych.

Użycie to było początkiem szybkiego rozwoju przemysłu gazów płynnych, i tak w Ameryce było osiedli

Własności węglowodorów

	Metan	Etan	Propan	Butan	Iso-Butan	Pentan	Iso-Pentan	Hexan
Punkt topliwości w °C	-186.00	-172.00	-151.00	-135.00	-145.00	-131.50	-159.72	-94.27
Ciężar gatunkowy		0.3779	0.509	0.5845	0.5647	0.6312		0.6641
Prężność par przy 15,5 °C w Atm.		33.95	6.46	0.77	1.69			
26,67 „ „		43.37	8.99	1.61	2.75			
38,0 „ „			12.09	2.63	4.14		0.40	
49,0 „ „			15.81	3.93	5.83	0.54	0.97	
Średni współczynnik rozszerzalności w temp. - 17 do + 10°		0.0028	0.00143	0.00096	0.00113	0.00081		0.00070
Średni współczynnik rozszerzalności w temp. + 10 do + 50°			0.00180	0.00113	0.00128	0.00089		0.00078
Punkt wrzenia	-164.00	-93.00	-45.00	+ 1	-12	+ 36	+ 28	+ 69
Ciepło parowania przy punkcie wrzenia	123.60	116.72	101.62	91.91	88.13	84.97		79.53
Krytyczna temperatura w °C		32.22	97.22	133.50	153.13	197.22	187.78	234.80
„ ciśnienie w Atm.	47.10	49.80	46.39	37.50	35.80	34.00	26.01	31.92
Ciężar gatunkowy (Pow. = 1)	6.554	1.049	1.562	2.085	2.067	2.490	2.590	2.974
Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu	0.329	0.280	0.262	0.253	0.256	0.248	0.248	0.245
Granice zapalności w % gazu dolna:	5.3	3.2	2.4	1.9		1.4		
„ „ „ „ górna:	14.00	12.5	9.5	8.5		8.0		
Szybkość zapłonu w 1“ rurze	0.66	0.85	0.82	0.82		0.83		
Mieszanka w % gazu najszybszego zapłonu	9.97	6.53	4.71	3.99		2.93		
Ilość m ³ pow. dla spalania 1 m ³ gazu	9.57	16.72	23.92	31.10	31.10	38.28	38.28	45.41
Wartość calor. w 1 kg.		12.145	11.640		11.421	11.626		11.424
„ „ w 1 m.	8.967	15.663	22.377		29.064	35.644	35.867	41.830
1 kg. płynu daje litrów		778	517	388	391	325		271

Zestawienie powyższe oparte na danych:

1) U. S. Bulletin of Mines Nr. 279.

2) International Critical Tables i publikacje Dana, Jenkins, Burdich and Timm „Refrig. Eng.“ 12—387 (1926)

3) Hand Book of Casinghead Gas by Henry P. Westcott 1922.

4) Properties of Liquefied Hydrocarbons as affecting their Usage by Lyman M. Van. der Pyle — 1930 N. P. N. Nro. 30.

w roku 1928	20.000
„ 1929	55.000
„ 1930	ponad 100.000

będących członkami Towarzystw, dostarczających do domów gazów płynnych w cylindrach, przy cenie 9.5—14.5 ct. am. za funt amer.

Dalszym rozwojem tego przemysłu było zastosowanie płynnych gazów do karboryzacji gazów o małej wartości kalorycznej. Jak wiadomo, uzyskiwanie gazu o niskiej wartości kalorycznej jest stosunkowo bardzo tanie w stosunku do gazów o wysokiej wartości kalorycznej. Wskutek tego cały szereg gazowni zamiast karboryzować gaz olejem gazowym, karboryzuje go skutecznie metodą znacznie tańszą, bo metodą „na zimno“, przez domieszanie gazów płynnych. (W Polsce gazownia w Łodzi).

Cały szereg gazowni w Ameryce magazynuje butany w większych ilościach, ażeby w punktach szczytowego zapotrzebowania pomagać sobie odpowiednią mieszaniną i wobec tego koszty instalacyjne podobnych gazowni, nie wymagających wielkich rezerw, są znacznie niższe od rozbudowanych na wszelkie zapotrzebowanie szczytowe.

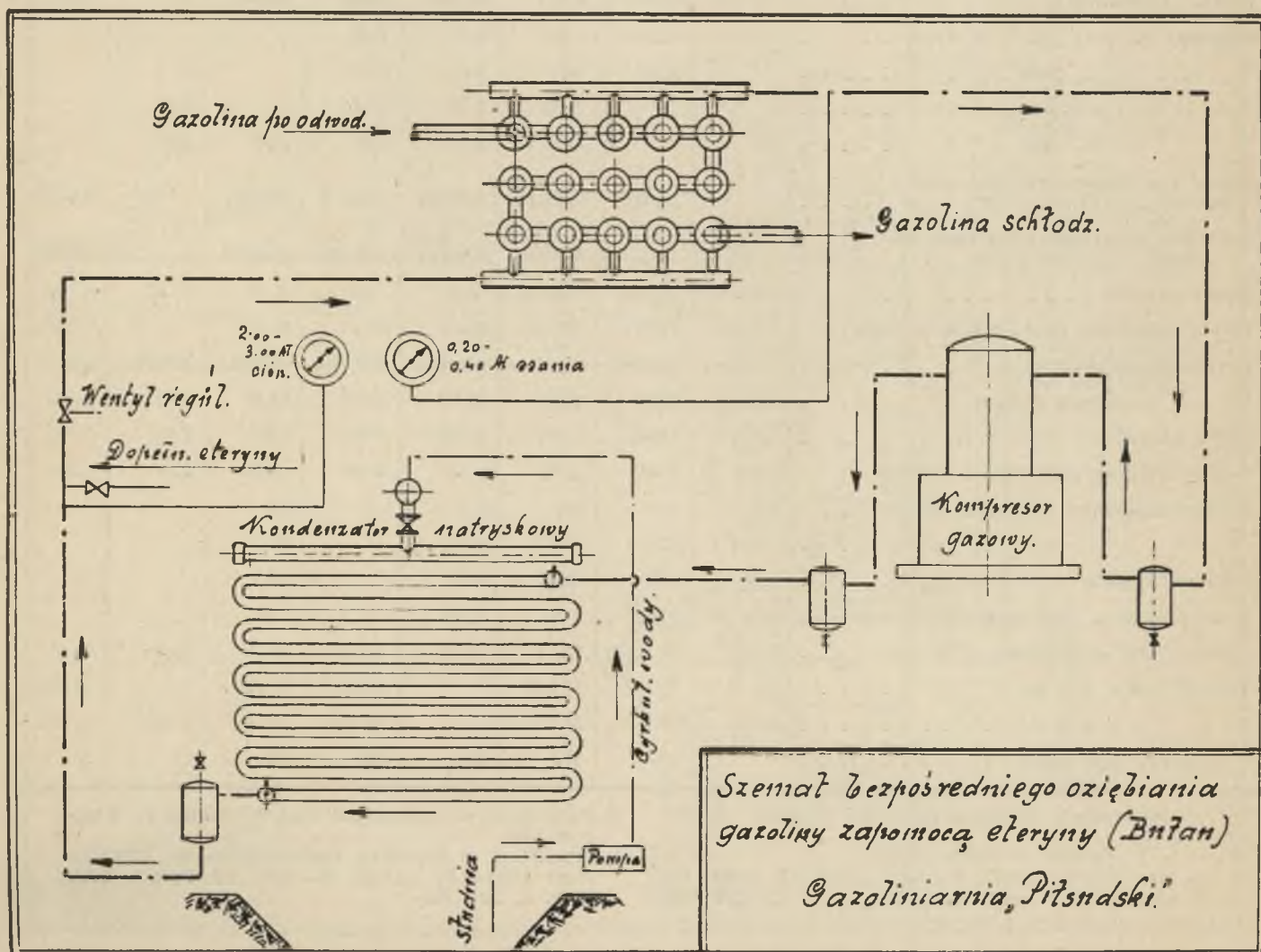
Propanu płynnego używa się jako opału przy automatycznych refrigeratorach w wagonach kolejowych. W Ameryce nie ma ani jednego laboratorium przemysłowego, jakoteż szkolnego, któreby nie używało propanu, wzgl. butanu do swoich

palników, o ile nie są połączone z rurociągami gazu ziemnego.

Przemysł metalurgiczny używa również wielkich ilości tych płynnych gazów w celach ogrzewania, hartowania, pokrywania metalem, spawania specjalnie miękkich metali, zaś przemysł ceramiczny dla polewania i wogóle tam wszędzie, gdzie potrzeba wysokiej temperatury.

Niskie ciśnienie, a wysokie stosunkowo ciepło parowania, pozwala specjalnie butanu używać jako środka chłodzącego w kompresorach dla wytwarzania zimna.

Tam wszędzie w przemyśle, gdzie za mało mamy środków chłodzących, użycie kompresorów butanowych bardzo dobrze się nadaje, ponieważ kompresory te pracują pod niskim ciśnieniem i wymagają wskutek tego bardzo tanich inwestycji. Jako przykład podaję schemat takiego urządzenia chłodniczego na gazolinii „Piłsudski“ w Borysławiu, należącej do Koncernu „Małopolska“, na której dawał się odczuwać brak zimnej wody w lecie i wskutek tego gazolinia ta w miesiącach letnich nie mogła wytwarzać lekkiej gazoliny. Przez zaprowadzenie małego urządzenia chłodniczego, obniżono temperaturę dystalujacej z adsorberów gazoliny do 10°C nawet i w lecie, co spowodowało naturalnie wzrost produkcji. Uzyskanie 4.500 Cal. zimna wytwarza się pracą 1.5 do 2 K. M.



Z doświadczeń nad otrzymywaniem olejów transformatorowych z rop polskich.

WYSOKIE wymagania, jakie przemysł elektro-techniczny stawia olejom transformatorowym, spowodowały, że fabrykacja tych olejów należy dziś do najtrudniejszych zadań techniki rafinacyjnej. Zwłaszcza wymagania co do trwałości oleju, jego odporności na działanie powietrza w temperaturze podwyższonej, są bardzo rygorystyczne i t. zw. „liczba zesmalania“, mająca stanowić kryterjum tej trwałości, jest przez komisje, normalizujące własności omawianych olejów, systematycznie obniżana.

Trudności otrzymywania olejów o własnościach odpowiadających tym normom stworzyły pogląd, że tylko niektóre, nieliczne gatunki rop nadają się do fabrykacji olejów transformatorowych. Najlepszą pod tym względem opinią cieszą się, jak wiadomo, ropy rosyjskie. Odnośnie rop polskich panował wśród obcych pogląd (który w znacznej mierze jeszcze dziś przeważa), że nie są one do tego celu odpowiednim surowcem. Co więcej, kiedy kilka lat temu Stowarzyszenie niemieckich elektrotechników (V. D. E.) zaostrzyło normy, dotyczące się liczby zesmalania, wymagając ażeby nie przekraczała ona 0.1%, spotykaliśmy się ze zdaniem polskich techników naftowych, że warunkowi takiemu oleje transformatorowe z polskich rop nie odpowiadają, a w wypadkach najlepszych dają wartości stojące na granicy wymagań.

Poruszona tu sprawa nasuwa pytanie o charakterze zasadniczym, już wielokrotnie na terenie techniki przetwórczo-ropnej dyskutowane, a mianowicie: czy dla otrzymania produktu o określonych własnościach decydującym jest surowiec, z którego ma się go otrzymać, czy też metody, jakimi chce się go otrzymać? Problem ten jest częścią ogólniejszego problemu, który rozpatrywany na płaszczyźnie szerszej — w chemii i technologii chemicznej wogóle — w wielu wypadkach rozstrzygany był w tym sensie, że materiał wyjściowy odgrywa rolę drugorzędną w porównaniu z warunkami pracy. Do takich procesów należą niektóre reakcje termiczne; n. p. przy procesach pyrogenizacyjnych stwierdzono niejednokrotnie, że z różnych materiałów wyjściowych, przy zachowaniu pewnych warunków, dochodzi się do tych samych produktów końcowych.

Odnośnie kwestji oksydacji olejów transformatorowych zanotować należy zdanie wybitnego znawcy tej materji Typke'go¹⁾, który pisze: „należy się przeciwstawić pogładowi, że najważniejszem dla zachowania się oleju przy oksydacji jest jego pochodzenie“. Doświadczenia opisywane w tym samym artykule wykazują, że nie pochodzenie oleju, ale stopień rafinacji są miarodajne dla łatwości jego utleniania. Z każdego oleju, twierdzi autor, czy jest typu parafinowego czy naftenowego, otrzymać można olej o małej tendencji do kwaśnienia, i odwrotnie.

Obok wyszukiwania najbardziej do danego celu nadających się surowców, spotykamy się też z mnóstwem prac, które zmierzają do osiągnięcia pozytywnych wyników przez stosowanie specjalnych metod rafinacyjnych. Z najnowszych prób wymienić tu należy metodę rafinacji przy pomocy dodatku pewnej ilości mydeł (Fällungs-Verfahren), opisaną przez Schwarza²⁾, który z surowców dających przy zwykłej rafinacji olejów transformatorowych o wymaganych własnościach, takie oleje otrzymuje. W czasach ostatnich Fritz Franck³⁾ podaje, że przez rafinację metodą Edeleanu uzyskał oleje transformatorowe o liczbie zesmal. 0.04% z tych samych dystylatów, które przy zwykłej rafinacji dawały oleje o liczbie zesmalania 0.18%.

Skłaniając się do poglądu, że przy przeróbce ropy z różnych jej gatunków można dojść do produktów o podobnych własnościach, zależnie od stosowanych metod przetwórczych, — przystąpiliśmy do badania różnych gatunków polskich rop pod kątem możliwości otrzymywania z nich olejów transformatorowych.

Kwestja oceny jakości oleju transformatorowego nie jest sprawą łatwą; w wielu wypadkach określenie zwykłych cech charakterystycznych jest niewystarczające, a przydatność oleju okazuje się dopiero po przeprowadzeniu praktycznej próby w transformatorze. Konkretyzując jednak postawione sobie zadanie, zmierzaliśmy do otrzymania z różnych rop małopolskich olejów o liczbie zesmalania poniżej 0.1% według normy niemiec-

1) Zeit. f. Angew. Chemie Nr. 6, 1928.

2) Petroleum, Nr. 19, 1928.

3) Erdöl u. Teer, Nr. 21, 22, 1930.

kiej, przy stosowaniu metody V. D. E., t. j. ogrzewania przez 70 godzin w temperaturze 120°C w strumieniu tlenu, i traktowania zesmolonego oleju według znanego przepisu Kisslinga dla określania liczby smołowej. Metodę V. D. E. przyjęliśmy ze względu na znaczne rozpowszechnienie jej u nas, łatwość reprodukowania jej, i otrzymanie bardzo zgodnych wyników.

Rafinowaliśmy dystylaty olejowe otrzymane z poszczególnych typów naszych rop, a więc z ropy parafinowej (Borysław, Bitków), półparafinowej (Schodnica), mieszaniny rop bezparafinowych i kilku gatunków rop bezparafinowych, występujących u nas w większych ilościach (Potok, Grabownica, Harkłowa, Krościenko), a predestynowanych szczególnie do fabrykacji olejów transformatorowych ze względu na niskie punkty stygności.

Poniższa tabela (Tab. I) obejmuje własności olejów transformatorowych, z tych rop otrzymanych.

Tabela I.

Olej transformatorowy	C. g.	Wiskoza °E ₂₀	P u n k t		Popiół %	Liczba kwasowa %	Liczba zesmal.	
			zapal- ności °C	stygności °C			s u s z o n o	
							10 min. %	do stał. wagi %
Z ropy „Borysław“ . .	0.874	6.59	180	— 5	0.0015	0.030	0.074	0.066
z mieszan. rop bezparaf.	0.889	6.30	175	— 31	0.0013	0.030	0.071	0.067
z ropy „Grabownica“ .	0.882	4.79	158	— 32	0.0037	0.027	0.046	0.038
z ropy „Harkłowa“ . .	0.895	7.17	165	— 33	0.0005	0.030	0.095	0.087
z ropy „Potok“	0.891	6.08	160	— 32	0.0031	0.036	0.075	0.069
z ropy „Krościenko“ .	0.896	6.15	163	— 41	ślady	0.018	0.082	0.078
z ropy „Schodnica“ . .	0.894	5.93	163	— 16	0.0015	0.036	0.074	—

Jak widać otrzymano ze wszystkich wymienionych rop oleje o liczbie zesm. poniżej 0.1%. Poszczególne wyniki wahają się dość znacznie: od 0.04% (z ropy Grabownica) do 0.095% (z ropy Harkłowa), a to z tego powodu, że różnice w traktowaniu poszczególnych olejów były stosunkowo nieznaczne; z przebiegu jednak rafinacji i zachowania się olejów wydaje się nam rzeczą pewną, że indywidualizując bardziej sposoby rafinacji dla dystylatów z poszczególnych gatunków rop — otrzymać można wyniki bardziej do siebie zbliżone.

Przez stanie na powietrzu w naczyniu otwartym i pod wpływem działania światła, liczba zesm. jak również liczba kwasowa, ulegały minimalnym zmianom i tak n. p.:

Data	L. zesmalania oleju	L. kwasowa oleju
10. XII. 1929	0.074%	0.028
7. II. 1930	0.074%	0.030
1. V. 1930	0.073%	0.030
15. VI. 1930	0.094%	0.031

W pracach naszych zajmowaliśmy się różnymi metodami rafinacyjnymi; tu podajemy jedynie spostrzeżenia odnośnie działania klasycznych

czynników rafinacyjnych, a mianowicie: kwasu siarkowego, ługu i proszków odbarwiających.

Każda rafinacja kwasem siarkowym ma na celu uodpornienie oleju na działanie powietrza, światła i temperatury, przez usunięcie związków łatwo podlegających tym wpływom. Działanie kwasu siarkowego obejmuje reakcje polimeryzujące, sulfonujące i utleniające. I choć odbywają się one obok siebie równolegle i równocześnie, można jednakże przypuścić, że w pierwszym stadium działania kwasu siarkowego mają miejsce przede wszystkim reakcje typu pierwszego; produkty reakcji nie rozpuszczają się w oleju i wypadają z niego. Przy dalszym kwaszeniu mają miejsce reakcje typu drugiego i trzeciego, których produkty częściowo rozpuszczają się w oleju, co odbija się ujemnie na jego trwałości. Stąd też znane jest zjawisko przekwaszenia oleju i w tym wypadku produkty rafinacji są mało odporne na działanie wymienionych wyżej czynników.

Jest również znanym zjawiskiem, że zbyt

wielka ilość kwasu siarkowego, użyta do rafinacji olejów transformatorowych, powoduje wysokie liczby zesmalania tych olejów. Zjawisko to bardzo jaskrawo wystąpiło podczas naszych badań.

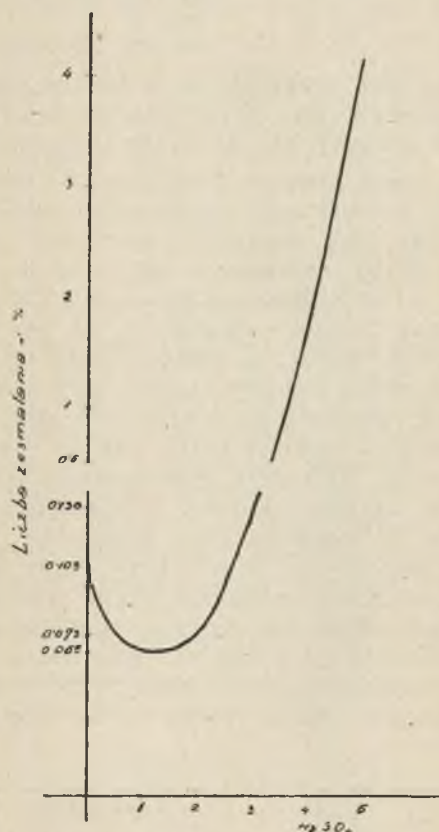
Dystylat olejowy doprowadzony przez uprzednią rafinację kwasem siarkowym do liczby zesmal. 0.1% — rafinowaliśmy w dalszym ciągu, dodając równe porcje kwasu siarkowego. Neutralizując za każdym razem próbkę zakwaszonego oleju, oznaczaliśmy jego liczbę zesmal. Następował początkowo jej spadek, liczbę zesmal. osiągała swoje minimum, poczem następował gwałtowny jej wzrost. (patrz wykres).

	liczba zesmalania oleju
	0.103%
po 1-szej porcji H ₂ SO ₄	0.065%
„ 2-giej „ „	0.073%
„ 3-ciej „ „	0.130%
„ 4-tej „ „	1.710%
„ 5-tej „ „	4.170%

To optimum jest jednakże dla olejów z różnych gatunków rop różne. Najkorzystniejsze własności, uzyskane w pewnych warunkach, przez działanie określoną ilością H₂SO₄ — z innych gatunków ropy, w tych samych warunkach rafinacji

nie dadzą się uzyskać. Identyczny sposób rafinowania i ta sama ilość kwasu siarkowego, które przy podanym wyżej opisie rafinacji dały z mieszaniny rop bezrafinowych olej o l. zesm. 0.065%, przy ropie borysławskiej nie osiągnęły jeszcze optimum efektu rafinacyjnego; licz. zesm. wypadła 0.0085%. Dopiero następna porcja kwasu siarkowego dała licz. zesm. najniższą, t. j. 0.066%, a dalsze ilości kwasu powodowały już jej wzrost, dochodząc przy 5-tej porcji kwasu do 7.40%.

Z kolei olej z ropy „Harkłowa“ wykazywał własności odwrotne; ilość H_2SO_4 , która w podanej wyżej tabeli dała rafinat o licz. zesmal. najniższej a przy oleju z ropy borysławskiej okazała się jeszcze niewystarczająca — przy oleju z ropy „Harkłowa“ już przekroczyła swoje optimum. Z ole-



jów wyprodukowanych z rop „Grabownica“ i „Klimkówka“, w tych samych warunkach rafinacji, wogóle nie można było osiągnąć liczby zesm. niższej jak 0.1%. Oleje te po zesmoleniu dawały osady; przez zmniejszenie ilości kwasu siarkowego polepszały wprawdzie swoje własności, najlepsze jednak w tych warunkach wynosiły dla oleju z ropy „Grabownica“ 0.132%, z ropy „Klimkówka“ 0.232%. Dopiero uprzednie — przed dodaniem kwasu siarkowego — przygotowanie dystylatu, pozwoliło na uzyskanie dodatnich wyników jak np. oleju z ropy „Grabownica“ o licz. zesm. 0.038%

Jakość dystylatu — jak przy każdej zresztą rafinacji — odgrywa przy rafinowaniu olejów transformatorowych rolę szczególnie ważną i wpływa na ilość H_2SO_4 , a w wielu wypadkach wogóle uniemożliwia otrzymanie olejów o żądanych własnościach.

Konserwująca dystylacja, odpowiednia deflegmacja i dystylat o małej zawartości substancji kwaśnych, wpływają w sensie dodatnim na przebieg rafinacji i liczbę zesmalania. Od jakości dystylatu zależy również moc kwasu, jaka może, wzgl. musi być zastosowana. Wbrew utartym przekonaniom, że dymiący kwas siarkowy działa zawsze szkodliwie na jakość olejów transformatorowych, stwierdziliśmy, że z pewnych dystylatów dopiero pod wpływem dymiącego kwasu otrzymaliśmy oleje o odpowiednich liczbach zesmalania; z większości jednak dystylatów pod wpływem dymiącego kwasu otrzymywało się oleje o liczbach zesmal. bardzo wysokich, często niedających się oznaczyć, ponieważ oleje po 70 godz. ogrzewaniu zawierały już osady.

Ogólnie wzięwszy, pokrywały się wyniki, otrzymane przez nas podczas doświadczeń nad rafinowaniem kwasem siarkowym olejów transformatorowych, produkowanych z naszych rop, z wynikami, znanymi z literatury danego przedmiotu.

Natomiast na pewne różnice natknęliśmy się przy rafinacji proszkami odbarwiającymi. Wyniki otrzymane przez nas wskazują, że w pewnych warunkach rafinacja proszkami odbarwiającymi — jeśli chodzi o liczbę zesmal. — odbija się na oleju ujemnie. Stoi to poniekąd w sprzeczności z utartymi pojęciami w tej kwestji.

Typke⁴⁾ powiada ogólnie, że liczbę zesm. w olejach, odpowiadających niemieckim przepisom, można przez traktowanie ziemią odbarwiającą obniżyć. Jest rzeczą powszechnie wiadomą, że proszki odbarwiające są skutecznie używane nie tylko do rafinowania, ale i jako środek do odświeżania olejów transformatorowych. Znane są metody⁵⁾ regenerowania ich na tej drodze.

W literaturze⁶⁾ spotkaliśmy się ze wzmiankami, które wskazują na szkodliwość działania proszków odbarwiających, odnośnie trwałości olejów transformatorowych. Uczynione to jest jednak niejako mimochodem, bez podkreślania i szerszego omówienia tego niezmiernie ciekawego zjawiska.

Do cytowanego wyżej zdania, w którym mowa jest o możliwości obniżenia licz. zesm. przy pomocy proszków, dodaje Typke, że „zbyt wielkie ilości (proszku) mogą jednak działać szkodliwie“; również w tabeli podanej przez Dr. Schwarz'a⁷⁾, w której zebrane są wyniki badań metodą szwajcarską olejów transformatorowych, rafinowanych w rozmaity sposób, czytamy:

	osad po 1 tygodn.	osad po 2 tygodn.	liczba kwas. po 2 tygodn.
dystylat rafinowany			
z dodatkiem mydła	0.30	0.75	0.40
detto + 8% florydyny	0.45	0.95	0.45

Widzimy zatem pogorszenie się własności po dodaniu ziemi odbarwiającej; autor artykułu je-

⁴⁾ Petroleum, Nr. 16, 1928.

⁵⁾ Wischin, Petroleum, Nr. 14, 1927.

⁶⁾ W rozmowie prywatnej jeden z polskich techników na podstawie swoich doświadczeń, potwierdził nasze obserwacje.

⁷⁾ l. c.

dnak zarówno przy omawianiu tabeli, jak i we wnioskach ostatecznych z całości pracy na szczegól ten nie zwraca uwagi.

W doświadczeniach naszych stwierdziliśmy wielokrotnie, że olej rafinowany kwasem siarkowym i neutralizowany ługiem, po dodaniu proszku odbarwiającego pogarszał swoją liczbę zesm. (rafinowaliśmy proszkiem w sposób powszechnie przyjęty, t. j. przez mieszanie proszku z olejem w ciągu kilkunastu minut w temperaturze około 90—100°C). Zjawisko to obserwowaliśmy pod kątem gatunku ropy, z jakiej otrzymany był olej, traktowany proszkiem, gatunku proszku, jaki był stosowany (naturalny czy sztuczny), wreszcie ilości używanego proszku. Okazało się, że gatunek ropy nie wpływał na wynik; dla porównania proszkowaliśmy również olej transformatorowy z ropy rosyjskiej. Obojętne było, czy używano proszku naturalnego (Florydyny), czy sztucznego (Tonsilu lub Montany); biorąc pod uwagę cytowany artykuł Typke'go spodziewaliśmy się, że wpłynie na wynik ilość dodawanego proszku, jednakże miejsca to nie miało.

Poniżej podajemy szereg przykładów:

ropa z jakiej otrzymany był olej	liczba zesmal. oleju przed proszkowaniem	ilość i jakość dodanego proszku	liczba zesmal. oleju po proszkowaniu
mieszana rop bezparafin.	0.089%	5% Montany	0.114%
"	0.091%	7% "	0.123%
"	0.091%	7% Florydyny	0.134%
"	0.065%	7% Tonsilu	0.687%
"	0.065%	7% Florydyny	0.665%
"	0.075%	7% "	0.193%
"	0.065%	7% Tonsilu	0.180%
"	0.075%	3% Florydyny	0.179%
"	0.080%	7% Tonsilu	0.620%
„Grabownica“	0.179%	10% Florydyny	0.200%
„Klimkówka“	0.065%	7% "	0.118%
ropa rosyjska	0.065%	7% Tonsilu	0.111%

Jak widać, efekt dodawanego proszku był we wszystkich cytowanych wypadkach ujemny; stopień pogarszania się jednak liczb. zesm. w poszczegól-

niej olej był kwaszony, tem ujemniej na liczb. zesmal. wpływała późniejsza rafinacja proszkiem. W kilku wypadkach stwierdziliśmy, że przy słabym kwaszeniu, rafinacja proszkiem nie tylko nie pogarszała, ale poprawiała nawet liczbę zesmalania.

I tak na przykład:

olej z ropy „Grabownica“	ilość użytego H ₂ SO ₄	ilość użytego proszku	liczba zesmalania
	15%	—	osad
	15%	5% Montany	0.273%
	8%	—	osad
	8%	10% Florydyny	0.132%

olej z ropy „Klimkówka“	ilość użytego H ₂ SO ₄	ilość użytego proszku	liczba zesmalania
	15%	—	0.179%
	15%	10% Florydyny	0.200%
	8%	—	0.314%
	8%	10% Florydyny	0.233%

Z obu tych przypadków widoczne jest, że dodatek proszku do oleju słabiej zakwaszonego działa korzystniej, niż do silnie zakwaszonego.

Nie mając jeszcze dostatecznej ilości materiału, nie wysnuwamy ostatecznych wniosków co do stosunku, jaki zachodzi pomiędzy pogarszaniem się liczby zesmalania olejów pod wpływem proszku, a uprzednim kwaszeniem. Wydaje się nam jednak rzeczą niewątpliwą, że pewna zależność istnieje, wyłączna bowiem rafinacja samym tylko proszkiem odbarwiającym, bez uprzedniego kwaszenia, pozwala na otrzymanie olejów o liczbie zesmalania poniżej 0.1%, jak to ilustruje poniższa tabela. Rafinację przeprowadziliśmy w ten sposób, że dystylat olejowy w rozcieńczeniu benzynowym (w stosunku 1:1) sączyliśmy w temperaturze pokojowej przez rurę żelazną, wypełnioną proszkiem odbarwiającym (marki „Clarit“); rafinowaliśmy dystylat z mieszaniny rop bezparafinowych i z ropy „Grabownica“. W wypadku pierwszym odebraliśmy tylko jedną frakcję, w drugim cztery, równe co do objętości.

Tabela II.

Oleje transformatorowe otrzymane przez filtrację	C. g.	Viskoza °E ₂₀	P u n k t		Popiół	Liczba kwasowa	Liczba zesmal.	
			zapalności °C	stygności °C			s u s z o n o	
							10 minut %	do stał. wagi %
z mieszaniny rop bezparaf.	0.898	5.08	160	— 32	0	0.018	0.081	—
z ropy „Grabownica“ odciek 1	0.882	4.85	156	— 41	0	0.031	0.089	—
" " " 2	0.885	5.06	160	— 41	0	0.033	0.066	—
" " " 3	0.888	5.14	160	— 41	0	0.035	0.056	0.053
" " " 4	0.888	5.14	160	— 41	0	0.035	0.086	0.084
odcieki 1 + 2 + 3 + 4	0.885	4.99	160	— 41	0	0.035	0.074	—

nych wypadkach był różny. I jeśli nie widać wpływu pochodzenia surowca, oraz jakości i ilości proszku, — to stopień pogarszania się liczby zesm. zdaje się stać w związku z ilością kwasu siarkowego, użytego poprzednio do rafinacji. Im

Z tabeli powyższej wynika, że efekt rafinacyjny proszków odbarwiających w kierunku otrzymywania niskich liczb zesmal. może być dodatni, jeśli dystylaty nie ulegały uprzednio działaniu kwasu siarkowego. A jak poprzednie wy-

niki wskazują, również w tym wypadku, jeśli działanie kwasu siarkowego nie było silne.

Zjawisko to na pierwszy rzut oka wydaje się paradoksalne. Rafinacja fizykalna polega na selektywnej adsorpcji; proszek w pierwszym rzędzie pochłania składniki wysokodrobinowe, chemicznie czynne, a więc właśnie te, które są mało odporne na działanie temperatury i powietrza, i które łatwo się zesmalają. Usunięcie ich z oleju winno zatem wpłynąć na liczbę zesmal. rafinatu dodatnio. Efekt ten istotnie występuje, jak świadczy powyższa tabela. Rozpatrując sprawę tę pod tym kątem, wydaje się też trudne do wytłómaczenia, w jaki sposób może proszek wpłynąć ujemnie na liczbę zasm. olejów, które już pod wpływem kwasu i ługu zostały w znacznej mierze pozabawione składników chemicznie aktywnych; idąc po linii tego rozumowania, musimy dojść do wniosku, że następcza rafinacja proszkiem winna liczbę zesm. poprawić, a w najgorszym razie pozostawić ją bez zmiany. Jeśli bowiem przyjąć, że zbyt silna rafinacja kwasem spowodowała daleko idące zmiany oleju i wpłynęła na tworzenie się związków tlenowych lub siarkowych, w oleju rozpuszczalnych — to tem bardziej należałoby przypuścić, że wpływ proszków będzie dodatni, winien on bowiem związki te zaadsorbować.

Wyjaśnienie tego zjawiska byłoby łatwiejsze, jeśli przyjąć, że mamy tu do czynienia z reakcjami katalitycznymi. Stanowisku, że każdy dobry adsorber jest równocześnie dobrym katalizatorem, przeciwstawia się wprawdzie w swej pracy Ipatjew⁸⁾; w tej samej jednakże pracy wykazuje wielostronne działanie, jako doskonałego katalizatora, tlenku glinowego, składnika występującego w każdym proszku odbarwiającym. Powsta-

jące przez silne działanie H_2SO_4 związki, rozpuszczalne w oleju, a nie dające się usunąć ługiem sodowym, mogą pod wpływem katalicznego działania tlenku glinowego, wzgl. innego składnika proszków odbarwiających, ulegać kondensacji wzgl. rozszczepieniu. (Ipatjew w cytowanej pracy wspomina n. p. o łatwej hydrolizie soli aromatycznych kwasów sulfonowych, w obecności tlenku glinowego jako katalizatora). Powstające produkty reakcji mogą być mniej odporne na działanie tlenu w temperaturze podwyższonej i w konsekwencji wpływać na pogarszanie się liczby zesmalania oleju.

Jak wspomnieliśmy, nie posiadamy jeszcze dostatecznej ilości materiału doświadczalnego, który pozwalałby na ostateczne wyjaśnienie omawianego zjawiska; będzie on przedmiotem naszych dalszych badań, podobnie jak szereg cech i własności olejów transformatorowych z polskich rop, w niniejszym artykule nie poruszonych (skłonności do tworzenia osadu, szybkość „starzenia się“ olejów transformatorowych itd.). Chwilowo zostało tylko stwierdzone, że:

1) ze wszystkich typów rop polskich otrzymać można olej transformatorowy o liczbie zesmalania poniżej 0.1%;

2) Na osiągnięcie niskiej liczb. zesm. rafinacja kwasem siarkowym wpływa korzystnie do pewnej granicy (zależnie od jakości destylatu), po przekroczeniu której liczba zesm. gwałtownie wzrasta.

3) Przez rafinację proszkami odbarwiającymi olejów surowych otrzymać można oleje transformatorowe o niskich liczbach zesm.; rafinacja proszkiem olejów uprzednio traktowanych kwasem i neutralizowanych ługiem wpływa na liczbę zesm. ujemnie, zwłaszcza przy silnym kwaszeniu.

Poczuwamy się do obowiązku podziękowania Panu inż. Czubatemu za dokładne wykonanie niezliczonej ilości oznaczeń liczby zesmalania olejów.

⁸⁾ Aluminiumoxid als Katalisator in der organischen Chemie.

Rentowność Chemicznej Fabryk opartej na chlorowaniu gazu ziemnego.

PRZEMYSŁ, konsumujący znaczne ilości energii, powstaje najczęściej nie w miejscu wydobywania surowca, lecz w miejscu wytwarzania taniej energii, czyto we formie siły wodnej, czy też kopalni węgla lub gazu ziemnego.

Tak n. p. wielkie centra przemysłowe powstały: nad Renem, w Zagłębiu Ruhr, w Lotaryngji, Belgji, na Górnym Śląsku, Morawach, nad Donem i w. i. miejscach wydobywania znacznych ilości węgla kamiennego — a także nad wodospadem Niagary, w Szafhuzie, i wielu okolicach, w których uzyskuje się tanią siłę wodną.

Najmniej wyzyskiwało się dotychczas gaz ziemny jako źródło energii, jakkolwiek nadaje się on do tego celu wyśmienicie, i aczkolwiek istnieją już bardzo zachęcające przykłady racjonalnego zużytkowania gazu ziemnego w Ameryce i Siedmiogrodzie.

Polska posiada na całym Podkarpaciu — wedle zgodnego zdania znanych geologów — bardzo znaczne zapasy tego idealnego źródła energii. — Mimo to dotychczas uczyniono bardzo mało celem wyzyskania tego paliwa.

Wedle Statystyki Karpackiej Stacji Geologicznej Państwowego Instytutu Geologicznego, produkcja gazu ziemnego w Polsce w latach 1926—1929 wynosiła w poszczególnych rejonach w tysiącach m³ następujące ilości:

Okręgi		1926	1927	1928	1929	% 1929
Drohobycz	Borysław	285,612	271,213	277,232	276,235	80,3
	poza Borysł.	59,067	60,733	76,083	99,306	
Stanisławów		78,697	76,117	62,162	42,007	9,2
Jasło . . .		57,946	45,537	44,054	49,135	10,5
Razem . .		481,322	453,600	459,531	466,683	100,0

Jak z powyższego zestawienia wynika, produkcja gazu ziemnego w całej Polsce wynosi około 467 milionów metrów sześciennych, z czego na okręg drohobycki przypada 80% całej produkcji.

Dla porównania zestawimy cyfry te z cyframi produkcji węgla w polskiej części Górnego Śląska, przyczem jako podstawę obliczenia przyjmiemy wartość kaloryczną 1 m³ gazu okrągiło na 10.000 kal., natomiast 1 kg pierwszorzędowego węgla górnośląskiego na 7.000 kal. Teoretycznie więc przedstawia się stosunek kaloryczny tych obydwóch paliw w ten sposób, że 1 m³ gazu odpowiada 1,45 kg węgla. Wobec tego produkcja gazu w Polsce w r. 1929 odpowiada 667.357 tonnom węgla górnośląskiego. Produkcja węgla w r. 1928 wynosiła we wszystkich zagłębiach Polski 40,6, a w 1929 roku 46,2 milionów tonn — to znaczy, że już dzisiaj nasza produkcja gazu odpowiada kalorycznie mniej więcej jednej siódmej wartości całej produkcji węgla. Należy przytem uwzględnić, że tak w okręgu drohobyckim, jak i stanisławowskim produkcja gazu nie jest w całości wyzyskana, a w Daszawie, Gelsendorfie i sąsiednich gminach jest produkcja gazu ze względu na brak zbytu, silnie ograniczona.

W okręgu stanisławowskim stosunki są jeszcze znacznie niekorzystniejsze ze względu na to, że lokalnie na gaz nie ma zbytu, a ograniczenie produkcji gazu, który tutaj zjawia się razem z ropą, jest prawie że niemożliwe.

Przez szereg lat uchodziły też tam w powiecie znaczniejsze, niewyzyskane ilości gazu ziemnego, dochodząc n. p. w roku 1925 w miesiącach kwietniu i maju do 300 m³/min, czyli czyli około 13 milionów m³ miesięcznie. Kalorycznie ilość ta odpowiadała miesięcznie okrągiło 18,600 tonnom węgla górnośląskiego. Nie potrzeba chyba tego specjalnie podkreślać, jaką stratę przez to poniósł majątek narodowy Polski.

Powodu tego marnotrawstwa szukać należy w niedostatecznym rozwoju naszego przemysłu w ogólności, w szczególności jednakże w braku odpowiednich kapitałów, potrzebnych do uruchomienia nowych gałęzi produkcji.

Gaz ziemny jest nie tylko wyśmienitym materiałem opałowym, i to tak przy bezpośrednim spalaniu go w paleniskach, jak w motorach, ale nadaje się także znakomicie do dalszej chemicznej przeróbki na najrozmaitsze wartościowe połączenia chemiczne, które dotychczas wytwarza się tylko zagranicą i to metodami bardzo skomplikowanymi i kosztownymi.

Mam tu na myśli przeróbkę chemiczną gazu

ziemnego drogą chlorowania, celem uzyskania połączeń chemicznych, które nie tylko są produktami bezpośredniej konsumpcji, ale tworzą również punkt wyjścia do dalszej daleko idącej przeróbki.

Fabrykacja ta opiera się na elektrolitycznej przeróbce soli kuchennej na sodę żrącą lub na węglan sodowy. Metoda ta, jakkolwiek technicznie wyśmienicie opracowana i jakkolwiek znacznie tańsza od innych metod, nadaje się do technicznego wprowadzenia tylko tam, gdzie kwestja ubocznego zużycia chloru, wytworzonego przy elektrolizie solanki, jest w zupełności załatwiona.

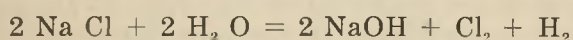
Jak wiadomo, przy elektrolizie solanki tworzą się równocześnie soda żrąca i chlor, i to w pewnym stałym stosunku, a mianowicie na 4 części sody żrącej, 3,4 części chloru. Ponieważ jednak zapotrzebowanie tych obu produktów nie stoi w tym samym stosunku, a mianowicie zużywa się na ogół znacznie większych ilości sody, aniżeli chloru, przeto i fabrykacja ta na drodze elektrolitycznej musi ulec znacznemu ograniczeniu, o ile dana fabryka nie ma możliwości pozbycia całej ilości chloru, czyto w postaci wapna chlorowego, czy też przez zużycie go na miejscu dla jakiegokolwiek dalszej przeróbki. Z tego też powodu wprowadziły fabrykację sody elektrolitycznej tylko te przedsiębiorstwa, które mają zbyt na chlor na miejscu. Tak n. p. używała fabryka w Ludwigshafen nad Renem, która już przed wojną posiadała instalację o mocy 4.000 KM, cały swój nadmiar chloru do fabrykacji indyga. Inna znowu, jak n. p. Griesheim-Elektron, która posiadała jeszcze przed wojną urządzenie elektryczne o mocy 6.000 KM, używała chloru do fabrykacji czterochloru węgla z dwusiarczku węgla. Inne znowu fabryki chlorowały acetylen na połączenia chemiczne, podobne do czterochloru węgla, jak trójchloretylen i t. d., by w ten sposób znaleźć zbyt na chlor, o ile czasowo ze względów konjunkturalnych nie mogły fabrykować wapna chlorowego.

Ekonomicznym warunkiem rentowności fabryki elektrolitycznej jest, jak wspomnieliśmy już wyżej, zarówno tania energia elektryczna, jak i tani surowiec.

I jedno i drugie znajdujemy na miejscu w Drohobyczu w dostatecznej ilości, tu bowiem posiadamy 80% całej obecnej produkcji gazu ziemnego, nadającego się wybornie do popędu silników elektrycznych, i od niepamiętnych czasów istniejące kopalnie nasyconej solanki, które Rząd odstępuje dla celów przemysłowych po cenie kosztów własnych, lub nieznacznie tylko wyższych.

I pozatem nadaje się Drohobycz wyśmienicie jako miejsce wspomnianej fabrykacji. Magistrat miasta odstępuje bowiem, potrzebny pod budowę fabryki teren bezpłatnie, udziela na przeciąg dziesięciolecia zwolnienia od podatków gminnych i dodatków komunalnych do podatków państwowych, obowiązuje się wybudować drogi i udzielić innych jak najdalej idących udogodnień.

Wracam do procesu elektrolizy, który przedstawia się w następujący sposób:



W skrzyniach szczelnie zamkniętych, wypeł-

nionych dotąd solanką, umieszcza się dwie płyty, przez które przepływa prąd elektryczny, powodując chemiczny rozkład solanki. Rozkład ten uwiadcza się w ten sposób, że na obu płytach wywiązują się gazy, a to: na dodatniej chlor, a na ujemnej wodór. Sama solanka podczas procesu tego ulega zmianie o tyle, że ubywa w roztworze soli, a gromadzi się ług sodowy.

Celem oddzielenia obu gazów od siebie i odbierania ich do osobnych miejsc zużycia, rozdziela się skrzynie na dwie połowy zapomocą półprzepuszczalnej diafragmy, sporządzonej z porowatego materiału, który nasiąka solanką i umożliwia w ten sposób przepływ prądu elektrycznego z jednej komory do drugiej.

Teoretycznie byłoby możliwem doprowadzić elektrolizę do zupełnego wyczerpania solanki. — W praktyce jednak proces ten nie da się w ten sposób przeprowadzić ze względu na to, że powstają rozmaite reakcje wtórne, które, w miarę spadku koncentracji, powodują z jednej strony zanieczyszczenie chloru tlenem, lub bezwodnikiem węglowym, z drugiej zaś strony wywołują znaczny spadek wydajności prądu.

Praktycznie uzyskuje się zatem w elektrolizerach, o zwykłych elektrodach, maksymalną koncentrację ługu sodowego 15%, natomiast przy użyciu elektrod rtęciowych 40 do 50%. Ze względu na znaczną inwestycję kapitału nie bierzemy takich elektrolizerów w rachubę, zadawalniając się mniejszą koncentracją w zwykłych elektrolizerach.

Otrzymany z elektrolizerów ług musi wskutek tego podlegać koncentracji, i to w dwóch fazach. W pierwszej koncentruje się go w zwykłej płaskiej wannie do 50%, przyczem cała nieprzerobiona sól wydziela się w stanie stałym. W drugiej fazie koncentruje się ług dalej w kotłach żeliwnych, o pojemności 3.000 kg, a otrzymany ług odlewa się do bębnow blaszanych już jako gotowy produkt. Wydzieloną przy koncentracji sól wprowadza się z powrotem do procesu, dosycając ją ewentualnie słabą solanką.

Pierwsza faza koncentracji odbywa się przez zużytkowanie do tego celu ciepła wydmuchu, przewidzianych w naszym wypadku dwu motorów spalinowych, a więc bez wszelkich kosztów, druga faza natomiast przy pomocy opału gazowego.

Soda żrąca i ewentualnie wodór stanowią już produkty, nadające się bezpośrednio do handlu. Chlor natomiast zostaje zużyty do chlorowania gazu ziemnego na chloroprodukty, co stanowi drugą część fabrykacji.

Chlorowanie gazu ziemnego jest, inaczej niż by się to na pierwszy rzut oka wydawało, reakcją nader skomplikowaną. Przedewszystkiem już dlatego, że gaz ziemny nie posiada jednolitego składu chemicznego, lecz składa się, zależnie od pochodzenia, z 85 do 97% metanu, obok pewnej ilości wyższych homologów, mniej lub bardziej łatwo się kondenzujących, i pewnej ilości węglowodorów nienasyconych. Gaz daszawski n. p. zawiera 97 do 98% czystego metanu, obok pewnych ilości etanu i wyższych homologów.

Zależnie od składu chemicznego homologów,

zawartych w gazie, odbywa się proces chlorowania przy tych samych nawet warunkach technicznych rozmaicie, a to w ten sposób, że najpierw chlorują się homologi najwyższe, później coraz niższe, a najtrudniej sam metan. W dalszym ciągu chlorują się najłatwiej składniki szeregów nienasyconych, najtrudniej zaś szeregu nasyconego.

Ze względu na różne zachowanie się poszczególnych składników gazu ziemnego przy chlorowaniu, chlorują się przede wszystkim składniki nienasycone i łatwo kondensujące się, i zanieczyszczają produkty chlorowania czystego metanu indywiduami chemicznymi, które nie mając chwilowo praktycznego zastosowania, muszą przy dalszej przeróbce zostać z roztworu usunięte.

Także i pozatem jest proces chlorowania bardzo skomplikowany. Jeśli ze względów praktycznych przyjmiemy, że gaz ziemny składa się z czystego metanu, co jak widzieliśmy przy gazie daszawskim w 97 do 98% faktycznie ma miejsce, i zmieszamy gaz ten z czterema drobinami chloru, to jak wiemy, z jednej strony w ciemności żadna reakcja praktycznie nie ma miejsca, natomiast w świetle rozprószonym, lub przy ogrzaniu, reakcja ta następuje wśród objawów eksplozji, przy czym następuje rozkład utworzonych chloroproduktów z równoczesnym wydzieleniem węgla i kwasu solnego.

Wobec powyższego proces chlorowania, przeprowadzony w wyżej opisany sposób nie nadaje się do technicznego zużytkowania, odbywa się bowiem albo z chyżością, równą praktycznie zeru, albo też z taką gwałtownością, że nie można go zastosować ani ze względu na bezpieczeństwo ruchu, ani na jakość otrzymanych produktów.

Praktycznie kwestja ta została rozwiązana, gdy po długotrwałych próbach udało się w roku 1915 pp. Drowi Józefowi Gruszkiewiczowi, Profesorom: Drowi Klingowi i Dr. Tołoczce, oraz mnie, opracować metodę chlorowania, która uzyskała patenty w Austrii, a mianowicie patent główny Nr. 58.273 z daty Wiedeń 22 stycznia 1913, i dodatkowy Nr. 63.523, z daty Wiedeń 10 grudnia 1913. Wedle naszej metody poddaje się mieszaninę gazu ziemnego i chloru, i to zawsze przy nadmiarze jednego z obu składników, reakcji w temperaturze 300 do 350° C, prowadząc je przez rury kwarcowe lub porcelanowe, napełnione nietłotnymi katalizatorami chlorowemi.

Ostwald nazywa katalizatorem takie ciało, które już samą swoją obecnością w sferze reakcji, działa przyśpieszająco na daną reakcję chemiczną, z tem, że ciało to w samym procesie chemicznym widocznego udziału nie bierze.

Jako takie katalizatory uznane są nietłotne chlorki ciężkich metali, jak n. p. chlorek miedzi, manganu, i inne, rozdzielone na wielkiej płaszczyźnie, n. p. kawałki pumeksu lub inne porowate ciała, napojone roztworem danego chlorku i następnie suszone.

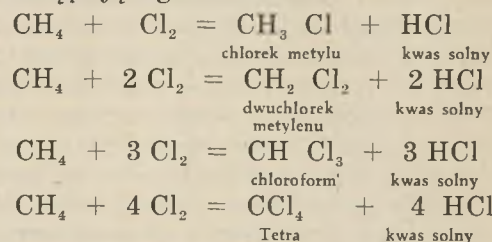
Przeprowadzając mieszaniny gazów, w sposób wyżej wspomniany, nad chlorkiem miedzi, ogrzanym do temperatury około 300—350° C, wywołujemy w mieszaninie tej reakcję chlorowania

w zmożonym tempie, gładko i bez wszelkich niespodzianek.

Jeśli więc, dzięki wspomnianej metodzie, reakcja ta stała się praktycznie wogóle możliwą, to dzięki drugiej części naszej metody, przez przeprowadzenie reakcji w nadmiarze jednego z obu składników, gazu lub chloru, przebieg reakcji z objawami eksplozji stał się praktycznie niemożliwym.

Przez prowadzenie reakcji w sferze nadmiaru jednego z obu składników, mamy również możliwość uzyskiwania tego produktu, który nam w danym momencie jest potrzebny. Tak n. p. prowadząc reakcję w odpowiednim nadmiarze gazu ziemnego, mamy możliwość uzyskania tego produktu, który zawiera najmniejszą ilość chloru, t. j. chlorek metylowy CH_3Cl . Natomiast odwrotnie, prowadząc reakcję w sferze odpowiedniego nadmiaru chloru, otrzymujemy produkt z największą zawartością chloru, t. j. czterochlorek węgla CCl_4 , czyli t. zw. krótko „tetra“. Przez dalsze wprowadzenie w reakcję chlorku metylowego i odpowiednie dozowanie chloru, mamy możliwość uzyskiwania produktów o większej zawartości chloru CH_2Cl_2 , dwuchlorek metylenu i CHCl_3 , chloroform.

Zasadniczo przebiega reakcja chlorowania wedle następującego schematu:



Jak wiadomo wszystkie te chlorki są w mniejszej lub znaczniejszej mierze przedmiotem handlu, względnie również punktem wyjścia dla fabrykacji bardzo wartościowych połączeń chemicznych.

1) Chlorek metylu jest gazem, który można bardzo łatwo skroplić i sprzedaje się go, jak wiadomo, w flaszkiach metalowych w stanie skroplonym. Używa się go, ze względu na bardzo korzystne własności kaloryczne, w maszynach oziębiających jako medjum oziębiające, w medycynie do lokalnej anestezji, w farbiarstwie, i t. p. Przy odpowiednio taniej cenie, nadaje się wyśmienicie do fabrykacji metanolu, a wreszcie jest punktem wyjścia do fabrykacji isoprenu, a więc sztucznego kauczuku.

2) Dwuchlorek metylenu nie odgrywał dotychczas w handlu żadnej roli ze względu na trudności jego technicznego wytworzenia. Ponieważ przy obecnej metodzie jego fabrykacja jest równie łatwa, jak wszystkich innych chloroproduktów, nie stałoby nic na przeszkodzie, by również stał się artykułem handlu, zwłaszcza, że b. dobrze nadaje się jako surowiec do fabrycznego wytwarzania formaliny.

3) Chloroform jest znany jako doskonały środek ekstrakcyjny, a w stanie chemicznie czystym, jako środek do usypiania w medycynie. Cena tego produktu jest w znacznym stopniu uzależniona od jego stopnia czystości, a marki handlowe jak n. p. Chloroform „Anschütz“ lub „Pictet“ są synoni-

mami handlowemi, i w cenie wskutek tego bardzo wysokie. Ponieważ z chlorowania gazu otrzymuje się produkt bezwzględnie czysty, a koszty jego wytwarzania nie są znaczniejsze, aniżeli innych chloroproduktów, nie ulega wątpliwości, że nawet przy znaczniejszej niżce cen, produkt uzyskany z gazu ziemnego, mógłby się bardzo dobrze wprowadzić i przysporzyć znaczne dochody.

4) Czterochlorek węgla, lub „tetra“, jest wymienionym środkiem ekstrakcyjnym, używanym do ekstrakcji nasion olejowych, wełny i żywicy, i ma tę wyższość nad innymi analogicznymi środkami, że jest zupełnie niepalny. Ze względu na tę jego własność zniżają towarzystwa ubezpieczeniowe premję ogniową tym przedsiębiorstwom, które go używają. Wadą jego jest, że nagryza naczynia żelazne, tak, że koniecznym jest wykładanie aparatów ołowiem, co powoduje znowu znaczne koszty inwestycyjne. Interesującym jest, że tylko „tetra“ posiada tę nieprzyjemną wadę, podczas gdy inne chlorki, które jako środki ekstrakcyjne nie pozostają za „tetra“ w tyle, wady tej zupełnie nie posiadają.

Ze względu na wysoką cenę, nie wchodziły dotychczas inne produkty w rachubę, przy opisanej tu zaś metodzie i niżce ceny, sprawa zostanie od razu inaczej postawioną i „tetra“, jako środek ekstrakcyjny, ustąpi miejsca innym dogodniejszym, a również niepalnym produktom.

Obok tych wspomnianych chloroproduktów otrzymuje się z gazu ziemnego, zależnie od ilości i jakości składników w nim zawartych, także i inne, których opisywaniem nie będziemy się jednak obecnie zajmowali. Ogólnikowo tylko nadmieniamy, że drogą chlorowania gazów ziemnych uzyskuje się szereg połączeń chemicznych, których dalsze techniczne użycie zależnym było wyłącznie od taniości ich wytworzenia.

Odnosnie do technicznego przeprowadzenia naszej metody krótko tylko nadmienię, że technicznie nie nastęrcza ona żadnych trudności, i że sposób jej przeprowadzenia jest bardzo prosty:

Gaz i chlor, zmieszany w odpowiednim stosunku w zwykłej temperaturze, przeprowadza się przez krótki piec z rur porcelanowych, ogrzewanych do temperatury 300—350° C. Rury te napełnione są pumeksem lub innym materiałem porowatym, napojonym chlorkiem miedziowym, wzgl. podobnym katalizatorem. Ze względu na to, że sama reakcja chemiczna jest połączona z wydzielaniem ciepła, piec ten zużyje, przy odpowiedniej konstrukcji, bardzo niewiele ciepła na utrzymywanie go w temperaturze stałej.

Gazy, które opuszczają piec, przechodzą do systemu kondenzacyjnego, składającego się z dwóch, wzgl. z trzech wież. Gazy te składają się z mieszaniny chloroproduktów, nadmiaru niezużytego gazu i tworzącego się przy reakcji chlorowodoru. Ponieważ chloroprodukty wszystkie rozpuszczają się bardzo łatwo w czterochlorku węgla, przeto pierwsza wieża absorbcyjna, która służyć będzie do kondensacji chlorków, oblewana będzie czterochlorkiem węgla. W wieży tej skondensuje się, obok wszystkich innych chloroproduktów, także i część kwasu solnego.

Z wieży pierwszej przechodzą gazy do wieży drugiej, oblewanej wodą, która przeszła już wieżę trzecią i pochłonęła już resztki kwasu solnego, uchodzącego z systemu. Ilość wody, przepływająca przez obydwie wieże, jest w ten sposób dobrana, by opuszczający drugą wieżę roztwór wodny kwasu solnego miał koncentrację około 37% H Cl, czyli był skoncentrowany.

Gaz uchodzący z trzeciej wieży jest już wolny od wszelkich produktów chlorowania, i albo wraca do systemu celem ponownego chlorowania, albo zostaje zużyty do celów opałowych.

Chloroprodukty, uzyskane w systemie, zawierają resztki kwasu solnego, które usuwa się, przemycując je rozcieńczonym ługiem sodowym. Po przemyciu poddaje się chlorki rektyfikacji w systemie kolumnowym, analogicznym jak przy rektyfikacji benzyn w rafinerjach nafty z tą jednakże różnicą, że do rektyfikacji czterochlorku węgla używa się aparatów wyołowionych. Po rektyfikacji stanowią już chlorki gotowy produkt sprzedaży.

Do obliczenia rentowności fabryki musimy przedewszystkiem ustalić jej popęd i rozmiary jej produkcji.

Fabrykę projektuje się z siedzibą w Drohobyczu, i to tak ze względu na jego centralne położenie między źródłem gazu ziemnego z kopalni w Borysławiu, jak i w Daszawie, z którymi połączony jest za pomocą kilku rurociągów gazowych, jak niemniej z powodu bardzo obfitych źródeł solankowych, z których Drohobycz już od stuleci słynie.

Gaz ziemny jako podstawowy materiał opałowy i motoryczny przyjmujemy w cenie 4 groszy za 1 m³. Rozmiary fabryki są projektowane na średnią produkcję 200 wagonów po 10.000 kg ługu sodowego, z czego już sam przemysł rafineryjny konsumuje 150 wagonów rocznie. Resztę ługu sodowego można będzie ewentualnie, zależnie od konjunktury, przerobić na sodę, przez nasycanie go bezwodnikiem węglowym, uzyskanym z gazów wydmuchowych z motorów spalinowych.

Dla wytworzenia powyższej ilości sody żrącej projektuje się instalację elektrolityczną Siemens & Halskiego, wedle systemu Billitera, składającą się z 80 kąpiel w dwóch grupach, po 40 kąpeli w jednym szeregu, i napięciu prądu stałego o 160 Voltach, t. j. dwa razy 160 Volt, i natężeniu prądu 2.200 Amperów.

Celem wytworzenia tej energii, ustawi się dwie dynamomaszyny o natężeniu 2.400 Amp i napięciu 140/185 V. Kąpiele te wyprodukują w 24 godzinach około 5.000 kg chloru, około 45 m³ roztworu ługu sodowego i soli kuchennej o zawartości 125 g NaOH i 140 g NaCl w litrze, t. j. w 45 m³ 5.650 kg NaOH, i wreszcie, około 1600 m³ wodoru. Uwzględniając ciągły ruch w 360 dniach roboczych, uzyskamy sumarycznie rocznie około 1.800 tonn chloru, 2.000 tonn sody żrącej stuprocentowej, i 570.000 m³ wodoru.

Zapotrzebowanie średnie energii, surowców i kapitału obrotowego dla wspomnianej fabryki przedstawiamy sobie następująco:

a) Zapotrzebowanie energii elektrycznej wyniesie dla elektrolizy, przy 2.200 A i dwa razy 160 V razem 700 kW, dla pomocniczego ruchu około 40 kW, czyli sumarycznie 740 kW. Odpowiada to zużyciu energii 1.000 KM efektywnych. Do wytworzenia tej energii projektuje się dwa motory gazowe po 500 KM każdy, sprężone wprost z dwoma generatorami na 2.400 A i 140/185 V. Maszyny te zużywają na efektywnego konia siły motorycznej 0,45 m³ gazu, t. j. 450 m³/godz., względnie rocznie 3,888.000 m³, czyli na minutę i rok 7'5 m³

b) Zapotrzebowanie soli kuchennej, względnie solanki. Wspominaliśmy już, że surowcem do fabrykacji sody żrącej, względnie chloru, jest sól kuchenna w roztworze wodnym, czyli solanka. Do elektrolizy używa się solanki, zawierającej w litrze 280 do 290 g NaCl, co przy wspomnianej dziennej produkcji czyni 14.500 kg soli dziennie. Faktycznemu rozkładowi podpada tylko około 8.500 kg, podczas gdy około 6.000 kg pozostaje w roztworze wodnym sody żrącej nierozłożonych, i odpływa po elektrolizie, by później przy koncentracji na 50% wypaść w stanie stałym z roztworu i zregenerować się. Uwzględniając nieodzowne straty podczas transportu, rozpuszczania i koncentrowania, należy się liczyć z konsumpcją dzienną około 9.000 kg, t. j. roczną 3.200 tonn soli kuchennej.

Nie trzeba podkreślać, że przy użyciu solanki w stanie nasycenia, t. j. w stanie takim, w jakim ją się w Drohobyczu z ziemi wydobywa, osiągniemy znaczne oszczędności kosztów inwestycyjnych, jak też i kosztów ruchu, a tem samem też znacznie większy zysk.

c) Przeróbka chloru. Przy elektrolizie soli kuchennej otrzymujemy dziennie około 5.000 kg chloru w postaci gazowej. Chlor ten wprowadzamy do reakcji z gazem ziemnym, celem wytworzenia chloroproduktów. Wspomnieliśmy już wyżej, że opisana metoda umożliwia dostosowanie się do zapotrzebowań targu i wytworzenie takich chloroproduktów, jakich w danej chwili targ wymaga. Dla uproszczenia kalkulacji i stworzenia pewnego rodzaju cichej rezerwy przyjmiemy mimoto, że jedynym produktem fabrykacji jest czterochlorek węgla, który jest najtańszy ze wszystkich chloroproduktów.

Wychodząc z tego założenia, otrzymamy z powyższej ilości 5.000 kg dziennie, względnie 1.800 tonn chloru rocznie, około 975 tonn czterochloru węgla i 925 tonn kwasu solnego, stuprocentowego, chemicznie czystego. Przyjmując 5% na straty przy chlorowaniu i rektyfikacji, otrzymamy 926 tonn czterochloru węgla, oraz, licząc 2% na straty kwasu solnego otrzymamy 906 tonn kwasu stuprocentowego, albo 2.430 tonn kwasu stężonego o c. g. 1.19, zawierającego 37,23% HCl.

d) Zużycie pary dla koncentracji wytworzonych 45 m³ roztworu sody żrącej, o zawartości 125 g NaOH i 140 g NaCl w litrze do koncentracji 45° Bé, wyniesie dziennie około 30.000 kg, względnie rocznie około 11.000 tonn pary wodnej. Ilość ta odpowiada 1.100.000 m³ gazu ziemnego, względnie 2 m³/min. i rok, albo też 2.200 tonn węgla

górnoląskiego, gdybyśmy do tego celu mieli użyć węgla kamiennego, zamiast gazu ziemnego. Poza tem skonsumuje jeszcze proces topienia ługu sodowego, o ile sprzedawać go będziemy po stopieniu w bębnach blaszanych, dziennie około 2.000 m³, względnie rocznie 725.000 m³ gazu, t. j. 1,4 m³ na minutę i rok, lub 14.500 tonn węgla. Proces rektyfikacji chloroproduktów skonsumuje jeszcze poza tem maksymalnie 0,5 m³/min gazu. Sumarycznie wyniesie konsumpcja gazu na powyższe cele około 4 m³/min i rok.

e) Koszty utrzymania instalacji w nienaganym stanie i koszty nieodzownych naprawek wyniosą rocznie około 15.000 dol.

f) Koszty robocizny i pensji urzędników wyniosą, przy stałym ruchu i potrójnej zmianie szycht po 8 godzin:

Dla 1 inżyniera, 3 werkmistrzów i 30 robotników rocznie razem . . .	zł. 129.745
koszty świadczeń społ. około 13% tj. „	16.865
razem . . .	zł. 146.610

to jest około 17.000 dol.

g) Licencja patentowa dla właścicieli patentów Billitera i innych dla wytwarzania sody żrącej, wyniesie za każdą kąpiel, przy nasileniu prądu 2.200 Amp, jednorazowo dol. 75, czyli sumarycznie około 6.000 dol.

h) Koszty amortyzacji wyniosą przy maszynach 10%, budynkach 5%, oprocentowanie kapitału rocznie 12%. Koszty te wyniosą przy odnośnych pozycjach jak następuje:

na amortyzację maszyn . . .	26.200 \$
na amortyzację budynków . . .	2.600 „
na oprocentowanie kapitału . . .	39.840 „
razem . . .	68.640 \$

Koszt całego urządzenia przedstawia się w przybliżeniu następująco:

1) Dwa motory Diesla dla napędu ropnego, względnie gazowego, każdy o mocy około 500 HP, po 21.000 dol., razem 42.000 dol.

2) Dwa generatory na prąd stały dla 2.400 Amp, przy napięciu 140/185 V, do bezpośredniego sprzęgnięcia z maszyną napędową, ze sprzęgłem, regulatorem i rozrusznikiem . . . 15.000 „

3) 80 kąpeli systemu Siemens & Billitera dla 2.200 Amp, każda składająca się z wanny żelaznej wybetonowanej, z elektrodami grafitowymi, nakrywkami, diafragmami i t. d. . . . 75.000 „

4) Jedno urządzenie rozdzielcze, składające się z tablicy rozdzielczej, z potrzebnych aparatów i instrumentów dla generatorów, z szyn zbiorczych i przewodów łączących, oraz izolatorów między maszynami, rozdzielnicą i kąpielami 10.000 „

5) Jedno urządzenie do wytwarzania czterochloru węgla wraz z rektyfikacją, wieżami absorpcyjnymi, zbiornikami i t. p. 50.000 „

6) Jedno urządzenie do rozpusz-

czania soli, składające się z mieszadeł, pras filtrowych i t. p. z przynależnymi rurociągami i armaturą	8.000	„
7) Jedno urządzenie do odparowania, składające się z podgrzewaczy i właściwych kąpeli odparowujących, basenów, oddzielaczy soli, rurociągów, transmisji i urządzenia do stapiania ługu	20.000	„
8) Żurawie ręczne nad kąpielami i inne urządzenia transportowe	4.000	„
9) Motory do napędu pomp, wentylatorów i t. p.	3.000	„
10) Koszty licencji	6.000	„
11) Koszty opakowania, cła, przewozu, montażu około	29.000	„
razem	262.000	dol.

Ceny powyższe są oczywiście orientacyjne i mają służyć do ogólnikowego obliczenia kosztów zakładowych. W cenie powyższej nie są zawarte odnośne budynki, których koszt aproksymatyczny tak się przedstawia:

1) Hala maszyn i budynki	350 m ² po 120 zł.	zł.	42.000
2) Budynek do elektrolizy	1700 „ „ 68 „ „	„	115.600
3) Transformatory	180 „	„	Magazyn podręczny 78 „
Magazyn podręczny	78 „	„	Biuro wermistrzów 28 „
Biuro wermistrzów	28 „	„	Laboratorium ruchu 41 „
Laboratorium ruchu	41 „	„	Rozpuszczanie soli i odparowanie . 270 „
Rozpuszczanie soli i odparowanie	270 „	„	Chlorowanie 360 „
Chlorowanie	360 „	„	razem . 1000 „ „ 130 „ „ 130.000
razem	1000 „ „ 130 „ „	„	130.000
4) Kotłownia	100 „ „ 130 „ „	„	13.000
5) Laboratorium i biuro kierownictwa ruchu	280 „ „ 170 „ „	„	47.600
6) Warsztaty	350 „ „ 68 „ „	„	23.800
7) Dom mieszkalny dla wermistr.	200 „ „ 170 „ „	„	34.000
8) dom mieszkalny dla dyrekcji i urzędników	„ „ „ „	„	34.000
9) Główny magazyn	300 „ „ 68 „ „	„	20.400
razem	460.000		

czyli około 52.000 dol.

Na podstawie powyższego zestawienia należy uwzględnić następujące kwoty z tytułu kosztów amortyzacji, a mianowicie:

10% od kwoty 262.000 dol.	dol.	26.200
oraz 5% od kwoty 52.000 dol. t. j.	„	2.600
czyli razem	dol.	28.800

Oprocentowanie kapitału wynosi 12% w stosunku rocznym, a mianowicie: od kapitału inwest. 312.000 dol. rocznie	dol.	37.440
i z kapitału obrotowego 20.000 dol.	„	2.400
razem	dol.	39.840

Kapitał obrotowy obejmuje gotówkę potrzebną na:

trzymiesięczną robocizną	dol.	4.250
zakup soli kuchennej w postaci solanki, odpowiadającej 800 tonn w 3 miesiącach, po 10 zł. t. j. 8.000 zł, czyli okrągło	„	1.000
zakup gazu okrągło 12 m ³ /min, czyli okrągło 1,600.000 m ³ po 0.04 zł. to jest okrągło 64.000 zł. czyli	„	7.207
rezerwa	„	7.543
razem	dol.	20.000

Na podstawie powyższych cyfr możemy obliczyć rentowność całego przedsięwzięcia jak następuje:

Dochody:		
2.000 tonn sody żrącej po 560 zł.	zł.	1,120.000
926 tonn „tetra“ po 155.40	„	1,439.004
2.430 tonn kwasu solnego 22° Bé po 127.10	„	308.610
razem	zł.	2,867,614
czyli okrągło dol.		324.000

Wydatki:

Solanka, odpowiadająca 3200 tonnom soli po zł. 10 — zł. 320.000, czyli dol. 36.160		
Robocizna i pensje urzędnicze	„	17.000
Koszty 12 m ³ /min. gazu, około	„	28.000
Utrzymanie instalacji w porządku	„	15.000
Amortyzacja	„	28.000
Oprocentowanie kapitału „	„	39.840 dol. 164.800

Czysty zysk wynosi wobec tego dol. 159.200

co na cały kapitał w kwocie 324.000 dol. wynosi około 47% rocznie. Zysk ten jest faktycznie jeszcze większy, jeśli do zysku doliczymy jeszcze kwotę 39.840 dol., odliczoną na oprocentowanie kapitału. Zysk w takim wypadku, wyniesie nawet około 59% rocznie.

W zestawieniu powyższym nie uwzględniliśmy wcale podatków. Wysokość tych zależy od wielu momentów, których z góry nie można ściśle ustalić. Eliminując jednakże wszelkie momenty, które mogłyby wpłynąć na obniżenie odnośnych stawek, dojdziemy do następujących cyfr:

podatek obrotowy	zł.	71.928
podatek dochodowy „	„	316.000

Uwzględniając te kwoty, musimy zredukować czysty zysk do kwoty zł. 1,102,756, czyli dol. 124.184, co stanowi 37% całego kapitału.

Przy obliczeniu powyższego rachunku rentowności, przyjęliśmy cenę solanki miarodajną dla Inowrocławia, gdzie cenę solanki oblicza się na podstawie zawartości NaCl w litrze w ten sposób, że 100 kg soli kosztuje 10 zł. Monopol solny idzie jednak w tym względzie często przemysłowi na rękę, zniżając mu cenę jednostkową poniżej tej

kwoty, lub zwalniając go nawet zupełnie od wszelkich opłat.

Odnosnie do chloroproduktów, oparliśmy kalkulację na fabrykacji czterochloru, jak wiadomo najtańszego z chlorków i to opierając się na cenie niemieckiej, znacznie tańszej od francuskiej. — Z tego samego powodu przyjęliśmy cenę kwasu solnego wedle notowań targu amsterdamskiego, które są najniższe z wszystkich innych i odnoszą się do kwasu technicznie czystego. Cena tego kwasu jest o połowę niższa od ceny kwasu chemicznie czystego, który my uzyskujemy. I w tym wypadku uważaliśmy za konieczne wprowadzenie pewnego rodzaju cichej rezerwy, licząc się z notoryczną trudnością zbytu kwasu solnego.

Wspomnieliśmy już wyżej, że nasza metoda daje swobodę wytwarzania takich chloroproduktów, jakie ze względu na konjunkturę najlepiej się kalkulują. Najprościej przedstawia się sprawa z chlorkiem metylowym, który tworzy się wprawdzie obok innych, lecz w największej wydajności wtedy, gdy chlorujemy z nadmiarem gazu ziemnego. Kalkulacja przedstawia się wtedy znacznie korzystniej, co jest jasne, jeśli uwzględnimy, że cena jednostkowa chlorku metylowego jest mniej więcej cztery razy wyższa, aniżeli cena czterochloru.

Tosamo, lecz przy uwzględnieniu innych cen jednostkowych, odnosi się do chloroformu, którego cena jednostkowa wynosi 9.000 zł. za tonnę technicznie czystego, a 18.000 zł. za tonnę chemicznie czystego produktu.

Jak z powyższych zestawień wynika, miałyby fabryka chemiczna w Drohobyczu, oparta na rozkładzie soli kuchennej drogą elektrolityczną, i przerabiająca wyprodukowany chlor na chloroprodukty węglowodorów, zawartych w gazie ziemnym, duże szanse powodzenia.

Kalkulację oparliśmy przytem wyłącznie tylko na samych chloroproduktach, nie uwzględniając zgoła dalszych możliwości przeróbki chlorków na inne, bardziej wartościowe przetwory chemiczne, które każdemu chemikowi odrazu na myśl się nasuwają.

W rzeczywistości też można wspomnianą reakcję prowadzić w sposób prawie, że dowolny,

i otrzymywać takie produkty, na jakie znajdzie się najkorzystniejszy zbyt.

Należałoby jeszcze podkreślić, że zasadniczo buduje się fabryki dla elektrolitycznego rozkładu solanki w jednostkach większych, niż te, które tutaj przyjęliśmy. Od zasady tej odstąpiliśmy, ze względu na to, że właściwy punkt ciężkości całej fabrykacji widzimy w chloroproduktach. Zdajemy sobie sprawę z tego, że zbyt na chloroprodukty jako takie, i kwas solny, byłby w pierwszych latach istnienia fabryki dość trudny, musimy się bowiem liczyć z tem, że konsumpcja tych produktów w Polsce byłaby początkowo mała.

Obrót interesującami nas produktami przedstawia się w sposób następujący:

T o w a r	Przywóz w tonn.		Wywóz w tonn.	
	1928	1929	1928	1929
Kwas solny	187,8	342,4	198,0	74,2
Soda amoniakalna . . .	23,0	35,7	8690,5	7989,8
Soda i potaż żrący . . .	390,2	345,4	2029,6	
Chloroform, chloral, estry i t. d. .	13,6	16,8	1,8	
Czterochlorek	349,0			

Jak widzimy, przywóz chlorków w roku 1928 wynosił około 360 tonn (za rok 1929 brak jeszcze odnośnych dat), a więc mniej więcej jedną trzecią część ilości, na którą odnośny zakład przemysłowy miałby być wybudowany. Nie ulega jednak wątpliwości, że przy odpowiedniej niższej konsumpcji tych produktów wewnątrz kraju znacznie wzrośnie.

Chcąc zapewnić przedsiębiorstwu możliwie najlepszy rozwój, należy skierować wszystkie usiłowania do dalszego udoskonalenia samej fabrykacji i korzystnego wprowadzenia produktów tych w handel.

Do tego celu lepiej się nadaje zakład początkowo mały, który należałoby powiększyć dopiero w miarę opanowania zbytu. Jasnym jest, że przy zwiększonej fabrykacji zmniejszą się koszty wytwórcze, czyli, że fabryka stanie się jeszcze rentowniejsza.

Próby krakowania rop polskich.

WZMAGAJĄCY się ruch automobilowy spowodował, że wytwórczość benzyny krakowej stanowi coraz większy odsetek ogólnej produkcji benzynowej. Również w Polsce przybiera problem krakowania cięższych węglowodorów, ze względu na zapotrzebowanie benzyny, rok rocznie na znaczeniu. Polskie ropy zawierają od 10 do 40% benzyny. Zagłębie borysławskie, dostarczające główną część polskiej produkcji, wydaje ropę, z której rafinerje dotychczas wydobywają około 15% benzyny. Przez unikanie strat, spowodowanych obecnie ulatnianiem się lżejszych frakcji i przez ostrzejsze frakcjonowanie, możnaby otrzymać 20% benzyny z ropy borysławskiej. Jednakowoż cyfra ta stanowi już granicę, której przekroczyć nie można, stosując dystalację zwyczajną (frakcjonowaną). Dystalacja rozkładowa otwiera tu szerokie pole działania.

Jako surowiec dla dystalacji krakowej nadają się zasadniczo wszystkie cięższe (wrzące powyżej 200°C) frakcje ropne, a wybór odpowiedniego materiału do krakowania będzie zawsze zależał od cen produktu wyjściowego i końcowego, oraz od kosztów przeróbki. Pojęcie rentowności krakowania nie jest stałe i ze zmianą konjunktury musi być zawsze rewidowane. Dziś może być rentowne krakowanie oleju gazowego, a za rok może także wejść w rachubę olej parafinowy jako surowiec do krakowania. Odnośna kalkulacja musi też uwzględnić techniczne i konstrukcyjne warunki danego systemu krakowego. Jak bowiem wiadomo, niektóre systemy lepiej nadają się do krakowania lekkich dystalatów, inne zaś rozkładają korzystniej ciężkie pozostałości ropne.

Aby móc rozstrzygnąć, który surowiec najlepiej nadaje się do przeróbki w pewnym systemie krakowym i jakiej należy oczekiwać wydajności benzyny ciężkiego dystalatu, gazu i koksu, koniecznym jest przeprowadzenie odnośnych doświadczeń na małym laboratoryjnym aparacie krakowym. Ponieważ trudno jest w laboratorium w ciągłym ruchu oddystylować powstałą benzynę i przeprowadzać pozostałość z powrotem przez piec dla dalszego krakowania, przeto nie można otrzymać na aparacie doświadczalnym maksymalnej wydajności benzyny, jak się to otrzymuje w aparaturze ruchowej. Stosunek ten da się jednak łatwo obliczyć, jeśli porównamy wyniki

otrzymane w laboratorium z wynikami osiągniętymi w praktyce dla tego samego produktu.

W literaturze fachowej znajdujemy nie wiele laboratoryjnych doświadczeń krakowych, dotyczących tego tematu. Oprócz kilku amerykańskich autorów¹⁾, opublikowali zwłaszcza Sachanow i Tyliczejew²⁾ znamienne w tej dziedzinie prace. Badacze rosyjscy studjowali m. in. wpływ różnych temperatur i ciśnień na rozkład oleju parafinowego, pochodzącego z ropy z Groźnego, przyczem doszli do następujących wyników:

Przy krakowaniu powstają mniej więcej równe ilości benzyny i nafty. Przy jednakowej ciśnieniu i stałej temperaturze, wydajność benzyny otrzymanej przy jednorazowym krakowaniu wzrasta równoległe z czasem działania temperatury — do pewnej granicy, która jest niezależną od wysokości temperatury. Wysokość ciśnienia niewiele wpływa na wydajność benzyny, i ciśnienie służy tylko do utrzymywania stanu płynnego podczas krakowania.

Co się tyczy wpływu czasu na przebieg krakowania, to Sachanow i Tyliczejew doszli do wyniku, iż minimum czasu potrzebnego do osiągnięcia największej ilości benzyny wynosi:

przy 375°	45 godzin
„ 400°	9 godzin
„ 425°	1.5 godziny
„ 450°	12 minut
„ 475°	2 minuty
„ 500°	20 sekund

Jak widać, szybkość krakowania wzrasta do 25°C sześciokrotnie, t. zn. podwaja się przy wzroście temperatury o 10°. Prawo to znamy już z wielu reakcyj chemicznych.

Ciężar gatunkowy benzyny, jak i pozostałości, wzrasta z czasem krakowania. Objaw ten stoi w związku z wzmagającą się kondensacją aromatycznych węglowodorów. Parafina, jakoteż oleje, pozbawione swojej zawartości węglowodo-

¹⁾ Rittmann, Manufacture of Gasoline from Petroleum, Washington 1916.

Dean and Jacobs, Production of Gasoline by cracking of heavier oils — Bureau of Mines Technical Paper 258, Washington 1922.

Leslie and Potthoff, Ind. Eng. Chem. 1927, 776.
²⁾ Sachanow i Tyliczejew, Ueber den Einfluss hoher Drucke auf die Ausbeuten und Eigenschaften von Krackbenzin, Erdöl u. Teer, V, 566, 586, (1929).

rów aromatycznych przy pomocy dymiącego kwasu siarkowego, dają bardzo lekkie pozostałości, których ciężar gatunkowy nie wzrasta z czasem krakowania.

Wspomniana kondenzacja aromatycznych węglowodorów wzmagą się w dalszym ciągu krakowania, przez co powstają asfalteny i karboidy, a w końcu koks.

Sachanow i Tyliczejew poruszają również zagadnienie dotyczące wpływu właściwości surowców na szybkość krakowania, a temsamem na wydajność benzyny. Stwierdzili oni, że kinetyka krakowania jest identyczna tak dla lekkich olejów parafinowych, jak i dla lekkich i ciężkich dystalowanych olejów maszynowych i dystalowanych olejów cylindrowych. Wydajność benzyn jest prawie równa, powstaje tem więcej asfaltenów i karboidów, im cięższy jest produkt użyty do krakowania. Natomiast przy olejach bez parafinowych zmniejsza się szybkość krakowania z opadającym ciężarem gatunkowym. Olej solarowy (ciężar gatunkowy 0,883), krakuje półtora do dwa razy wolniej od oleju parafinowego. Nafta rozkłada się jeszcze powolniej i daje mało benzyny. Te lżejsze dystalaty tworzą przy krakowaniu mniejsze ilości asfaltenów i karboidów, należą zatem do mało koksujących surowców.

Podane wyniki prac Sachanowa i Tyliczejewa wyczerpują poniekąd problem krakowania produktów pochodzących z rop rosyjskich. Również fachowa literatura polska przyczyniła się szeregiem prac do wyświeślenia tego zagadnienia. Jednakowoż odnośne prace polskich badaczy¹⁾, które częściowo należą do robót większej części rozkład węglowodorów ropnych przy wyższych temperaturach, to znaczy w kierunku otrzymywania węglowodorów aromatycznych. Należy to przypisać ówczesnym dążeniom, zmierzającym do otrzymywania takich właśnie węglowodorów z ropy naftowej. Studja laboratoryjne nad nowoczesnym otrzymywaniem benzyny zapomocą rozkładu cięższych węglowodorów znajdujemy w pracy p. t. „Kraking oleju gazowego borysławskiego“ Dr. Antoniego Szayny²⁾. Autor ten badał ilość i jakość benzyny otrzymanej przez rozkład oleju gazowego borysławskiego: 1) w rurach kwarcowych, żelaznych i miedzianych bez ciśnienia, 2) pod ciśnieniem 5—8 atm. w rurze stalowej i 3) metodą Bergiusa w obecności wodoru.

Wnioski, wyciągnięte przez autora na podstawie wykonanych wzorowych doświadczeń, dają się reasumować następująco:

Wpływ temperatury: Wydajność benzyny przy jednorazowym przejściu przez piec

wzrasta do około 27% wag., poczem spada. Z katalizatorów jedynie chlorek glinowy dał o wiele wyższą wydajność benzyny (44.4% wag.). Przy berginizacji oleju gazowego otrzymano maksymalnie 46% benzyny. Jako benzynę przyjmuje autor części wrzące do 225°C. Ze wzrostem temperatury rozkładu wzrasta procent węglowodorów aromatycznych i naftenowych, a maleje procent węglowodorów nasyconych. Ze wzrostem temperatury maleje też ilość pozostałości i wzrasta ilość gazów.

Wpływ ciśnienia: Wydajność benzyny nie jest zależna od stosowanego ciśnienia. Natomiast stwierdzono silny wpływ ciśnienia na chemiczny charakter benzyny rozkładowej, stopień nasycenia bowiem szybko wzrasta z ciśnieniem. Natomiast im wyższe jest ciśnienie, tem mniej powstaje gazów. Przy berginizacji część wodoru zostaje zaabsorbowana, wysycając wolne rodniki w chwili pęknięcia drobiny.

Powyżej zreasumowane wyniki Dr. A. Szayny zawierają szereg ważnych spostrzeżeń. Dla celów technicznych interesujące są przedewszystkiem wyniki doświadczeń wykonanych w rurze stalowej w temperaturach od 495 do 590° przy ciśnieniach od 5 do 8 atmosfer.

Rozwój przemysłu krakowego poruszał się w ostatnich latach więcej w kierunku krakowania w fazie płynnej, względnie mieszanej, t. zn. w temperaturach do 500°C przy odpowiednim ciśnieniu. Autorowie niniejszej pracy podjęli dlatego szereg systematycznych prób krakowania w warunkach bardziej zbliżonych pod względem temperatury i ciśnienia do dotychczas stosowanych w ruchu fabrycznym. Do przeprowadzenia tych doświadczeń dały impuls również względy praktyczne, związane z ruchem dużej krakowej aparatury fabrycznej, wymagającej orjentacji w obliczeniu rentowności przy stosowaniu rozmaitych surowców otrzymanych z rop polskich. Ze względu na różnorodny skład tych rop należało oczekiwać wyników różniących się bardzo od siebie. Przeprowadzenie takich doświadczeń jest nie tylko ważne dla rafinerji, posiadającej już aparaturę krakową, ale, jak już wspomnieliśmy, może służyć nowym reflektantom jako podstawa do kalkulacji rentowności i w dużej mierze jest wskaźnikiem dla doboru odpowiedniego systemu.

Jak wiadomo, wszystkie dotychczas znane systemy krakowe wytwarzają z tego samego surowca mniej, więcej jednakowe ilości produktów końcowych, w przybliżeniu o podobnych własnościach. Różnica jest dopiero wtedy widoczną, gdy n. p. jeden z systemów pracuje na płynną i lekką pozostałość, a drugi na cięższą pozostałość lub koks. W drugim wypadku, przy zwiększającej się wydajności benzyny, zwiększa się również ilość wydzielającego się koksu i gazu, co wymaga odmiennej konstrukcji aparatury. Systemy krakujące lekkie dystalaty muszą pracować pod wyższym ciśnieniem przy użyciu tem większych komór reakcyjnych, im mniejszą zdolność krakowania wykazuje używany surowiec. Natomiast dla cięższych dystalatów i pozostałości, nadają się lepiej sy-

¹⁾ Pilati Hausman, Compl. rend. du Congrès du Pétrole a Bucarest.

Smoleński, „Przemysł Chemiczny“ 5, 201 (1921); 6, (1922) 250, 281 (1928).

Piotrowski i Jakubowicz, Petroleum 19, 5 (1923).

W. Leśniński, Przem. Chem. 7, 1 (1923).
pionierskich w tej dziedzinie, uwzględniają w naj-

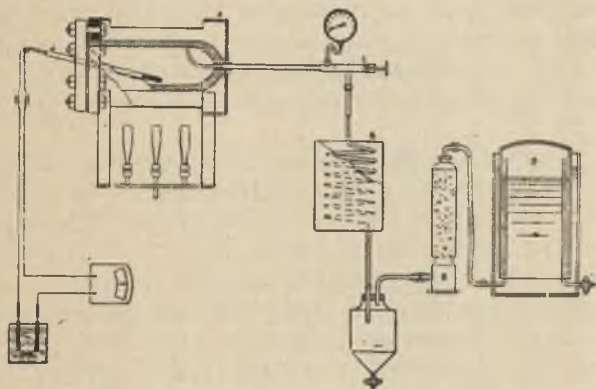
²⁾ Przem. Chem. 11, 451 (1927).

stemy wysokociśnieniowe, bez komór reakcyjnych lub niskociśnieniowe z odpowiednimi komorami dla oddzielania koksu.

Zakres tej publikacji nie pozwala na szczegółowy opis wszystkich wykonanych doświadczeń. — Nie możemy również wnikać w mechanizm zachodzących reakcyj, nad którym zastanowimy się w późniejszych pracach, a obecnie zestawimy jedynie nasze spostrzeżenia otrzymane na podstawie wykonanych prób, zgadzających się przeważnie w wynikach z dużą aparaturą ruchową. Zarazem podamy opis stosowanego przez nas aparatu laboratoryjnego, jakoteż najważniejsze tabele i wykresy z otrzymanych rezultatów krakowania.

Opis aparatu doświadczalnego.

Aparat (rys. 1) składa się z bomby (1) o pojemności 1200 cm³, wykonanej z kutego żelaza, wytrzymałej na ciśnienie 150 atm. na zimno. Bomba jest zaopatrzona w nakrywą przyciąganą



Rys. 1.

zapomocą 8 śrub i uszczelnioną pierścieniem miedzianym. Przez nakrywą przechodzi rurka (2), jednostronnie zaślepiona, mieszcząca termoelement względnie termometr dla pomiaru temperatury. Bomba jest otoczona izolującym płaszczem (3) w kształcie walca, okalającym jej ścianę w odległości 40 mm. W płaszczu są wycięte 2 prostokątne otwory, jeden u dołu dla płomienia podstawionych palników gazowych, drugi przeciwnie u góry, dla odchodzących gazów spalinywych. Płaszcz bomby jest zaopatrzonej w 4 podpórki i służy zarazem jako stojak. Do odprowadzenia powstających gazów i par krakowych służy rurka grubościenna, przechodząca przez dno bomby, na której jest umieszczony manometr (4), wskazujący od 0 do 150 atm., jakoteż odpowiednio wytrzymały zawór igłowy (5). Gazy uchodzące pod ciśnieniem przy otwarciu zaworu igłowego, przechodzą przez spiralną rurkę metalową, umieszczoną w chłodniku (6) napełnionym lodem, do oddzielnika (7). Skropione węglowodory pozostają w oddzielniku, a nieskropione gazy po przejściu przez wieżę absorpcyjną (8), napełnioną węglem aktywnym, zatrzymującej najlżejsze części benzyny, gromadzą się w gazometrze (9).

Przebieg doświadczeń.

Bombę napełnia się 500 cm³ badanego produktu, nakłada nakrywę, przyciąga śruby, zamyka zawór igłowy i nagrzewa palnikiem gazowym. Dopływ gazu do palników reguluje się w ten sposób, aby temperaturę 420°C osiągnąć w ciągu 80 minut (szybkość nagrzewania 5° na minutę). Zależnie od temperatury wrzenia użytego materiału wyjściowego, wzrasta ciśnienie w bombie w miarę podgrzewania, osiągając w temperaturze 425°C przy nafcie około 25 atm., przy oleju gazowym 14 atm., a przy pozostałości ropnej 6 atm. Po uzyskaniu pożądanej temperatury, utrzymywano ją przez 0 do 60 minut, poczem gaszono palniki. Bomba samoczynnie schładzała się do 300°C (szybkość opadania temperatury wynosiła początkowo 10°C na minutę). Następnie chłodzono ją intensywnie do 25°C, dmuchając przez palniki gazowe strumieniem powietrza, doprowadzonym z kompresora.

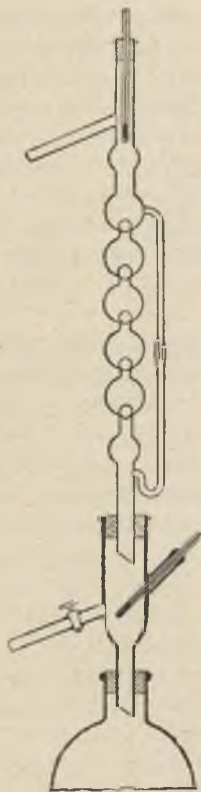
Po ostrożnym spuszczeniu przez zawór igłowy i chłodnik nadmiaru ciśnienia, wytworzonego powstałymi gazami krakowymi, do oddzielnika, a dalej do wieży absorpcyjnej i gazometru, zdejmowano nakrywę i przy odpowiednim nachyleniu aparatu wylewano schłodzoną pozostałość do podstawionej zlewki. Ilość otrzymanych produktów krakowania mierzono, względnie ważono. Następnie po zmieszaniu zawartości bomby z dystylatem, zgromadzonym w oddzielniku, przeprowadzono badanie rozłożonego surowca.

Węgiel aktywny absorbował zazwyczaj 3—5% lekkich, płynnych węglowodorów, licząc na otrzymaną ilość benzyny. Celem oddzielenia benzyny od nafty krakowej i pozostałości krakowej, frakcjonowano 300 cm³ skrakowanego materiału w kolbce zaopatrzonej w kombinowaną nasadkę deflegmacyjną (rys. 2). Dystylaty, przechodzące do 200°C odbierano górną rurką jako benzynę, a następnie po otwarciu kurka, oddystylowano oddzielnie przez dolną rurkę frakcję nafty krakowej, wrzącej do 300°C.

Koks osadzony ewentualnie w bombie, usuwano zupełnie i ważono przed przystąpieniem do następnego doświadczenia. W toku doświadczeń z łatwo krakującymi surowcami, względnie w wyższych temperaturach, ciśnienie w bombie czasem wzrastało powyżej 65 atm. Obniżenie nadmiernego ciśnienia, konieczne ze względu na przekroczenie wytrzymałości bomby, okazało się niewłaściwym, gdyż wówczas przez chłodnik przechodziły również nieskrakowane części badanego produktu, które, usuwając się tem samem z podziałości temperatury rozkładowej, zmniejszały wydajność węglowodorów benzynowych. W takich wypadkach używano do napełnienia bomby mniejszych ilości oleju (250 cm³), na wskutek czego ciśnienie nie przekraczało dozwolonej granicy. Oczywiście ze względu na wymienione warunki otrzymywano wówczas inne wyniki. Dla uzgodnienia otrzymanych wyników przeprowadzono równoległe doświadczenia z rozmaitymi ilościami badanego produktu. Wszystkie wyniki podane w pracy niniejszej uzyskano więc przez kra-

kowanie pod samoczynnie powstającym ciśnieniem, bez obniżenia tegoż przez spuszczenie powstających gazów.

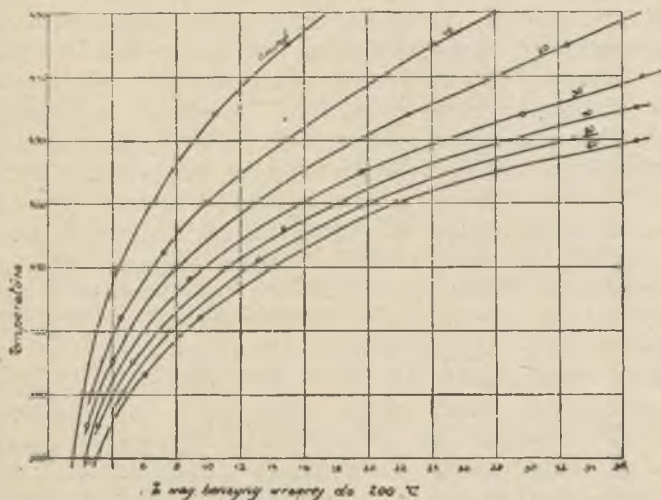
Nie zamieszczamy narazie wyników całego szeregu doświadczeń i analiz, jakoteż wydajności produktów wrzących powyżej 200°C, dalej koksu i gazu, ograniczając się jedynie do podania wagi wydajności benzyn wrzących do 200°C.



Rys. 2.

Zależność krakowania od temperatury i czasu.

Dla zobrazowania wpływu temperatury i czasu na postęp krakowania służą wykresy (rys. 3)



Rys. 3.

dla serii prób wykonanych z olejem gazowym, pochodzącym z ropy boryslawskiej.

Stałe czynniki.

Ciężar gatunkowy oleju gazowego: 0.8722

p. zapalności	„	94°C
p. stygności	„	—6.5°C
wiskoza przy 20°C	„	1.88°E
pocz. wrzenia	„	243°C
do 270°C . . .	0.5%	
do 275°C . . .	11%	
do 300°C . . .	32.5%	
do 320°C . . .	55%	
do 340°C . . .	73.5%	
do 360°C . . .	88%	

Ilość napełnionego produktu: 250 cm³.

Szybkość nagrzewania: 5°C na minutę.

Zmienne czynniki.

Temperatura: od 380 do 450°C.

Czas utrzymywania temperatury: 0 do 60 minut.

Ciśnienie: powstające samoczynnie.

Krzywa oznaczona „0 minut“ odpowiada ilości benzyny, powstającej przy nagrzewaniu z szybkością 5° na minutę aż do uzyskania požądanej temperatury i następnego chłodzenia. Dalsze krzywe przedstawiają wyniki działania odnośnej temperatury przez utrzymywanie jej w ciągu 10 do 60 minut.

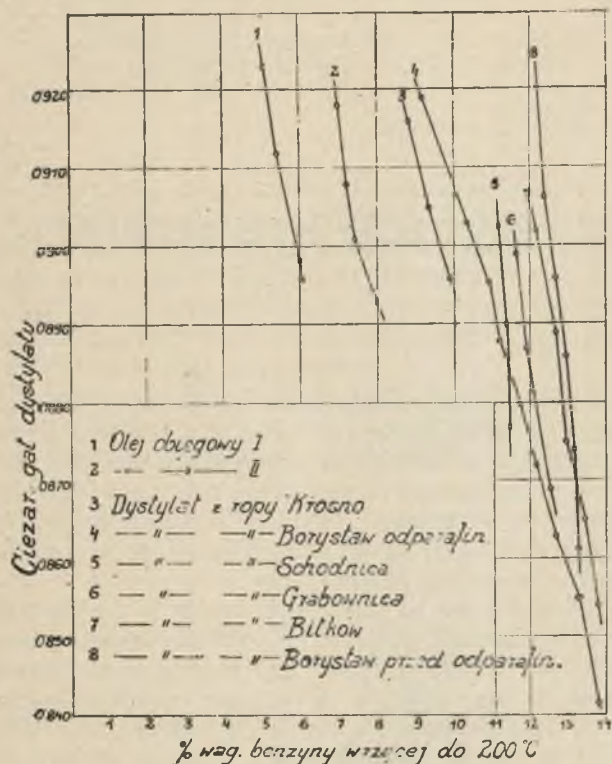
Śledząc przebieg każdej krzywej zauważamy, że z podwyższeniem temperatury, działającej przez jednakowy okres czasu, ilość otrzymanej benzyny regularnie wzrasta. Widzimy również — zgodnie z spostrzeżeniami innych autorów — że szybkość krakowania podwaja się prawie co 12° wzrostu temperatury. Należy przy tem uwzględnić ilości benzyny, powstałej już przy ogrzewaniu do temperatury reakcyjnej. Wspomniana zgodność jest lepsza w początkowych stadiach krakowania, jak w dalszych. Przedłużając czas działania tej samej temperatury, stwierdzamy na ogół zmniejszenie się przyrostu wydajności benzyny. Należy to przypisać powstawaniu cięższych produktów krakowania, odporniejszych na dalsze działanie temperatury.

Powyższe wykresy stanowią już pewną podstawę dla konstrukcji aparatury, pracującej w ciągłym ruchu. Znając n. p. temperaturę i czas przebywania oleju w projektowanej aparaturze, możemy wyliczyć, jakiej wydajności benzyny spodziewać się należy przy jednorazowym przejściu surowca przez ogrzewaną sekcję rur pieca krakowego, względnie na odwrót, znając czas i temperaturę potrzebną do uzyskania odpowiedniego stopnia rozszczepienia badanego oleju, możemy określić objętość przestrzeni, w której krakowanie powinno nastąpić. Rozumie się, że jej wymiary są również zależne od ilości przepływającego surowca.

Krakowanie różnych dystylatów.

W celu określenia wydajności benzyny z rozmaitych dystylatów naszych rop, otrzymanych w tej samej aparaturze i przy tych samych warunkach temperatury i czasu, przeprowadziliśmy szereg prób, których wy-

niki przedstawia rys. 4. Jako materiału do krakowania użyto możliwie wąskich frakcyj dystylatów o rozpiętości granic wrzenia około 160°C.



Rys. 4.

Olej obiegowy I. pochodzi z ruchowej aparatury krakowej, po kilkakrotnym przejściu oleju gazowego borysławskiego przez piec krakowy. Olej obiegowy II, otrzymany również w aparaturze ruchowej, odpowiada nafcie krakowej i został wydzielony po jednorazowym krakowaniu oleju gazowego z ropy marki Borysław. Dystylaty 3 pochodzą z bezparafinowej asfaltowej ropy marki Krosno. Krzywa 8 przedstawia dystylaty z normalnej ropy borysławskiej, a wykres 4 te same dystylaty po odparafinowaniu w ruchu. Dystylaty 5 i 7 pochodzą z małoparafinowych ropy Schodnicy i Bitkowa. Z ropy Grabownica o charakterze alifatycznym otrzymano dystylat 6.

Temperatura: 425°C.

Czas utrzymywania temperatury: 20 minut.

Napełnienie aparatu: 500 cm³ oleju.

Zmienne czynniki.

Pochodzenie i — zależnie od tego — analityczne właściwości surowca.

Ciśnienie: każdorazowo samoczynnie się wytwarzające (bez odpuszczania gazu).

Jakkolwiek podane procentowe wydajności benzyny są zależne od jakości surowca, a wyniki, otrzymane przez jednorazowe krótkotrwałe krakowanie, nie przedstawiają jeszcze wyczerpującego rozkładu, to jednak z powyższych wykresów dają się już wyciągnąć nowe wnioski. Dane te wykazują daleko idącą zgodność z wynikami otrzymanymi w dużej aparaturze przemysłowej. W zależności od sposobu pracy aparatury ruchowej i jakości produktów krakowania, przedstawia się stosunek wyników podanych w wykresach do praktycznej całkowitej wydajności benzyny, jak 1 do 4, względnie jak 1 do 5.

Na ogół stwierdzono większą wydajność benzyny z dystylatów zawierających parafinę, względnie z płynnych węglowodorów szeregu parafinowego. Wydajność benzyny spada z wzrostem ciężaru gatunkowego surowca. Dystylaty, które już przeszły jedno- lub kilkorazowe krakowanie, wydają tem mniej benzyny, im więcej razy były w obiegu.

Krakowanie pozostałości.

Dla porównania wydajności benzyny krakowej z ropalów, otrzymanych przez oddystylowanie benzyny i nafty z kilku rozmaitych ropy polskich, podajemy poniżej rezultaty wykonanych doświadczeń w poniżej umieszczonej tabeli.

Podając wyniki naszych doświadczeń w ogólnym zarysie, zaznaczamy, iż narazie opisaliśmy tylko wytyczne, dotyczące krakowania ropy polskich. Szczegółowe rezultaty, jakoteż dalsze wnioski, nasuwające się na podstawie ogłoszonych wyników, umieścimy w późniejszych publikacjach.

STRESZCZENIE.

1) Opisano aparaturę do wykonywania doświadczeń krakowania produktów naftowych przy ciśnieniu powstającym samoczynnie, dochodzącym do 60 atmosfer.

2) W wykresie dla oleju gazowego borysławskiego (rys. 3) podano wzajemny stosunek czynników krakowania (czasu, temperatury, ilości benzyny) dla tego surowca.

3) Ułożono wykres (rys. 4) wydajności benzyn, otrzymanych przy krakowaniu dystylatów o rozmaitych ciężarach gatunkowych, pochodzących z różnych ropy polskich.

4) W tabeli zestawiono ilość produktów, otrzymanych przy krakowaniu pozostałości różnych ropy polskich.

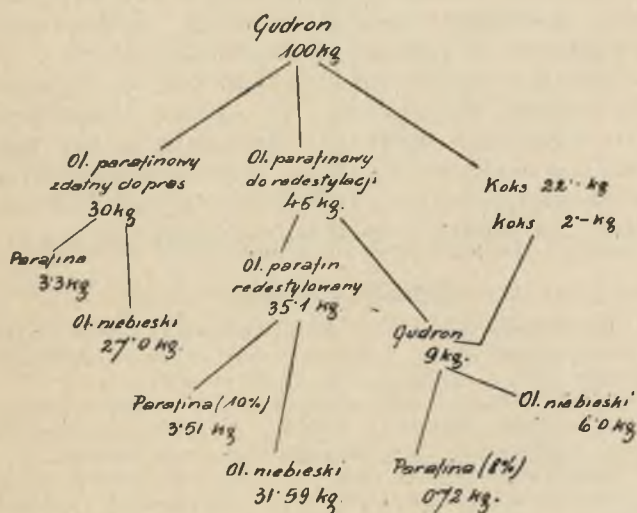
Pochodzenie ropy	Krosno	Harkłowa	Schodnica	Borysław	Rosulna	Grabownica	Bitków
C. g. ropalu	0.965	0.950	0.935	0.920	0.933	0.917	0.898
P. stygnięcia	- 5	- 16	- 8	+ 33	- 18	- 18	+ 29
Wiskozja przy 50° C	28.4	14.5	5.5	4.3	9.5	5.2	35.8
Dyst. wg. Englera do 300° C %	6	7	6	3	8	4	3
" " " " 330° " "	13	16	14	17	19	20	20
" " " " 360° " "	30	36	29	32	36	42	46
Napełnienie aparatu, cm ³	500	500	500	500	500	500	500
Temperatura krakowania °C	434	434	434	434	434	434	434
Czas krakowania, min.	10	10	10	10	10	10	10
Otrzymano benzyny krak. w % wag.	9.4	10.6	10.6	12.8	13.3	13.8	15.5
" nafty " " " "	19.5	15.5	17.2	15.6	18.5	19.8	15.2
" gazu " " " "	10.5	8.5	9.2	7.0	9.0	8.0	9.0
C. g. pozostałości	1.015	0.972	0.960	0.940	0.964	0.940	0.900

Doświadczenia z ruchu dystylacji krakowej.

KRAKOWANIE pozostałości ropnych jest znane od początku przemysłu rafineryjnego, stosowane niemal w każdej większej rafinerji, a literatura na ten temat jest dość obfita. To też w artykule niniejszym nie mam na celu ujęcia i przedstawienia całokształtu dystylacji, lecz w krótkich zarysach chcę opisać modyfikację, wprowadzoną przez „Polmin“ w system przeróbki gudronu, a w dalszej części zdać sprawę z naszych doświadczeń, jako też podać wnioski, oraz parę myśli i uwag z teorii i praktyki opalania kotłów krakowych.

uwieczony, nieoprocentowany pieniądz. To było motywem gospodarczym, który doprowadził do postawienia w ubiegłym roku pięciu kotłów krakowych. Instalacja ta jest więc tylko niejako uzupełnieniem dystylacji „vacuum“ i dlatego rozmiary naszej dystylacji krakowej są o wiele skromniejsze, niż w innych rafinerjach.

Nasuwa się tu mimowoli kwestja rentowności takiej przeróbki gudronu i pytanie, który system przynosi większy dochód: czy w „Polminie“, gdzie przerabia się gudron w sposób skomplikowany przez dwie dystylacje, czy też w rafinerjach, które krakują gudron bezpośrednio. Poniżej podane zestawienie odpowie na to pytanie samo przez się, musimy tylko wyłączyć z pod uwagi koszty przeróbki i amortyzację urządzeń.



Rys. 1.



Rys. 2.

Jak wiadomo, około 18%-owa pozostałość ropy borysławskiej, czyli t. zw. gudronu dystyluje się zazwyczaj na krakach aż do koksu. Tak normalnie pracują wszystkie rafinerje, nie posiadające dystylacji wysoko-próżniowej.

Rys. 1. podaje schemat przeróbki i zestawienie ilościowe dla bezpośredniej przeróbki 100 kg. gudronu, — rys. 2. zaś dla metody „Polminu“. — Cyfry wzięte są z całorocznego zestawień raportowych z ruchu rafinerji.

Inny system ukształtował się w „Polminie“. Rafinerja ta ma dobrze urządzonej dystylację wysokopróżniową, na której 18%-owy gudron oddystylowuje się w sposób zachowawczy i otrzymuje 7—8% asfaltu, jako pozostałość.

Zesumujmy ostateczne produkty przeróbki:

Przy bezpośrednim krakowaniu otrzymujemy z 100 kg gudronu:

Parafiny 7,53 kg	po zł. 1.06	. . .	zł. 7.98
Oleju niebieskiego 64,59 kg	po zł. 0.24	„	15.50
Koksu 24,0 kg	po zł. 0.05	. . .	1.20
Strat 3,88 kg		. . .	—

Razem . . . zł. 24.68

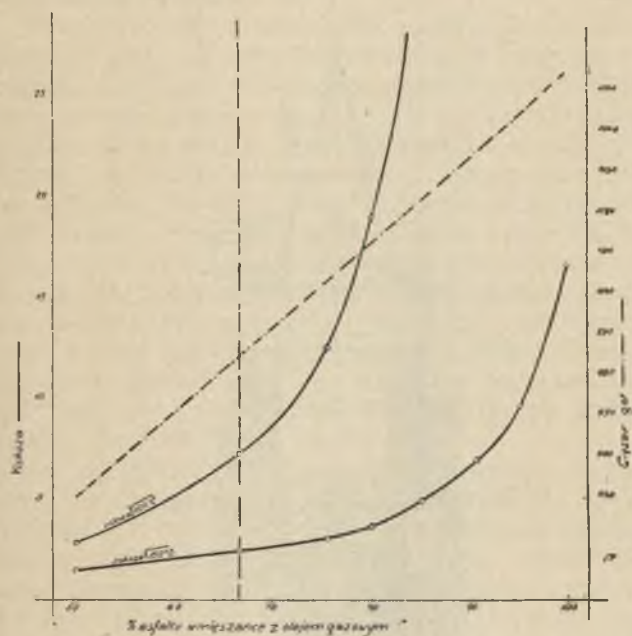
Jednakże stosunkowo małe zapotrzebowanie na asfalt borysławski spowodowało, że w „Polminie“ nagromadzał się coraz większy zapas tego produktu. Do dołów asfaltowych sphywał wciąż

Przy postępowaniu metodą „Polminu“:

Parafiny 12,03 kg po zł. 1.06 . . .	zł. 12.74
Przedgonu, ol. gazowego i oleju niebieskiego, razem 89,53 kg, z czego 22,26 kg musi wrócić do mieszanki; pozostaje 67,27 kg po zł. 0.24 . . .	„ 16.13
Koksu 16,55 kg po zł. 0.05	„ 0.83
Straty 4,15 kg	„ —
Razem	zł. 29.70

Wartości produktów obliczone są tutaj wedle cen, uzyskiwanych ze sprzedaży krajowej, wartość oleju niebieskiego przyjęto narówni z ceną oleju gazowego. Gdyby przyjąć za podstawę ceny eksportowe, uwydatniłaby się jeszcze bardziej przewaga „Polminu“, gdyż cena eksportowa parafiny jest stosunkowo wysoka.

Przewaga ta wypływa stąd, że „Polmin“, krakując mniej materiału, ma mniej strat w parafinie, która w wysokich temperaturach najłatwiej



Rys. 3.

ulega zniszczeniu, otrzymuje zaś znacznie mniej małowartościowego koksu. To też mimo większych strat ogólnych w przeróbce, wartość produktów jest większa o 20%. Wspomnieć należy, że wartość oleju niebieskiego w drugiej metodzie jest znacznie wyższa, gdyż w wysokopróżniowym oleju parafinowym niema składników krakowych, obniżających wartość olejów maszynowych.

Materiał surowy i produkty.

Sam asfalt jako materiał surowy jest niezdatny do krakowania z dwóch powodów:

- 1) Jeśli raz jest ostudzony, ogrzewanie go do wrzenia powoduje odrazu rozkład z wydzielaniem gazów i koksu, który silnie przywiera do dna i powoduje przedwczesne przepalenie.
- 2) Z powodu swej wysokiej lepkości i konsystencji nawet w wysokiej temperaturze sprawia trudności w przetłaczaniu go pompami, łatwo zatyka rurociągi i w wysokiej tempe-

raturze nie daje się, praktycznie biorąc, magazynować. To też „Polmin“ zastosował, jako materiał, mieszankę asfaltu z olejem gazowym. Stosunek składników dobrano empirycznie tak, ażeby, przy możliwie najmniejszej ilości oleju gazowego, osiągnąć łatwość manipulacji mieszanką i szybkie zapoczątkowanie wrzenia cieczy.

Rys. 3. i 4. uwidoczniają zależność własności fizycznych mieszanki od stosunku procentowego składników. (Użyto tu składników: asfalt borysławski (p. topl. 51° K. S., olej gazowy normalny, c. gat. 0.878).

„Polmin“ wybrał mieszankę 2/3 części asfaltu z 1/3 oleju gazowego. Położenie tej mieszanki jest na wykresach 3-im i 4-ym zaznaczone pionową linią kreskową. Widzimy, że od tego mniej więcej stosunku składników, zaczyna się szybki wzrost wiskozy w 100° C, t. j. w najwyższej temperaturze, jaką da się utrzymać w zbiornikach magazynowych, grzanych parą wężową o niskim ciśnieniu. Stygnąć takiej mieszanki leży w granicach, dogodnych dla manipulacji rurociągami nawet w zimie.

Łatwo spostrzec, że zmniejszenie zawartości



Rys. 4.

oleju gazowego utrudniałoby już w wysokim stopniu manipulację i magazynowanie mieszanki.

Samo mieszanie składników nie sprawia większych trudności. Istnieje tylko niebezpieczeństwo eksplozji mieszaniny par i gazów z powietrzem, gdy gorący asfalt przy mieszaniu zagrzeje olej gazowy powyżej temperatury zapłonu. Przy stosowaniu mieszania w próżni i ta trudność odpada.

Przy krakowaniu tej mieszanki otrzymujemy następujące produkty:

- 1) Przedgon, odbierany do c. g. 0.840.
- 2) Olej gazowy (23.5% na mieszankę), odbierany do c. g. 0.865, przy którym to ciężarze stygność dystalatu przekracza 0° C. Przeważające własności tego oleju są: c. g. 0.856, zapalność 60—80°, stygn. —5 do 0°. Wycięcie przedgonu podwyższa zapalność tej frakcji, i zmniejsza niebezpieczeństwo eksplozji przy ponownym mieszaniu z asfaltem.
- 3) Olej parafinowy I. (24.5%), zdatny do przeróbki bezpośredniej w parafiniarni. —

Przeciętny c. g. 0.873—0.883, stygn. 27°—35°, zapalność 50°—75° C.

- 4) Olej parafinowy II. (20.0%), nienadający się do bezpośredniej filtracji. Przeciętny c. g. 0.900—0.912, stygność 37°—44°, zapalność 60°—100°.

Olej ten redystyluje się w normalny sposób, w celu otrzymania czystego materiału.

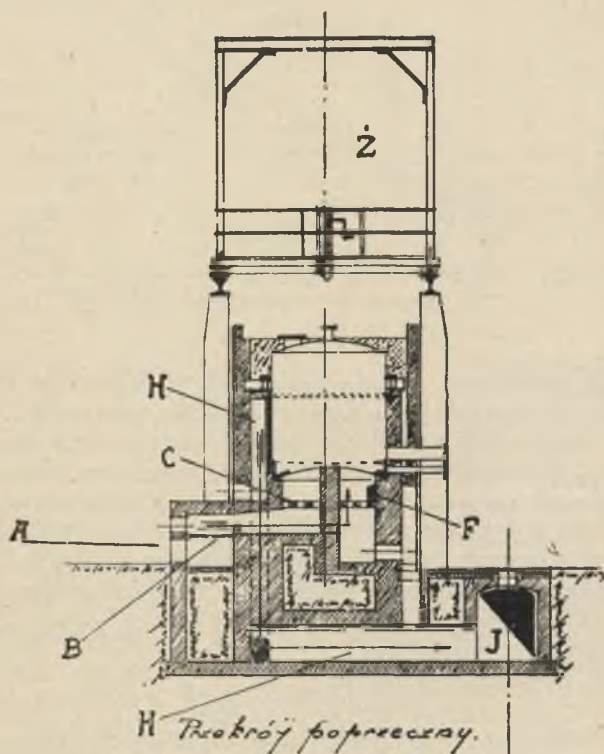
- 5) „Laki“ (0.2—0.5% na mieszankę), będące, jak dotychczas, produktem odpadkowym.
6) Koks (24.0% na mieszankę), pozostały w kotle, wyrębuje się w zwykły sposób ręcznie i sortuje się zależnie od zawartości popiołu.

Jak widzimy, większa część dodanego oleju gazowego wraca bez zmiany podczas dystalacji. Jedynie ciężkie frakcje tego oleju (ponad 0.865) dajemy do frakcji 3), gdyż zawierają już zbyt dużo parafiny. Obieg oleju gazowego w dystalacji krakowej musimy więc wciąż uzupełniać świeżym olejem w ilości około 10% na mieszankę.

Poza olejem gazowym niema większych różnic między produktami, otrzymywanymi z mieszanki asfaltowej i z gudronu. Daje się tylko zauważyć w naszej metodzie nieco korzystniejszy stosunek oleju parafinowego I. do II., jako też większa naogół zawartość popiołu w koksie, zgodnie z tem, że procent koksu na ropę jest mniejszy.

Budowa kotła i omurowania.

Na rys. 5 i 6 mamy naszkicowany kocioł wraz z omurowaniem. Kocioł stojący, cylindryczny,

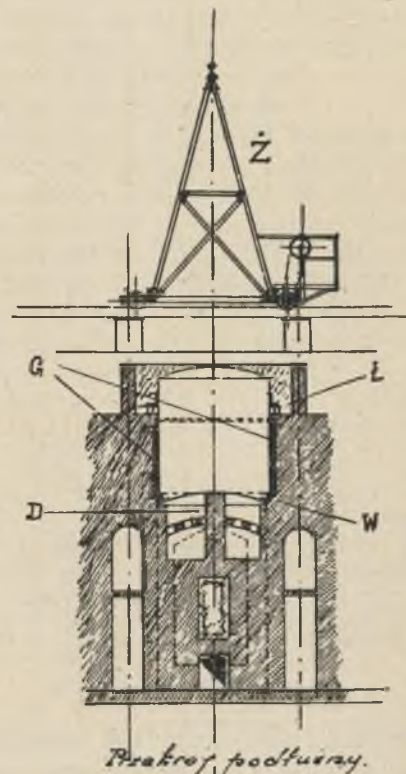


Rys. 5.

o średnicy 3 m., wysokości 3.30 m., z grubej blachy żelaznej, z pokrywą wypukłą, w której umieszczony jest właz górny i krótkie odprowadzenie dystalatów w postaci zweżającej się szyjki. Przez kopułę kotła przechodzi prócz tego rura do peł-

nienia surowym materiałem, jakoteż rura do wprowadzania pary, sięgająca do umieszczonego przy samym dnie krzyżaka parowego, wreszcie wentyl bezpieczeństwa. W dolnej części kotła przynitowany jest właz K dla wyrębu koksu i rura L do ewentualnego wypompowania płynnego materiału z kotła. Dno wklęsło z blachy żelaznej, grubości 25 albo 32 mm., przytwierdzone jest do ścian bocznych zapomocą wieńca z lanej stali o grubości 45 mm. Istnienie tego grubego wieńca ułatwia znacznie wymianę dna, przyczyniając się też do usztywnienia ścian. Kocioł wsparty jest 4 łapami Ł na dźwigarach. Objętość kotła wynosi 23 m³; — pełni się jednak tylko do wysokości 2 m (15.5 m³).

Dobór wielkości kotła decyduje o jego sprawności. Im mniejszy kocioł, tem korzystniejszy jest stosunek powierzchni ogrzewalnej do objętości roboczej¹⁾, więc kocioł jest tem sprawniejszy. Ob-



Rys. 6.

jętość kotłów w „Polminie“ jest jedną z największych, jakie się w krakach stosuje i dalsze jej zwiększanie jużby się nie opłaciło.

Przebieg gazów ogrzewających.

Z paleniska A o dwu rusztach, względnie dwu palnikach gazowych biegą gazy ponad progiem B pod sklepienie siatkowe C z cegły szamotowej, służące wraz z progiem do lepszego wymieszania i spalania, oraz do równomiernego rozdziału gazów pod dnem.

Przez otwory sklepienia gazy dostają się pod dno, poczem kanałami F przechodzą do przestrzeni

¹⁾ Wynika to stąd, że powierzchnia kotła rośnie z kwadratem, a objętość z sześcianiem średnicy.

wolnej **G** naokoło bocznych ścian kotła; okrążywszy je, wpadają kanałami **H** do wspólnego kanału dymowego **J** i dalej do komina. Wieniec **W** jako też górna część ścian kotła są omurowane; nie stykając się z gorącymi gazami są one niemal niezniszczalne. Słupki **D** służyły do ochrony środka dna przed ogniem i jako podpórka. Nad kotłem widzimy jeszcze wyobrażony szkielet ruchomego żórawia **Z**, który służy do wyciągania kotłów z omurowania dla remontu.

Jak widzimy, nasz sposób omurowania wytacza gazom spalinowym drogę, kierując je naprzód pod dno, a potem na boki. Przez otwarcie drogi z pod sklepienia siatkowego bezpośrednio do bocznych kanałów ogniowych, można część gazów spalinowych puścić z ominięciem dna bezpośrednio na boki kotła, i w ten sposób dowolnie ogrzewać dno i boki, niezależnie od siebie. Prócz tego przez zatykanie poszczególnych otworów w sklepieniu siatkowym można rozdzielać ogień pod dnem i ochraniać miejsca słabsze.

Omurowanie to ma jednak następujące wady: Pierwszą jest jego wielka pojemność cieplna. — Próg **B**, sklepienie siatkowe, omurowanie wieńca i całej drogi kanałów ogniowych są wielką masą szamoty, którą trzeba po zapaleniu kotła naprzód rozgrzać do czerwonego żaru, zanim gorące gazy dostanie się do blachy. Przez to wzrasta zużycie opału. Przy chłodzeniu kotła daje się ta sama pojemność znów nieprzyjemnie odczuwać, omurowanie oddaje bowiem ciepło przez długi czas, kocioł stygnie powoli, i traci się wiele czasu zanim można przystąpić do wyrebu koksu. Drugą wadą jest zmniejszona powierzchnia ogrzewalna, gdyż omurowany wieniec bierze bardzo mały udział w przewodzeniu ciepła.

W niektórych rafinerjach omurowanie urządzone jest tak, że cały kocioł zawieszony jest w przestrzeni ogniowej, niema prowadzenia gazów z pod dna na boki i jedynie górna część kotła z łapami i dźwigarami jest chroniona cegłą. Budowa taka jest łatwiejsza, i mniej skomplikowana; kocioł łatwo jest zagrzać i schłodzić, a powierzchnia ogrzewalna jest tam dobrze wyzyskana. Jednak ten sposób omurowania ma swą słabą stronę, nie dopuszcza bowiem do stosowania wieńca między dnem a bokami, wieniec ten bowiem (dwa razy droższy od całego dna) przepaliłby się szybko; pozatem ogień łatwo deformuje i przepala ściany boczne, zaś naprawa ich lub wymiana jest uciążliwsza i droższa, niż dna.

Badając działanie sklepienia siatkowego doszliśmy do wniosku, że ogólna powierzchnia otworu w sklepieniu nie powinna przekraczać 0.3 m^2 , natomiast otwarliśmy drogę bezpośrednią z pod sklepienia do bocznych kanałów o przekroju około 0.2 m^2 . W ten sposób uzyskaliśmy najkorzystniejszy stosunek między ogrzewaniem dna i boków kotła; te ostatnie nie przepalając się, biorą jednak wydatny udział w dystylowaniu mieszanki. (Poznajemy to po grubości warstwy koksowej na ścianach).

Pożytecznym byłoby ogniotrwałe urządzenie, pozwalające w czasie ruchu kotła przymykać sklepienie, względnie wyloty do bocznych kanałów.

O opalaniu kotłów krakowych.

Chcąc instalację wyzyskać, albo inaczej mówiąc osiągnąć maksimum jej sprawności, musimy z jednej strony dbać o jak najdłuższą zdatność roboczą kotłów, z drugiej zaś strony o ile możliwości skrócić czas trwania szarży kotła. Te dwa postulaty stoją często w sprzeczności z sobą, a ich wzajemne uzgodnienie wymaga znacznej wprawy i rutyny kierownictwa i robotników. Rutyna ta nie może jednak polegać wyłącznie na zebraniu pewnej sumy doświadczeń czysto empirycznych; musimy sobie jasno zdać sprawę z tego, jakie czynniki wpływają korzystnie lub szkodliwie na przebieg dystylacji.

Jednym z pierwszych czynników będzie dobranie najkorzystniejszego materiału opałowego. Materiał ten powinien spalać się możliwie krótkim płomieniem, ażeby języki ognia nie dostawały się do blachy kotła. Płomień bowiem, zwłaszcza kopący, nawęgla powierzchnię, blachy, żelazo kruszeje i łatwo się potem utlenia, tworząc t. zw. zendrę.

Pozatem materiał opałowy powinien łatwo rozpalać się i dawać odrazu silny żar, natomiast nie może długo się dopalać, gdy zajdzie potrzeba szybkiego wygaszenia.

Najlepiej odpowiada tym wymogom opał gazowy. Płomień gazu, niezmiernie łatwy do regulacji, daje w razie potrzeby możliwość niemal dowolnego forsowania i pozwala zawartość kotła szybko doprowadzić do wrzenia. Gdy węglem ogrzewało się kocioł aż do początku dystylacji około 10 godzin, to gazem da się to skutecznie w 4-ch godzinach. Jak to zaś poniżej uzasadniono, szybkie rozpoczęcie dystylacji ma decydujący wpływ na cały dalszy okres krakowania.

Pozatem gaz przy spalaniu nie wytwarza produktów kwaśnych, jak tlenki siarki etc., z natury więc rzeczy nie działa chemicznie na blachę kotła. Płomień gazu jest krótki i nie kopący. Gazy spalinowe, mając wysoką temperaturę, oddają stosunkowo większą ilość ciepła omurowaniu, niż to ma miejsce przy węglu, to zaś odbija się bardzo wydatnie na zwiększeniu się wydajności opału. To też według naszych pomiarów zużywamy opału gazowego 9,0 do 9,4% na mieszankę, gdy węgla z kwasem odpadkowym zużywaliśmy 14,5 do 18,0% na mieszankę, (po przeliczeniu kalorycznym na opał płynny).

Zendra tworzy się w znacznie mniejszych ilościach, niż przy opale węglowym (około 3 razy mniej).

Spróbujmy teraz drogą rozumowania wywnioskować, jak należy regulować opalenie w czasie szarży.

Do oddystylowania i skrakowania zawartości kotła potrzebna jest pewna ilość kaloryj ciepła, które musimy przeprowadzić z przestrzeni ogniowej przez blachę kotła do materiału dystylowanego. Mamy zatem przepływ (prąd) ciepła od dołu do góry (rys. 7.).

Prąd ten podlega analogicznemu prawom, jak prąd elektryczny. Jak przy tym ostatnim, ilość

elektryczności, przeprowadzona w jednostce czasu przez przekrój przewodnika $I = \frac{E}{R}$ gdzie E jest różnicą potencjałów, a R oporem właściwym elektrycznym, tak i w naszym prądzie cieplnym będziemy mieli, w stanie równowagi kinetycznej, ilość ciepła, przeprowadzoną przez przekrój przewodnika

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{r} \quad (1)$$

gdzie T_1 i T_2 oznaczają temperatury gazów spalinyowych, względnie cieczy, wewnątrz kotła, zaś r właściwy opór cieplny, który będzie pojęciem odwrotnym do przewodnictwa cieplnego.

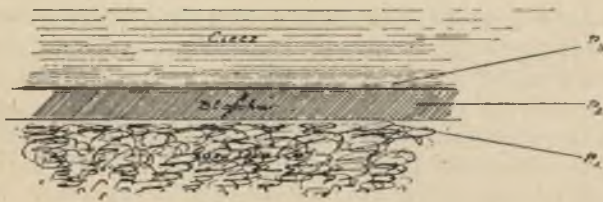
W technicznych obliczeniach cieplnych²⁾ spotykamy się często z wzorem, określającym t. zw. liczbę przechodzenia ciepła (Wärmeübergangszahl).

$$Q = k \cdot F \cdot z \cdot (T_1 - T_2) \quad (2)$$

który przekształcimy, stawiając zamiast $k = \frac{1}{r}$ ³⁾

$$Q = \frac{1}{r} \cdot F \cdot z \cdot (T_1 - T_2) \quad (3)$$

gdzie Q oznacza ilość ciepła, przechodzącą przez rozpatrywaną powierzchnię w kalorjach kilogra-



Rys. 7.

mowych, F = wielkość powierzchni w m², z = czas w godzinach.

Stąd r wyrazi się w jednostkach $\frac{\text{m}^2 \cdot \text{godz. } ^\circ\text{C}}{\text{Kal}}$.

są to jednostki techniczne. Chcąc wyrazić opór r w jednostkach c. g. s. otrzymamy wyrażenia

$$\frac{\text{cm}^2 \cdot \text{sek. } ^\circ\text{C}}{\text{kal}}$$

Jednostka techniczna oporu r, w myśl tego przeliczenia, równa się 36000 jednostek c. g. s.

Wróćmy teraz do ryc. 7. Całkowity opór r rozdzielimy na trzy części:

- 1) Opór r przy przejściu ciepła od gazów spalinyowych do blachy żelaznej. Pomiarzy liczby przechodzenia ciepła⁴⁾ wykazały, że przez

²⁾ H a u s b r a n d: „Verdampfen, Kondensieren u. Kühlen“.

³⁾ Wprowadzenie pojęcia oporu r zamiast liczby k uważałem za wskazane dlatego, że z pojęciem r dadzą się wykonywać wszystkie działania arytmetyczne; opory można dodawać, dzielić i t. d., podczas gdy pojęciem przewodnictwa albo przechodzenia ciepła k w tak prosty sposób operować nie można.

H e r b e r g: „Feuerungstechnik und Dampfkesselbetrieb, 2 Auflage 1919.

⁴⁾ Herberg: l. c., str. 50.

1 m² na godzinę i 1^o C różnicy temperatur przechodzi 20 Kal. Zatem współczynnik k w wzorze 2) albo $\frac{1}{r_1}$ w wzorze 3) równa się 20.

Więc $r_1 = \frac{1}{20} = 0.05$ jednostek techn.

- 2) Ciepło, przechodząc przez blachę, napotyka na opór przewodzenia, który, jako odwrotność przewodnictwa, łatwo obliczymy. Przewodnictwo wyraża się wzorem:

$$Q = \frac{F \cdot z \cdot (t_1 - t_2) \cdot \lambda}{\delta}$$

gdzie δ oznacza grubość blachy w metrach, zaś λ współczynnik przewodzenia, równy dla blachy żelaznej 45 jedn. techn. Po porównaniu tego wzoru z wzorem (3) otrzymujemy

$$\frac{1}{r_2} = \frac{\lambda}{\delta}, \text{ czyli } r_2 = \frac{\delta}{\lambda}$$

Zatem dla 25-milimetrowej blachy żelaznej $r_2 = 0,00055$ jedn. techn.

- 3) Z wewnętrznej powierzchni blachy kotła ma się teraz ciepło przedostać do samej cieczy ogrzewanej. Jak wiadomo, ciecz jest tem mniej ruchliwa, im znajduje się bliżej ściany lub dna; cieniutką warstewkę cieczy przy samej blasze uważamy nawet za zupełnie nieruchomą. W tem miejscu przechodzenie ciepła odbywa się jedynie przez przewodzenie, które u produktów naftowych jest niewielkie (około 0.6 Kal/m². godz. ° C.).⁵⁾

Po przejściu tej warstewki ciepło jest już unoszone przez poruszającą się ciecz (konwekcja). Rzecz jasna, że tem mniejszą będzie konwekcja ciepła, a tem grubsza warstwa nieruchomej cieczy przy blasze, im mniej ruchliwa jest ciecz ogrzewana. Zatem opór cieplny r_3 , przy przejściu ciepła od blachy do cieczy wewnątrz kotła, rosnąć powinien wraz z wiskozą oleju. Ponieważ zaś wiskozą spada przy wzroście temperatury oleju, spadać będzie równocześnie także opór cieplny r_3 .

Wreszcie, gdy ciecz w kotle zacznie wrzeć, opór cieplny zmniejszy się jeszcze bardziej z tego powodu, że wrząca ciecz porusza się szybko koło ścian kotła i odbiera energicznie ciepło od blachy.

Skutki tego spadku oporu cieplnego r_3 są kompensowane przez to, że różnica temperatur między gazami spalinyowymi a cieczą zmniejsza się w miarę ogrzewania cieczy; faktem jednak pozostanie to paradoksalne napozór zjawisko, że ciecz w kotle tem łatwiej przyjmować będzie kalorie z zewnątrz, im sama jest cieplejsza i im bliższa punktu wrzenia, — a najłatwiej, gdy ciecz wrze.

Dla przybliżonego wyznaczenia oporów r_3 przedsięwzięto poniżej opisane doświadczenia.

Sporządzono kociołek z blachy żelaznej grubości 3 mm, średnicy wewnętrznej 138 mm i wysokości 140 mm na wzór kotła krakowego. Napełniono olejem badanym o temperaturze 20.0^o do wysokości około 11 cm, poczem zanurzono do tej samej wysokości w łaźnię z wrzącą energicznie

⁵⁾ Hütte, des Ingenieurs Taschenbuch, 25 Aufl.

110, stąd $r_1 = 53,8$ jedn. c. g. s. = 0,0015 jedn. techn. (wynik ten dość dokładnie zgadza się z danymi skądinąd wynikami oznaczeń liczby przechodzenia ciepła, która dla wody w intensywnym ruchu wynosi 6000, skąd $\frac{1}{k} = r = 0,0016$.

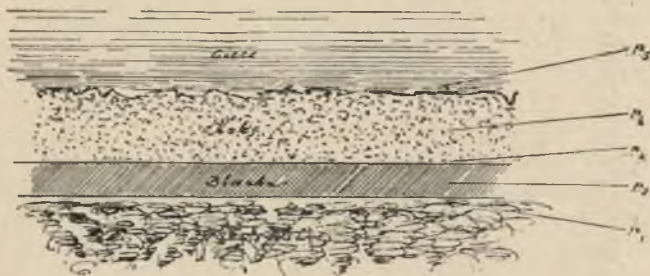
Poznawszy w ten sposób r_1 i r_2 i uważając je w naszych doświadczeniach za niezmiennie, obliczamy $r_3 = r - r_1 - r_2 = r - 56,2$.

Odcinając na osi odciętych temperaturę średnią między dwoma oznaczeniami $t^0 - \frac{\Delta t^0}{2}$ zaś na osi rzędnych opór r_3 , otrzymamy wykres rys. 8.

Z wykresu tego odczytamy, że w temperaturach między 20° a 50°:

- 1) u wody, której wiskoza zmienia się z temperaturą bardzo nieznacznie, opór cieplny r_3 jest prawie stały,
- 2) u olejów opór r_3 spada z wzrostem temperatury, a zatem z spadkiem wiskozy, i że opór jest tem większy, im cięższy olej został użyty.

Wróćmy teraz do dalszego przebiegu krakowania. W czasie dystalacji zaczyna powoli wydzielać się koks, przylegający do blachy. W masie tego koksu ciecz wrząca nie może się poruszać swobodnie, przez co ustaje konwekcyjne odbieranie ciepła bezpośrednio od blachy. Powstaje teraz zmieniony układ oporów cieplnych (rys. 9). Wpra-



Rys. 9.

wdzie r_1 i r_2 odpowiada tym samym oporom z rysunku 7, zamiast jednak oporu r_3 zjawiają się trzy nowe opory: r_k warstwy koksovej, r_4 — przejścia ciepła od blachy do koksu, i r_5 — przejścia od koksu do cieczy. Wielkość oporu r_k będzie zapewne w wysokim stopniu zmienna, zależnie od porowatości i struktury koksu. O wielkości r_k możemy sądzić z danych dla przewodnictwa węgla kamiennego, (0,12 do 0,15) °) asfaltu drogowego (0,6) °) wreszcie węgla retortowego, który jako dobry przewodnik ciepła i elektryczności, posiada przewodnictwo 3,7 Kal/m² g.°C⁻¹). Jeśli przyjmiemy dla koksu przewodnictwo 0,6, wówczas opór $r_k = \frac{\delta}{0,6}$ jedn. techn. Suma oporów $r_4 + r_5$ będzie zapewne niewiele się różniła od oporu r_3 , i w obliczeniach przyjmę $r_4 + r_5 = r_3$.

°) Hütte, 1. c. str. 448.

°) Landolt i Bornstein: Phys.-Chem. Tabellen, 4 Auflage, str. 739.

W miarę jak koks narasta na dnie i ścianach kotła, rośnie wciąż opór r_k , podczas gdy inne opory pozostają te same, r_k powoduje więc coraz większy spadek temperatury w warstwie koksu, przez co blacha kotła rozgrzewa się, a mimo to do cieczy przedostaje się coraz mniej ciepła.

Pod koniec, warstwa koksu wzrasta do 10 cm i więcej, ciecz nad koksem szybko gęstnieje, zaczynając dystalować „laki“. W tym momencie dalsze ogrzewanie kotła staje się prawie bezużyteczne. Gasimy więc ognię i wyzyskujemy jeszcze ciepło, zawarte w samym koksie i cieczy dla oddystylowania możliwie wielkiej ilości lotnych składników. Jest to okres „lakowania“, gdy przez parę godzin „chłodzimy“ przegrzaną parą. Gdy „laki“ przestaną się ukazywać, dajemy parę nasyconą zamiast przegrzanej, aby kocioł rzeczywiście schłodzić. Wówczas gęsta ciecz nad właściwym koksem krzepnie, dając porowatą „ pianę koksową“.

Idąc w naszym rozumowaniu jeszcze krok dalej, spróbujmy zorjentować się, jak wpływać powinny opory na temperaturę blachy i na przechodzenie ciepła w ciągu szarzy. W tym celu przyjmijmy:

$$r_1 = 0,05 \quad \text{jedn. techn.}$$

$$r_2 = 0,00055 \quad \text{„ „}$$

r_3 dla temperatury 20° do 50° odczytamy z rysunku 8) n. p. w 30° — 700 jedn. c. g. s. = 0,0195 jedn. techn.; dla temperatury 400° przyjmijmy dowolnie r_3 równe oporowi oleju wrzecionowego w 40°, równemu około 150 jedn. c. g. s. = 0,04 jedn. techn. (rys. 8). dla temperatur niższych od 400° r_3 — odpowiednio większe.

$$r_k = \frac{\delta}{0,6}$$

$$r_4 + r_5 = r_3 \quad \text{w temperaturze } 400^\circ.$$

Za temperaturę gazów spalinowych przyjmijmy 1000°. Na podstawie tych założeń powstanie następująca tabela:

$r_3 = r_4 + r_5$	0 0195	0,008	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Temperatura cieczy T_2	30°	200°	300°	400°	400°	400°	400°	400°	400°
Warstwa koksu w cm.	—	—	—	—	1 cm	2 cm.	3 cm.	6 cm.	12 cm
Temp. blachy (z dołu)	308°	317°	381°	452°	580°	660°	713°	806°	882°
Temp. blachy (z góry)	300°	310°	375°	446°	576°	656°	710°	804°	881°
Spadek temp. w koksie	—	—	—	—	140°	227°	286°	386°	471°
Q na m ² i godzinę (tysięcy kaloryj)	138	136,5	124	110	84	68,2	57,2	38,8	23,5

Tabela powyższa wskazuje, jak nieekonomicznym staje się ruch kotła przy powstaniu skorupy koksovej. Pomimo rosnącej temperatury blachy, ilość ciepła Q, przechodzącego do cieczy krakowanej, szybko spada. Rzecz oczywista ostatnie

trzy pozycje tabeli nie odpowiadają prawdzie z tego powodu, że nigdy nie dopuszczamy, by blacha dna przyjmowała temperaturę 700°, czy też 800%, skręcamy ogień, starając się obniżyć temperaturę gazów spalinowych. Za to jednak jeszcze bardziej maleje ciepło Q.

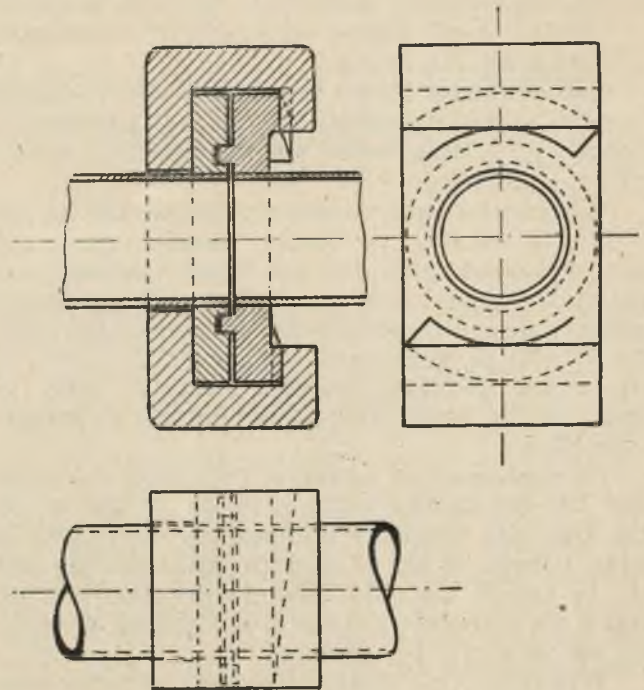
Cyfry, naprowadzone w całym naszym rozumowaniu, nie mają, rzecz prosta, pretensji do matematycznej ścisłości. Założenia są dość dowolne, doświadczenia robione do wykresu rys. 8, miały zbyt mało sprecyzowane warunki fizyczne, aby wyniki ich nadawały się n. p. do analizy matematycznej w łączności z krzywami wiskozy i t. p.; zresztą nawet matematycznie ścisłe daty nie przydałyby się nam na wiele, gdyż warunki ruchu w dystalacji krakowej są zbyt zmienne. Jednak praktyka w ruchu potwierdza w całej rozciągłości słuszność naszego rozumowania, zapewne więc cyfry te, choćby w grubym przybliżeniu, odpowiadają prawdzie, a w każdym razie dają możliwość zorientowania się w przebiegu zjawisk cieplnych. Łącznie z tem uważam cały ten, może przydługi, ustęp za próbę naukowego ujęcia tematu i wytyczenia drogi, którą trzeba by pójść w ścisłym jego opracowaniu.

Wysnujemy parę wniosków w zastosowaniu do ruchu dystalacji:

- 1) Do przedystylowania materiałów w kotle krakowym, musimy doprowadzić pewną określoną ilość kaloryj; trzeba więc starać się, ażeby wprowadzenie tych kaloryj odbyło się przede wszystkim wtedy, gdy opory cieplne są najmniejsze, to jest zanim zdoła się utworzyć skorupa koksowa. To była myśl przewodnia, która spowodowała zaprowadzenia przez nas opału gazowego. Gaz bowiem pozwala lepiej, niż jakikolwiek inny materiał opałowy, forsować opalanie.
- 2) Opóźnić trzeba jak najdalej osadzanie się skorupy koksowej na dnie, a gdy kocioł jest jeszcze zimny, należy nie dopuścić do osadzania się koksu, glinki i innych substancji stałych, które zawsze znajdujemy w ropnych pozostałościach. — Przeciwdziałamy temu przez intensywne mieszanie naprzód powietrzem, później parą. Para w kotle krakowym spełnia podwójne zadanie: odprowadza i rozcieńcza pary dystalatów, jak w każdej innej dystalacji i opłukuje dno, ruszając silnie cieczą wzdłuż powierzchni dna. Dlatego para powinna być wprowadzona możliwie blisko dna i na jak największej powierzchni. Zwykle więc wprowadza się ją zapomocą krzyżaka parowego z 4-ch rurek dziurkowanych (z dziurkami skierowanymi skośnie ku dołowi). Rurki są wkręcane na gwincie do głównej rury pionowej. Po każdej szarży musi się rurki odejmować i czyścić z koksu; gwint więc niszczy się szybko, zdarza się, że po kilku szarżach rurka sama odleci, albo też cała para uchodzi przez nieszczelności w gwintach. Drugą złą stroną gwintowego połączenia jest to, że rurki muszą być proste, by dały się wykręcać. Przez to nie mogą

być ułożone stycznie z wypukłą powierzchnią dna.

Potrąfiliśmy temu zaradzić, stosując obmyślone i wykonane u nas połączenia kołnierzowe (rys. 10). Połączenie rurki poziomej z główną pio-



Rys. 10.

nową odbywa się zapomocą pary kołnierzy „bortowanych“, bez żadnej uszczelki; jarzmo, obracalne na rurce ruchomej, zaciska się na klinowo ściętych zewnętrznych stronach kołnierzy. Przez jedno uderzenie młotkiem, kołnierze są mocno i pewnie ściśnięte i tak samo łatwo dadzą się odejmować. — Przy tym sposobie możemy używać rurek krzywych, ściśle dostosowanych do kształtu dna.

Samo wprowadzenie medjum mieszającego do kotła, musi być w czasie szarży regulowane. — Z początku bowiem para, przegrzana do 300°, przyczynia się do ogrzania cieczy; korzystnie jest więc dać jej jak najwięcej. Gdy jednak temperatura cieczy jest wyższa, musimy dopływ pary zmniejszyć, by nie chłodzić dystalującej mieszanki. Gdy wreszcie zacznie powstawać skorupa koksowa, ustaje zadanie pary opłukiwania dna, wówczas para służy tylko do odprowadzania par dystalatów, stopniowo więc zmniejszamy ilość pary, bo w przeciwnym razie kocioł łatwo „zaziębić“ i otrzymać nieodpowiedni gatunkowo koks.

- 3) Starać się musimy o to, by jak najlepiej wyzyskać powierzchnię ogrzewalną kotła. Powierzchnia ta jest ograniczona; nie jest jednak wyłączona zwiększenie wydajności tej powierzchni. Mam na myśli zastosowanie żeber, takich samych jak w kaloryferach, przegrzewaczach parowych, cylindrach chłodzonych powietrzem etc. W wszystkich tych przypadkach działanie żeber polega na zmniejszeniu oporu cieplnego powierzchni granicznej i wstawia się je na tej powierzch-

ni, której opór jest największy. W naszym przypadku należałoby więc przyspoić żebra do dna na stronie wewnętrznej, przez co uzyskalibyśmy lepsze rozprawienie ciepła w masie koksu lub cieczy. Skutkiem tego obniżyłaby się przeciętna temperatura dna, co wpłynęłoby korzystnie na jego trwałość. Prócz tego żebra stanowiłyby znakomite usztywnienie kotła.

Jak w każdej nowej instalacji, tak i w danym wypadku zanim doszliśmy do obecnej sprawności, musieliśmy w urządzeniu przeprowadzić pewne zmiany i adaptacje.

Z początku omurowanie wyglądało jak na rys. 5 i 6 z tą różnicą, że boczne kanały ogniowe *G* miały wysokość tylko 120 cm. Spostrzegliśmy jednak wkrótce, że należy powierzchnię ogrzewalną kotła zwiększyć. Szarża kotła, napełnionego zaledwie 12.000 kg mieszanki, trwała od 72 do 96 godzin, a dno cierpiało bardzo wskutek tego, że ściany boczne brały zbyt skąpy udział w przenoszeniu ciepła.

Po rozszerzeniu kanałów bocznych do wysokości 180 cm szarża kotła skróciła się do 48 godzin. Gdy zaś pełnienie podniesiono do 15.000 kg szarża trwała 54 do 63 godzin; zdarzało się jednak, że kocioł, nie dość intensywnie palony z początku, za wcześnie zakoksował i szarża przedłużała się na zwyż 100 godzin.

Wprowadzenie opału gazowego skróciło ostatecznie turę kotła na 42—48 godzin.

Pierwsze dna 4-ch kotłów wytrzymały tylko 20 do 30 szarż. Dno opadało coraz niżej, a ponieważ w środku opierało się na słupku *D* (rys. 6), następowało lokalne wyciąganie się blachy dna. Dno przybierało w przekroju kształt zaokrąglonej litery *W*, w pobliżu słupka, w najniższym miejscu, grubość blachy spadała wskutek przepalania się i wyciągania — miejsce to bowiem było najbardziej narażone na ogień. Stopniowe obniżanie słupka, w miarę opadania dna, pomagało wprawdzie,

najlepszym okazało się jednak zupełne usunięcie słupka. Kocioł, w którym dość wcześnie zaprowadziliśmy opał gazowy i z pod którego wyrzuciliśmy słupkę wytrzymał 59 szarż, a po załataniu dna pracuje dalej.

Nie jest jeszcze technicznie rozwiązana u nas kwestja zużytkowania gazów, uchodzących z kotłów podczas dystalacji. Sprawa w danym wypadku jest o tyle interesująca, że muszą zachodzić różnice pomiędzy ilością i jakością gazów, otrzymywanych przy krakowaniu gudronu, (materiału o dużej zawartości parafiny i stosunkowo lekkiego), a krakowaniu asfaltu, gdzie mamy do czynienia z materiałem ciężkim, już w znacznym stopniu spolimeryzowanym. Robione w tym celu pomiary wykazały, że około 4% materiału surowego zamienia się w gaz, nasycony parami benzyn krakowych (około 100 g/m³). Część tej benzyny daje się wykroplić przez chłodzenie wodą. W najbliższym czasie ustawioną będzie instalacja do wyzyskania tej benzyny, a gazy przetłaczane będą do opalania kotłów.

Dystalacja krakowa omawianego typu uważana była oddawna jako przykład zacofania w dziedzinie dystalacyjnej, jako metoda niejako skazana na wymarcie. Ostatnimi czasy jednakże w związku z przerabianiem ciężkich pozostałości ropnych na benzynę w instalacjach crackingowych, zaczyna przeważać zdanie, że ze względu na wydatek benzyny i oszczędzanie drogiej aparatury crackingowej — racjonalniejsze jest przerabianie w zwykłych kotłach pozostałości ropnych do koksu i rozkładanie otrzymanych tam dystalatów.

Jest więc rzeczą prawdopodobną, że jeszcze przez długi czas utrzyma się typ dystalacji, przerabiającej w kotłach gudron lub asfalt do koksu, nie jest zatem wykluczone, że zebrane w pracy niniejszej spostrzeżenia, uwagi oraz rozważania teoretyczne, nie będą bez wartości i przydadzą się do badań ściślejszych.

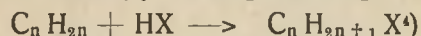
O katalitycznej addycji gazowego chlorowodoru do węglowodorów nienasyconych.

WĘGLOWODORY nienasycone typu C_nH_{2n} występują w naturze bardzo skąpo w odróżnieniu od węglowodorów parafinowych i naftenowych. Dopiero przemysł krakingowy rozwijający się coraz potężniej postawił nam do dyspozycji znaczne ilości węglowodorów nienasyconych i tem samem stworzył podstawę oparcia organicznego przemysłu syntetycznego na węglowodorach ropnych. Jak bowiem wiadomo, węglowodory nienasycone odmiennie od mało reaktywnych węglowodorów parafinowych i naftenowych, posiadają wielką zdolność do całego szeregu reakcyj chemicznych, a szczególnie, dzięki podwójnemu wiązaniu, do reakcji przyłączania i wskutek tego nadają się do otrzymywania produktów chemicznych o wartości przemysłowej.

Poprzednie nasze prace miały za temat techniczne otrzymywanie znacznych ilości węglowodorów nienasyconych bądźto z oleju gazowego¹⁾ bądźto z nasyconych alifatycznych węglowodorów gazowych²⁾. W dalszym ciągu jako jedną z dróg uszlachetnienia otrzymanych olefinów, podaliśmy sposób zamiany ich na wyższe drugorzędowe alkohole, przez reakcję w odpowiednich warunkach z kwasem siarkowym³⁾.

Obecna praca zajmuje się katalityczną addycją chlorowodoru do węglowodorów nienasyconych, celem otrzymania odpowiednich monochlorków, będących wskutek łatwej wymiennalności atomu chloru znakomitym półsurowcem do dalszych syntez chemicznych.

Węglowódor nienasycony typu C_nH_{2n} i chlorowódor reagują według ogólnego wzoru:



Podczas gdy addycja jodowodoru, a nawet bromowodoru do olefinu przebiega dość łatwo, to chlorowódor reaguje tylko b. wolno z minimalnym wydatkiem monochlorku⁵⁾. We wszystkich wypadkach addycja przebiega w ten sposób, że atom chlorowca przyłącza się wyłącznie do węgla mniej uwodornionego, czyli przy addycji chlorowcowodoru do olefinu powstają prawie wyłącznie drugo- i trzeciorzędne monochlorowcopochodne. (Reguła Markownikowa)⁶⁾. Z technicznego punktu widzenia wchodzi w rachubę tylko addycja chlorowodoru do olefinów i tę postanowiliśmy szczegółowo przestudjować, mimo mało zachęcających wyni-

ków, podanych w literaturze. Dalsze dotychczasowe prace⁷⁾ wykazały, że nawet stosując odnośne olefiny w stanie czystym, otrzymuje się przez działanie kwasu solnego tylko mały wydatek, nie pozwalający na jakiegokolwiek techniczne zużytkowanie. W najnowszych czasach wykazali pierwsi E. Berl i J. Bitter⁸⁾ dla etylenu, później zaś J. P. Wibaut⁹⁾ dla etylenu i propylenu, że można o wiele podwyższyć wydatek otrzymanych monochlorków, pracując w fazie parowej w obecności katalizatorów. I tak pierwsi pracowali z $AlCl_3$ osadzonych na szkle, Wibaut zaś wypróbował $AlCl_3$, $FeCl_3$, VCl_3 , $BiCl_3$, $SbCl_3$ osadzone na azbeście. Pomimo iż wszyscy pracowali z czystym etylenem względnie propylenem, nie otrzymali jednak w optymalnych nawet warunkach wyższego wydatku jak około 36% monochlorku.

W niniejszej pracy podajemy część naszych usiłowań otrzymywania monochlorków drugo- i trzeciorzędowych z lekkich (do C_7H_{14}) olefinów, pochodzących z benzyny rozkładowej, a to odnośnie do frakcji pentano-amylenowej. Pozwalamy sobie już tutaj zauważyć, że optymalne warunki reakcji i katalizatory, znalezione dla amylenów, są naogół te same również przy addycji HCl do propylenu, butylenów i hexylenów.

Materiał wyjściowy.

Tanim i obfitym materiałem wyjściowym do otrzymania lekkich olefinowych węglowodorów okazała się benzyna rozkładowa, otrzymana u nas z aparatury krakowej systemu „Cross“¹⁰⁾. Najlejsze olefiny jak etylen, propylen i butyleny znajdują się jeszcze jak wiadomo w gazach krakowych, amyleny zaś i wyższe olefiny wchodzi już w skład benzyny rozkładowej. Zawartość najlżejszych olefinów w gazach, przy systemach pracujących w fazie ciekłej rzadko przekracza 10%, wyższych olefinów zaś dochodzi do 35% wagowych w odnośnej frakcji benzynowej. W żadnym jednak wypadku nie mamy do dyspozycji olefinów w stanie czystym, lecz zawsze w towarzystwie analogicznych węglowodorów szeregu parafinowego. Ze względu na bliskie temperatury wrzenia, praktycznie nie można na drodze frakcjonowania oddzielić ani czystych węglowodorów olefinowych, ani nawet poszczególnych izomerów od siebie. Z tego powodu byliśmy zmuszeni pod-

dawać przeróbce mieszaninę złożoną z kilku węglowodorów obydwu szeregów, wrzącą w ściśle oznaczonych granicach. W niniejszym wypadku okazało się celowym pracować dla amylenów ze ścisłą frakcją wrzącą w granicach od 20°—40°C. Jak wynika bowiem z przytoczonej tabeli I. (wg. Beilsteina) w tych granicach wrzenia znajdują się wyłącznie wszystkie izomery pentanu¹⁾

Tabela II.
Początek wrzenia 19,5° C

do 20° C — 8.5%	do 27° C — 52%	do 34° C — 74%
" 21 " — 20 "	" 28 " — 53 "	" 35 " — 81 "
" 22 " — 23 "	" 29 " — 55 "	" 36 " — 83 "
" 23 " — 24 "	" 30 " — 66 "	" 37 " — 85 "
" 24 " — 25.5 "	" 31 " — 67 "	" 38 " — 91 "
" 25 " — 48 "	" 32 " — 67 "	" 39 " — 93 "
" 26 " — 51 "	" 33 " — 71 "	" 40 " — 94.5 "
straty — 2%		po zost. — 3.5% wrze. do 43° C.

Tabela I.

N A Z W A		W z ó r	T. wrzenia	Ciężar gat.
1	2-metylobuten — (3)	(CH ₃) ₂ CH . CH : CH ₂	20-2° C/749 m/m Hg	d ₁₅ = 0.634
2	2-metylobuten (izopentan) .	(CH ₃) ₂ CH . CH ₂ CH ₃	30.5°—31° C	d ₁₅ = 0.625
3	2-metylobuten — (1)	CH ₃ CH ₂ C (CH ₃) : CH ₂	31—32° C	d ₁₅ = 0.650
4	2-metylobuten — (2)	(CH ₃) ₂ C : CH . CH ₃	35° C	d ₁₅ = 0.658
5	n-pentan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	35.3° C/749 m/m Hg	d ₁₅ ¹⁸ / ₄ = 0.6302
6	penten — (2)	CH ₃ CH : CHCH ₂ CH ₃	36° C	nie znany
7	penten — (1)	CH ₂ : CH . (CH ₂) ₂ CH ₃	39—40° C	"
8	2.2 dimetylobuten — (3) . .	CH ₂ : CH . C (CH ₃) ₂	41.2°/760 m/m Hg	"

(dwa) i amyleny (pięć) i ewentualnie jeden heksylen.

Powyższą frakcję przygotowano w następujący sposób:

Wyjściowym surowcem, jak wspomniano, była surowa benzyna krakowa o następujących własnościach:

1) $d \frac{15}{4} = 0.733$, 2) zaw. węglow. nienas. = 32%

3) dystyl. wg. Eng.

do 20° — 5 % (straty)	do 100° — 36.5% (straty)
" 30 — 7.5 "	" 150 — 66.5 "
" 40 — 9.5 "	" 200 — 98.0 "
" 50 — 12.5 "	" 204 — 99.0 "

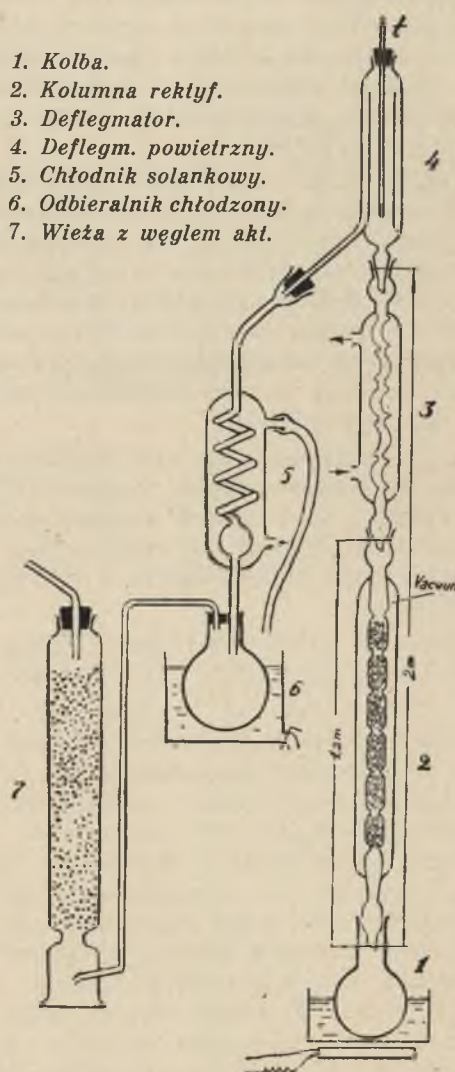
40 litrów powyższej benzyny frakcjonowano każdorazowo na małej kolumnie, zaopatrzonej w kociołek na 50 l, kolumnę rektyfikacyjną wysokości 5 m, deflegmator, 2 chłodniki: jeden do wstępnego chłodzenia wodą, drugi do chłodzenia lodem. Z każdego 40 litrowego napełnienia odbierano tylko pierwszy litr odgazowanego dystylatu, o przeciętnych własnościach:

1) $d \frac{15}{4} = 0.638$, 2) gr. wrzenia 19° — 56° C.

Benzyne tę frakcjonowano powtórnie z litrowej kolby na szklanej kolumnie rektyfikacyjnej Roberta, dostarczonej przez firmę „Pyrex“, o wymiarach podanych w schemacie (rys. 1). Z jednego litra otrzymano około 700 cm³ właściwej frakcji, którą zbierano w wielkiej flaszce, ze szczelnie doszlifowanym korkiem, utrzymywanej ustawicznie w mieszaninie lodu i wody.

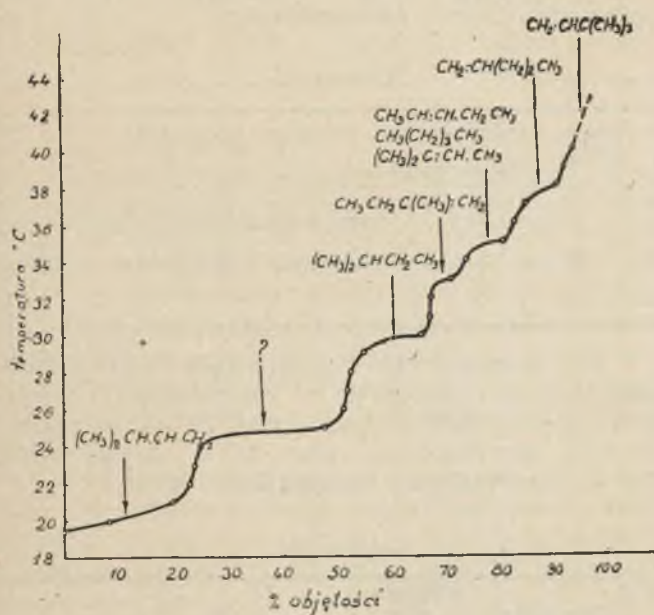
Tak spreparowana do syntezy benzyna miała następujące własności:

1) $d \frac{15}{4} = 0.632$, 2) zawartość amylenów 31% wagowych, 3) dystylację wg. poniższej tabeli II. (rys. 2).



Rys. 1.

Ad 2. Zawartość amylenów określono z liczby jodowej (wg. Wijsa), przyjmując (wg. Tabeli I.), że w benzynie wrzącej w temperaturze od 20—40°C węglowodorami nienasyconymi są prawie wyłącznie węglowodory o C_5H_{10} .



Rys. 2.

Ad 3. Dystylację frakcjonowaną wykonano w ten sposób, że 200 cm³ badanej benzyny frakcjonowano na kolumnie rektyfikacyjnej Roberta, widocznej w schemacie (rys. 1), chłodząc dystrylat solanką o — 10°C, odbierając do kalibrowanego cylindra (również chłodzonego solanką o — 10°C, połączonego szczelnie z chłodnicą. Jak widać z tabeli II. i wykresu 1. (rys. 2) benzyna wrze ściśle w pożądanym zakresie, 20—40°C. Nieznaczna tylko ilość będąca prawdopodobnie 2,2 dimetylobutenem — (3) (C_6H_{12}) przechodzi powyżej 40°C.

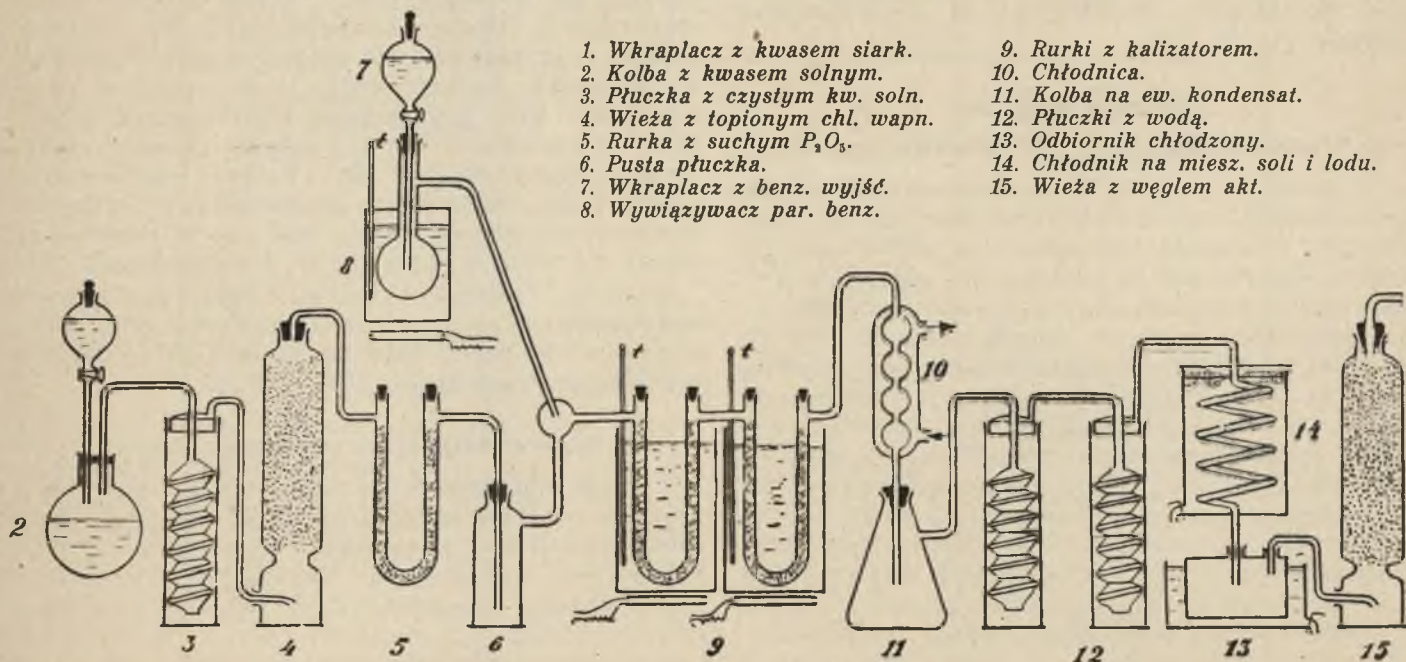
Jak dalej wynika z wykresu 1 dystylacja frakcjonowana pozwoliła nam już na wstępie zidentyfikować w benzynie: 2-metylobuten — (3) wrzący około 20°C, 2-metylobutan (izopentan), wrzący około 30°C, 2-metylobuten — (2) wrzący około 34—35°C, 2-metylobuten — (1) i penten (2), wrzące około 37°C i wreszcie penten (1), wrzący około 37°C.

Na wykresie widać również, że między 24—25°C przechodzi znaczna frakcja, która nie odpowiada żadnemu znanemu węglowodorowi. Prawdopodobnie mamy tuaj do czynienia ze stałą temperaturą wrzenia mieszaniny azetropowej 2-metylobutenu i może n-pentanu.

Aparatura i sposób pracy.

Postawionem sobie zadaniem było przyłączyć gazowy chlorowódor do około 30% amylenów, zawartych w powyższej frakcji. W tym celu skonstruowano małą szklaną aparaturę uwidocznioną na schemacie (rys. 3). Do każdego doświadczenia stosowano 200 cm³ frakcji pentano-amylenowej. Szybkość wkrapiania wynosiła stale 50 cm³/godz. Chlorowódor wywiązywano w takiej ilości, aby był w małym nadmiarze, tak, że po doświadczeniu płuczka (12 a) zawierała około 50 cm³ nasyconego roztworu HCl, zaś płuczka (12 b) była tylko nieznacznie nasycona chlorowodorem. Po każdym doświadczeniu, które trwało 4 godziny, zlewano zawartość kondensatora (11) obydwu płuczek (12) i kondensatora (13) do ochłodzonego lodem rozdzielacza, oddzielano wodny roztwór HCl i przemywano lodowym roztworem sody dalej wodą, tak długo, aż odchodząca woda nie dawała widocznej reakcji na jony Cl⁻.

Tak wymytą benzynę, zawierającą już monochlorki, mierzono, oznaczono d_{4}^{15} i frakcjonowano na aparacie wg. schematu (rys. 1). Straty przy



Rys. 3.

całym doświadczeniu wynosiły maksymalnie 10% wyjściowej benzyny.

Ilość otrzymanych monochlorków oznaczono pospiesznie na dwóch niezależnych drogach: a) na podstawie ciężarów gatunkowych benzyny wyjściowej i przereagowanej, b) z dystrylacji frakcjonowanej.

ad a) Ponieważ benzyna wyjściowa ma $d \frac{15}{4} = 0.632$, zaś (jak wynika z literatury) drugo- i trzeciorzędowe monochlorki amylo- we mają $d \frac{15}{4}$ około = 0.870, można obliczyć z wielkiem przybliżeniem zawartość tych ostatnich w benzynie przereagowanej, znając jej $d \frac{15}{4}$. Skoro n. p. po pewnym doświadczeniu $d \frac{15}{4}$ benzyny przereagowanej wynosił = 0.690 wówczas otrzymamy:

$$X_1 = \frac{100(0.690 - 0.632)}{(0.870 - 0.632)} \% \text{ obj.} = 24.3 \text{ obj. monochl.}$$

$$\text{lub } X_2 = \frac{100(0.690 - 0.632)}{(0.870 - 0.632)} \cdot \frac{870}{632} \% \text{ wag.} = 33.4 \% \text{ wagowych.}$$

ad b) Przy dystrylacji frakcjonowanej odbierano frakcję do 40° C, 40°—70° C (b. mała frakcja), pozostałość zaś przyjmowano praktycznie jako otrzymaną mieszaninę monochlorków ($d \frac{15}{4}$ jej wynosił z reguły powyżej 0.860). Otrzymana ilość, po uwzględnieniu strat przy rektyfikacji, zgadzała się w granicach jednego procentu względnie z ilością obliczoną według systemu podanego pod ad a). Znając już otrzymaną praktycznie ilość chlorków, obliczono procent teoretycznego wydatku wg. wzoru:

$$y = \frac{100}{31} \cdot \frac{71}{106.5} \cdot x_2$$

gdzie (31) jest podanym już procentem wag. amylenów w wyjściowej benzynie, (71) i (106.5), ciężary molekularne amyleny (C_5H_{10}) i monochlorpentanu ($C_5H_{11}Cl$).

Badania wstępne.

I. Wpływ temperatury na przebieg syntezy.

Literatura podaje,¹²⁾ że monochlorki amylo- we są naogół mało trwałe i już powyżej temperatury 200° C ulegają rozkładowi na olefin i chlorowodór. Najtrwalsze są stosunkowo chlorki pierwszorzędowe, rozkładające się dopiero około 260° C, następnie drugorzędowe, trwałe tylko do 180° C; najmniej trwałe są chlorki trzeciorzędowe, rozkładające się w znacznym stopniu już począwszy od 150° C. Z powyższego wynika, że w naszym wypadku górną temperaturę, przy której możemy się spodziewać jeszcze syntezy drugorzędowego chloru amylenowego, będzie temperatura około 150° C. Dla syntezy trzeciorzędowego chloru powyższa temperatura nie będzie odpowiednia, gdyż sprzyja ona już raczej rozkładowi utworzonego chloru. Z drugiej strony stosowanie niskiej temperatury (około 70° C) — aczkolwiek byłoby dla syntezy

chloru trzeciorzędowego korzystnym, — dałoby wydatek drugorzędowego chloru b. mały, z powodu powolnie już przebiegającej reakcji. Badania wstępne potwierdziły nasze powyższe rozumowanie. Dla jednego z później wypróbowanych katalizatorów otrzymaliśmy następujące wyniki przy trzech granicznych temperaturach:

Tabela II.

Tempe- ratura	Procent teor. wydatku	U w a g a
1. 70° C	35 %	Prawie wyłączn. trzeciorzęd. chlorek
2. 100 „	23 „	Przeważają drugorzędowe chlorki
3. 150 „	40 „	„ „ „

Przy zastosowaniu dwóch rurek z tym samym katalizatorem z których: a) pierwsza była utrzymywana przy 150° C druga przy 70° C, b) pierwsza była utrzymywana przy 70° C druga przy 150° C, otrzymaliśmy następujący wynik:

Tabela III.

	Temperatura	Procent teor. wydatku	U w a g a
a)	4. 150° C, 70° C	70%	Mieszanina wszystkich możliwych chlorków
b)	5. 70° C, 150° C	45%	Przeważają drugorzędowe chlorki

Z tabeli III. wynika więc, że najkorzystniejsze jest stosowanie podwójnej temperatury reakcji w kierunku temperatura wyższa—niższa, podczas gdy odwrotny układ (niższa—wyższa temperatura) daje wynik prawie taki sam, jak przy stosowaniu tylko jednej wyższej temperatury. Wskazuje na to następujący przebieg reakcji. Przy wyższej temperaturze tworzą się przeważnie drugorzędowe chlorki, zaś trzeciorzędowy chlorek powstaje następnie przy niższej temperaturze, przy której jednak drugorzędowe nie ulegają żadnej zmianie. Rozumowanie to potwierdza doświadczenie (5), gdzie widocznie przy niższej temperaturze utworzył się wprawdzie trzeciorzędowy chlorek, lecz przechodząc częściowo do wyższej temperatury rozłożył się, natomiast drugorzędowy chlorek utworzył się dopiero tutaj, tak, że w rezultacie wynik nie o wiele różni się od doświadczenia (3) z tabeli II. Wobec powyższego wyniku, stwierdzonego przez nas poraz pierwszy zachowaliśmy przy wszystkich dalszych doświadczeniach układ dwóch temperatur granicznych 150—170° C.

II. Wpływ wilgoci na przebieg syntezy.

Z dotychczasowych prac¹³⁾ wynikałoby również, że obecność wilgoci nie tylko nie jest szkodliwa, lecz nawet pożądana. Nasze wstępne doświadczenia wykazały, że wskazaniem jest raczej dobre suszenie chlorowodoru. W tych samych zresztą warunkach otrzymujemy bowiem wyniki zebrane w poniżej umieszczonej tabeli IV.

Tabela IV.

		Procent teor. wydatku	U w a g a
1.	wilgotny HCl	55%	Mało drugorzędowych chlorków
2.	suszony HCl	70%	Wszystkie możliwe chlorki obecne

Badanie wpływu katalizatora.

Z powyższego wynikałoby, że wilgoć przeszkadza przy syntezie drugorzędowych chlorków, brak jej natomiast w żadnym wypadku nie ma wpływu ujemnego. Z tego powodu w dalszym ciągu pracowaliśmy dobrze suszonym chlorowodorem.

Początkowe badania nasze bez katalizatorów wykazały, że szybkość reakcji między amylenami i chlorowodorami jest znikoma, tak, że otrzymany wydatek chlorków był wprost znikomy (tabela V. dośw. 1).

Pierwszym stosowanym przez nas katalizatorem był wysoko-aktywny węgiel bayerowski Amax = 45% (licząc na benzol). Już doświadczenie z węglem aktywnym wykazało znaczny wzrost wydatku chlorków amylowych, daleki jeszcze jednak od pożądanego teoretycznego wydatku (tabela V. dośw. 2). W każdym razie to doświadczenie, przeprowadzone po raz pierwszy z węglem aktywnym, wykazało, że zagęszczanie na powierzchni aktywnej węgla idących do reakcji składników, jest już znacznie korzystniejsze. Wobec tego osadziliśmy wszystkie dalsze metaliczne katalizatory na węglu aktywnym. Doświadczenie przeprowadziliśmy z następującymi chlorkami metalicznymi:

- 1) Dwuchlorkami: $HgCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$,
- 2) Trójchlorkami: $CrCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $AlCl_3$,
- 3) Tetrachlorkami $SnCl_4$.

Przygotowanie katalizatora.

Odwagowaną ilość suchego węgla aktywnego nasycono stężonym roztworem danego chlorku tak długo, aż suchy węgiel zawierał około 20% chlorku metalicznego na wagę. Przy hydrolizujących chlorkach dodawano przy preparowaniu wolny kwas solny, zaś $SnCl_4$ stosowano do nasycenia dymiący, bezwodny w stanie płynnym. Węgiel nasycony do pożądanego procentowości suszono przez kilka godzin przy $150^\circ C$ do stałej wagi i przenoszono do rurki reakcyjnej. Przed każdą reakcją przepuszczano przez 15 minut strumień chlorowodoru i dopiero przy tak wysyconym katalizatorze zaczęto wkraplać benzynę do kolbki (8) z podaną na początku szybkością.

Badania działania polimeryzacyjnego katalizatorów.

Chcąc mieć zupełnie pewny obraz działania podanych katalizatorów zbadano uprzednio, czy same same katalizatory bez obecności HCl nie działają polimeryzująco na amyleny. W tym celu przeprowadzono pary benzyny wyjściowej przez poszczególne katalizatory w identycznych warunkach i badano czy i w jakim stopniu uległa ona zmianie. Zbadano pod tym względem następujące katalizatory: węgiel aktywny, węgiel aktywny + $CuCl_2$, węgiel aktywny + $ZnCl_2$, węgiel aktywny + $AlCl_3$ i węgiel aktywny + $SnCl_4$.

We wszystkich wypadkach ani d $\frac{15}{4}$, ani granice wrzenia przereagowanej benzyny nie uległy zmianie, co świadczy, że stosowane katalizatory samej benzyny wyjściowej nie zmieniają.

Ponieważ już na początku przy schemacie urządzenia podaliśmy sposób pracy załączamy poniżej w tabeli V. uzyskane wyniki z wymienionymi katalizatorami.

Tabela V.

L. p. doświad.	Katalizator	Temperatura pracy $^\circ C$	teor. wyd. chlorków %	Gr. wrzenia otrzyman. chlorków $^\circ C$	U w a g i
1	bez katalizatora z pustą rurką reakcyjną	150 i 70	5	85—90	Prawie wyłącznie trzeciorzędowy chlorek
2	węgiel akt.	" "	16	85—95	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek
3	" " + $HgCl_2$	" "	30	85—95	"
4	" " + $CuCl_2$	" "	41	85—95	"
5	" " + $MnCl_3$	" "	43	85—97	"
6	" " + $CdCl_3$	" "	41	85—97	"
7	" " + $ZnCl_3$	" "	70	85—115	Mieszanina wszystkich chlorków
8	" " + $CrCl_3$	" "	17	85—90	Prawie wyłącznie trzeciorzędowy chlorek
9	" " + $FeCl_3$	" "	19	85—90	"
10	" " + $BiCl_3$	" "	40	85—97	Przeważnie "
11	" " + $AlCl_3$	" "	39	85—97	"
12	" " + $SnCl_4$	" "	97	85—115	Mieszanina wszystkich chlorków
13	" " + $SbCl_3$	" "	44	85—97	Przeważnie trzeciorzędowy chlorek

Zbadane katalizatory można na podstawie powyższych wyników podzielić na trzy grupy: 1) nie działające Cr Cl_3 , Fe Cl_3 , 2) słabo działające Hg Cl_2 , Cu Cl_2 , Cr Cl_2 , Mn Cl_2 , Bi Cl_3 , Al Cl_3 , 3) wybitnie aktywne Zn Cl_2 , Sn Cl_4 . Dodatek pierwszych do węgla prawie zupełnie nie zwiększa jego aktywności, drugie wykazują już poważną aktywność; trzecie zaś a zwłaszcza Sn Cl_4 prawie ilościowo syntezują monochlorki z amylenów i HCl . Różnice w działaniu są nie tylko ilościowe, lecz i jakościowe. Węgiel aktywny sam i z katalizatorami pierwszej grupy syntezuje prawie wyłącznie trzeciorzędowy chlorek, katalizatory drugiej grupy częściowo tworzą już drugorzędowe chlorki, ostatnie zaś, sądząc po ilościowo przebiegającej reakcji, czyniąc to z o wiele większą szybkością.

Ponieważ ostatni katalizator (Sn Cl_4) pozwala nam na reakcję ilościową, przerwaliśmy dalsze poszukiwania za innymi katalizatorami, chociaż przypuszczamy, że inne polychlorki metaliczne jak Ti Cl_4 , Mo Cl_5 , UCl_4 , Sb Cl_5 , WCl_5 , VCl_5 , Ti Cl_4 będą może w równej mierze aktywne¹⁴⁾.

W dalszym ciągu postanowiliśmy z ostatnimi, najlepszymi katalizatorami, przerobić znacznie większą ilość wyjściowej benzyny i otrzymać około 1 kg chlorków. — Doświadczenia te miały na celu po pierwsze przekonać się, czy odnośne katalizatory nie tracą z czasem aktywności, następnie po uzyskaniu znacznie większej ilości mieszaniny monochlorków, rozfrakcjonować je, oznaczyć ich stosunek ilościowy i chemicznie określić.

Co się tyczy straty aktywności obu ostatnich katalizatorów, to zauważyliśmy, że już po 4 doświadczeniu z 200 cm^3 wyjściowej benzyny, katalizatory zaczynały zatruwać się. Uwidocznia się to spadkiem cięż. gatunkowego, przereagowanej benzyny.

Objaw ten ilustruje tabela VI.

Tabela VI.

Węgiel akt. + ZnCl_2	cięż. gat. przereagowanej benzyny
po pierwszych 200 cm^3 wyjśc. benz.	0.690
„ drugich „ „ „	0.690
„ trzecich „ „ „	0.690
„ czwartych „ „ „	0.675
„ piątych „ „ „	0.665

Zatruty katalizator wydobyliśmy z rurki i próbowaliśmy zregenerować go, przedmuchując przegrzaną parą wodną. Otrzymaliśmy z niego kilka cm^3 silnie cuchnącego, żółtego olejku, emulgującego się z wodą. Bliższe zbadanie tego olejku pozwoliło nam określić go jako polysiarczek organiczny. Jest więc widocznym, że desaktywację katalizatora należy kłaść na karb drobnych ilości związków siarkowych (przeważnie merkaptanów), zawartych w wyjściowej benzynie. W dalszym ciągu doświadczenie można było przez dłuższy czas uniknąć tego zatrucia, załączając rurkę

z częściowo już zatrutym węglem aktywnym przed właściwą rurką z katalizatorem.

I. Doświadczenie z w. akt. + Zn Cl_2 .

Przerobiono 2 litry wyjściowej benzyny i otrzymano po starannej rektyfikacji mieszaninę chlorków, wrzącą od

$$85^\circ - 115^\circ \text{C, o d } \frac{15}{15} = 0.8705, \text{ w ilości } 450 \text{ cm}^3.$$

Jeśli doliczymy około 10% strat, nie dających się uniknąć przy przeróbce na skalę laboratoryjną, otrzymamy procent teoretycznego wydatku równy = 73%.

Zgadza się to z poprzednio znalezionym procentem wydatku (patrz tabela V). W nieprzereagowanym dystylacie do 40°C określiliśmy kontrolnie zawartość węglowodorów nienasyconych (przez ozn. liczby jodowej), która określiła: % węgl. nienas. = 8.1%, czyli że olefinów nieprzereagowanych było

$$\frac{8.1}{31} \cdot 100 = 26\%,$$

co również potwierdza poprzednio otrzymany wydatek chlorków.

I. Doświadczenie z w. akt. + Zn Cl_2 .

Przerobiono 1 litr wyjściowej benzyny i otrzymano po starannej rektyfikacji mieszaninę chlorków, wrzącą od

$$85^\circ - 115^\circ \text{C, o d } \frac{15}{15} = 0.8710, \text{ w ilości } 260 \text{ g,}$$

w ilości 260 g, co również po odliczeniu 10% strat daje procent teoretycznego wydatku = 97%, zgodnie z wynikiem podanym poprzednio w tabeli V.

Liczba jodowa nieprzereagowanego dystylatu pozwoliła określić % węgl. nienasyconego = 1.2%, co daje zgodnie również około 4% nieprzereagowanych olefinów.

Rozdzielenie i określenie otrzymanych monochlorków drugo i trzecio-rzędowych.

Jak wynika z tabeli I, stosowana frakcja pentano-amylenowa zawierać może teoretycznie pięć amylenów i w drobnych ilościach 2,2-dimetylobuten-(3). Ponieważ według reguły Markownikowa, atom chloru przyłącza się do mniej uwodornionego węgla, ilość możliwych monochlorków redukuje się do pięciu, a mianowicie jeden trzeciorzędowy chlorek amylowy, wrzący przy 86°C , trzy drugorzędowe chlorki amylowe, wrzące przy 91° i $96^\circ-97^\circ\text{C}$, wreszcie drugorzędowy chlorek heptylowy wrzący przy $113-114^\circ\text{C}$, (Patrz tabela VII).

Ponieważ nasza mieszanina otrzymanych chlorków wrzała od $85-115^\circ\text{C}$, należało się spodziewać wszystkich chlorków, wymienionych w powyższej tabeli. Celem ich rozdzielenia, zlano razem 700 cm^3 chlorków, pochodzących z doświadczeń w. akt. + ZnCl_2 i w. akt. + SnCl_2 i frakcjonowano przy pomocy kolumny Roberta. Tabela VIII. i wykres 2 (rys. 4) dają obraz frakcjonowania.

Tabela VII.

	Wzór wyjściowego amylenu	Wzór powstałego chlorku	Temp. wrzenia	Ciężar gat.
1	$(CH_3)_2C:CH:CH_2$	$(CH_3)_2CCl:CH_2:CH_3$	86° C	$d_{15} = 0.870$
2	$CH_2:C(CH_3)CH_2CH_2$	$(CH_3)_2CH:CHCl:CH_2$	91° C/753.1 m/m Hg	$d_{15} = 0.873$
3	$(CH_3)_2CHCH:CH_2$	$CH_3CHCl:CH_2:CH_3$	96°—97° C/746 m/m Hg	$d_{15} = 0.886$
4	$CH_2:CH:CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CHCl:CH_2:CH_3$	96° C	nie podany
5	$CH_3CH:CH:CH_2CH_3$	$(CH_3)_3C:CHCl:CH_3$	113°—114° C	" "
6	$(CH_3)_3C:CH:CH_2$			

Tabela VIII.

początek 85° C.			
do 86° C	— 21 %	} zebrano jako I. frakcję (32% całości)	
" 87 "	— 29 "		
" 88 "	— 32 "		
" 89 "	— 40 "		
" 90 "	— 47 "	} zebrano jako II. frakcję (37% całości)	
" 91 "	— 58 "		
" 92 "	— 64 "		
" 93 "	— 69 "		
" 94 "	— 75 "	} zebrano jako III. frakcję (12% całości)	
" 95 "	— 80 "		
" 96 "	— 83 "		
" 97 "	— 84.5 "		
" 98 "	— 86.0 "	} zebrano jako IV. frakcję (7% całości)	
" 100 "	— 86.5 "		
" 105 "	— 87.0 "		
" 110 "	— 88.5 "		
" 115 "	— 95.0 "		

Pozostałość w ilości 3% była płynem ciemnym, o silnym zapachu chlorowodoru. Również destylaty miały nieznaczny zapach chlorowodoru, pochodzący widocznie od nieznacznego rozkładu chlorków ogrzewanych w kolbie do 150° C. Zniknął on po przemyciu destylatów słabym roztworem sody, poczem występował intensywny, nieco przenikliwy, eteryczny zapach chlorków.

Własności poszczególnych frakcji podajemy poniżej, w tabeli IX.

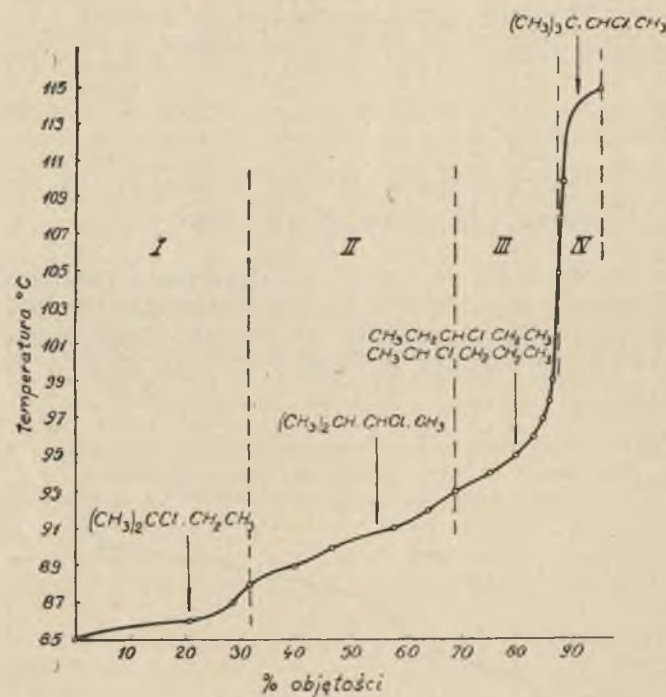
Tabela IX.

	Temperat. wrzenia 742 m/m Hg	d_{15}	n_{20}^D	% chloru oznac. (metodą Carius'a)	% chloru teor.
I. frakcja	85— 88° C	0.8628	1.4080	33.1 %	33.3%
II. "	88— 93 "	0.8703	1.4100	33.15 "	"
III. "	93—105 "	0.8816	1.4162	32.95 "	"
IV. "	105—115 "	0.8867	1.4231	32.25 "	32.08%

Dyskusja nad wynikami rektyfikacji mieszaniny chlorków.

Jak wynika z tabeli VIII, a zwłaszcza z wykresu (rys. 4), mogliśmy już za pierwszym razem stosunkowo ostro rozdzielić cztery frakcje, z których pierwsza odpowiada trzeciorzędowemu 2-chloro-2-metylobutanowi: $(CH_3)_2CCl, C_2H_5$, druga drugorzędowemu 3-chloro-2-metylobutanowi, $(CH_3)_2CHCHCl, (CH_3)_3$, trzecia mieszanina 2-chloropentanu $CH_3CHCl, (CH_2)_2CH_3$ i 3-chloropentanu

$CH_3CH_2, CHCl, CH_2, CH_2, CH_3$, ostatnia zaś z wielkim prawdopodobieństwem drugorzędowemu-2, 2-dwumetylobutanowi $(CH_3)_3C:CHClCH_3$. Ilościowo najwięcej otrzymaliśmy frakcji II, następnie I, mało stosunkowo frakcji III, a frakcji IV. całkiem drobne ilości. Zgadza się to w zupełności z obrazem, jaki dało frakcjonowanie wyjściowej benzy-



Rys. 4.

ny surowej (wykres 1, rys. 2). Na podstawie wykresu 1 możemy dalej wytłumaczyć z jakich amylenu powstały powyższe chlorki. A więc 3-chloro-2-metylobutan powstał z obfitej frakcji 2-metylobuten (3) wrzącej około 20° C, 2-chloro-2-metylobutan powstał prawie wyłącznie z poważnej frakcji 2-metylobuten (1), wrzącej około 31° C, a w małym jedynie stopniu ze znikomej frakcji 2-metylobuten (2), wrzącej około 32° C. We frakcji III prawdopodobnie przeważa (3) chlorpentan, powstały z pentenu (2), wrzącego przy 36° C, gdyż pentenu (1), wrzącego przy 39—40° C, wykres 1 wykazuje stosunkowo mało. Wreszcie mała frakcja IV powstała z 2,2-dwumetylobuten, wrzącego powyżej 40° C. Obecnie jesteśmy zajęci dalszym oczyszczeniem otrzymanych frakcji, a to

celem dokładnego określenia i oznaczenia stałych dla drugo i trzeciorzędowych chlorków otrzymanych we większych ilościach zdaje się poraż pierwszy wprost z węglowodorów nienasyconych. Jak widać bowiem z literatury (Beilstein, etc.) są one prawie że zupełnie niescharakteryzowane.

Scharakteryzowanie wolnej od amylenów frakcji 20° — 40° C.

Ponieważ jak poprzednio widzieliśmy, węgiel akt. + Sn Cl₄ prawie ilościowo zamienia amyleny na chlorki, interesującym było jeszcze zbadać wolną już od amylenów frakcję pentanową, otrzymaną przy rektyfikacji benzyny przereagowanej z powyższym katalizatorem, a odebraną do 40° C.

Własności tej frakcji były następujące:

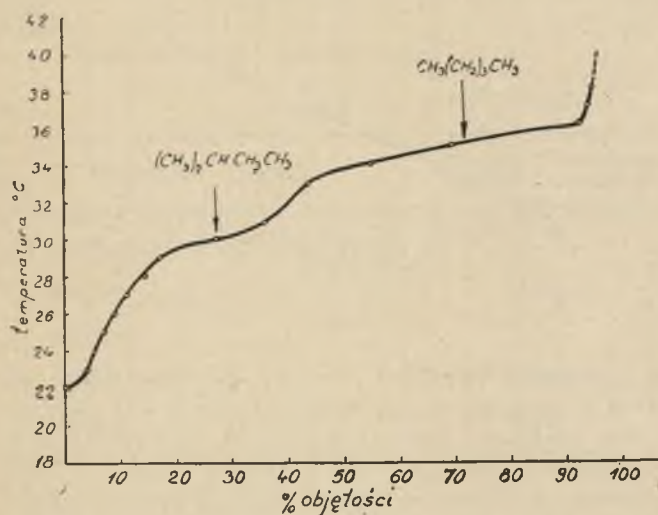
1) $d_{\frac{15}{4}} = 0.6334$, 2) % węgla nienas. = 1.2%

3) dystylacji frakcjonowania: (na aparacie Roberta 200 cm³, jak przy benzynie wyjściowej).

23° C — 4.0%	31° C — 36.0%
24 " — 5.0 "	32 " — 40.0 "
25 " — 7.0 "	33 " — 44.0 "
26 " — 9.0 "	34 " — 55.5 "
27 " — 11.0 "	35 " — 70.0 "
28 " — 14.5 "	36 " — 93.5 "
29 " — 17.0 "	37 " — 94.0 "
30 " — 27.0 "	38 " — 94.5 "

pozost. — 2.5% (wrze do 40° C) straty — 3%

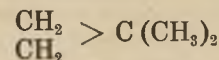
Porównując ją (rys. 5) z dystylacją benzyny wyjściowej (rys. 2) już na pierwszy rzut oka poznajemy, że z pierwotnej mieszaniny około 8 węglowodorów zostały prawie wyłącznie dwa, a to



Rys. 5.

izopentan wrzący około 30° C, i n-pentan wrzący przy 35—36° C. Również nieznana frakcja wrząca pierwotnie przy 24—26° C prawie zupełnie znikła, co potwierdza poprzednio wyrażone przypuszczenie, jakoby to była mieszanina azeotropowa jakiegoś węglowodoru nienasyconego i nasyconego. — Drobną frakcją wrzącą obecnie przy 22° C nasuwa domysł, że benzyna zawiera jeszcze poprzednio

nieuwzględniony dwumetylocyklopropan



wrzący jak wynika z literatury około 21—22° C. Interesującym byłoby sprawdzić to na razie mało uzasadnione przypuszczenie, na drodze bliższych badań.

Wnioski ogólne.

W niniejszej pracy podaliśmy warunki, w których wprost ilościowo można otrzymać drugo- i trzeciorzędowe chlorki alkilowe na drodze katalitycznego przyłączenia gazowego chlorowodoru¹⁵⁾ do lekkich węglowodorów olefinowych. Obmyślony tok pracy jest tak prosty, a materiały wyjściowe tak tanie, że w przyszłości otrzymać będzie można znaczne ilości chlorków alkilowych, bez wątpienia w sposób prostszy, niż w drodze chlorowania pentanu, które na wielką skalę stosuje się dzisiaj w Ameryce. Potrzebnych nam lekkich olefinów dostarczyć może w nieograniczonych ilościach przemysł krakowski, dla którego węglowodory wrzące do 40° C są mało wartościowe ze względu na łatwą lotność i związane z tem straty. Drugi surowiec, chlorowódor, jest również produktem znajdującym się w obfitości i bywa zresztą przy syntezie całkowicie wyzyskany.

Zastosowanie otrzymanych monochlorków jest już obecnie dość szerokie. „Sharples Solvents Corporation“ otrzymuje z nich przez zmydlenie alkohole, a dalej przez estyfikację octany. Wobec stosunkowo łatwej wymienialności atomu chloru, otwierają się dwie możliwości zastosowania, gdzie chodzi o wprowadzenie rodnika alkilowego. Przy etylenie i propylenie, do których jak już na początku zaznaczyliśmy, przedstawiony sposób pracy również dobrze się nadaje otrzymujemy cenne, łatwowrzące chlorki. Są one poszukiwanymi anestetykami. Możemy też już obecnie wyrazić pewność, że sposób powyższy jest tańszy od trudnego do opanowania sposobu chlorowania pentanów¹⁷⁾.

Zestawienie wyników.

1) Ustalono, że optymalna temperatura addycji chlorowodoru do olefinów leży między 70—150° C, przyczem okazało się celowym pracować przy przynajmniej dwóch granicznych temperaturach, w porządku wyższa-niższa. Pierwsza sprzyja syntezie drugorzędowych chlorków, druga zaś trzeciorzędowych.

2) Okazało się, że korzystnym jest stosowanie zupełnie suchych materiałów wyjściowych, wilgoć bowiem przeszkadza przy syntezie drugorzędowych chlorków.

3) Stwierdzono, że najlepszymi materiałami kontaktowymi są substancje wysoko aktywne jak węgiel aktywny, nasycone polychlorkami metali ciężkich, a w szczególności cynk (Zn Cl₂) i cyny (Sn Cl₄), które prawie ilościowo katalizują tę reakcję.

4) Materiał kontaktowy ulega z czasem zatrueniu w obecności związków siarkowych, tak, że trzeba je przed właściwym kontaktem usunąć, najprościej częściowo już zatrutym węglem aktywnym.

5) Na drodze ostrego frakcjonowania otrzymanych chlorków udało się je określić jako 1) 2-chloro-2-metylobutan, 2) 3-chloro-2-metylobutan, 2-chloropentan i 3-chloro-2, 2-metylobutan.

Wypada nam w tym miejscu złożyć podziękowanie Panu J. Kulesze absolw. Uniw. Warszawskiego za pełną zrozumienia pomoc przy doświadczalnym opracowaniu niniejszego tematu.

UEBER DIE KATALYTISCHE ANLAGERUNG VON GASFOERMIGEN CHLORWASSERSTOFF AN UNGESAETIGTE KOHLENWASSERSTOFFE.

1) Es wurde gefunden, dass die optimale Temperatur der HCl-Anlagerung an Olefine zwischen 70° und 150°C liegt. Hierbei zeigte es sich als zweckmässig bei zwei Grenztemperaturen gleichzeitig zu arbeiten u. z. w.

LITERATURA I UWAGI.

- 1) St. Pilat i J. Winkler „Przemysł Chemiczny“ 13. 185, (1929).
- 2) W. J. Piotrowski i J. Winkler „Przemysł Chemiczny“ 14. (1930).
- 3) St. Pilat, W. J. Piotrowski i J. Winkler „Przemysł Chemiczny“ 13. 209 (1929); por. E. Holzman i St. Pilat „Przemysł Chemiczny“ 13. 455 (1929).
- 4) Berthelot. Am. 104. 184 (1857), 115. 114 (1860); Schlorlemmer, Am. 166, 177 (1873), 199. 139 (1879); Morgan Am. 177. 304 (1875); Le Bel, C. r. 85. 852 (1877);
- 5) Erlenmeyer, Am. 139. 228 (1866); Butterow, Am. 145. 274 (1868); Markownikow, Am. 153. 256 (1869), Ber. 2. 660 (1869); Sajcew, Am. 179. 296 (1875).
- 6) Le Bel, C. r. 85. 852 (1877); Stolz, Ber. 19. 538 (1886).
- 7) Wagner i Sajcew, Am. 179. 321, (1875) Przez działanie kwasu solnego na amylen otrzymany z dietylokarbinolu, uzyskują nieco 2-chloropentanu; Kondakow Z. 25. 354, 357 (1893) wprowadza HCl do płynnego $(\text{HC}_2)_2\text{C}:\text{CH}_2$, $\text{CH}_2 + 2 \text{ZnCl}_2$ lub $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2 + 2 \text{ZnCl}_2$ i otrzymuje częściowo $(\text{CH}_3)\text{-CCl} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2$; Berthelot, Am. 127, 71 (1863), Wurtz, Am. 129. 368 (1864) działają przy 100°C kwasem solnym na $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$

zuerst bei der höheren und hierauf bei der niedrigeren. Die höhere Temperatur begünstigt die Bildung der tertiären Chloride.

- 2) Da Anwesenheit von Wasser die Bildung der sekundären Chloride stört, erwies es sich als notwendig die Ausgangsprodukte völlig zu trocknen.
- 3) Als die geeignetsten Katalysatoren erwiesen sich Körper von grosser Oberfläche, wie z. B. A-Kohle, gesättigt mit Polychloriden der Schwermetalle, insbesondere des Zinks und des Zinns, welche letztere die Reaktion quantitativ gestaltet.
- 4) Die Katalysatoren werden bei Anwesenheit von S-haltigen Verbindungen allmählich vergiftet, weshalb zum Schutze des eigentlichen Katalysators ein schon teilweise vergifteter vorgeschaltet werden muss.
- 5) Durch scharfe Fraktionierung wurden 2-Chlor-2-Methylbutan, 3-Chlor-2-Methylbutan, 2-Chlor pentan und 3-Chlor-2-Methylbutan isoliert.

i otrzymują częściowo zamianę na $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$.

- 8) E. Berl i J. Bitter, Ber. 57. 95-99. (1924).
- 9) J. P. Wibaut, Z. f. Elektrochem. 35. 602-05. (1929).
- 10) Naturalnie z każdego innego systemu krakowego, a zwłaszcza ze systemu pracującego we fazie parowej, można przynajmniej w równej mierze takowe uzyskać.
- 11) Tetrametyloetan $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ wrzący przy 9.5°C został pominięty.
- 12) E. E. Ayres, Ind. Eng. Chem. 21. 903. (1929) Tabl. III: P. Sabatier „Die Katalysen der org. Chemie“ 1914. S. 200.
- 13) Michael i Zeidler Am. 385. 270 (1911); Aschan, Ber. 51. 1305 (1918) Przyłączają HCl do trójmetyloetyleny w obecności wody, kwasu octowego lub eteru. Por. również D. R. P. Nr. 279, 955 (Centrbltt. 1914 II. i 1214).
- 14) Będące obecnie w toku badania z niektórymi z podanych powyżej chlorków potwierdzają to przypuszczenie.
- 15) Zgłoszone do ochrony patentowej.
- 16) Amerykanie otrzymują obecnie jako półsurowiec powyższe chlorki na drodze chlorowania pentanów. Por. również E. E. Ayres loc. cit.; L. H. Clark Ind. Eng. Chem. 22. 439 (1930).
- 17) Przy tym ostatnim procesie tylko połowa chloru zostaje zużytkowana, druga zaś połowa tworzy chlorowódór, nie mający zastosowania przy dalszej przeróbce.

Przeróbka frakcyj oleju parafinowego.

JEDNĄ z najpoważniejszych pozycji w kosztach przeróbki ropy jest wydatek na opał, zmniejszenie którego stanowi stałą tendencję racjonalnej gospodarki rafinerijnej. Zwłaszcza występuje to jaskrawo przy przeróbce rop parafinowych, ze względu na przyjęty dotąd schemat przeróbki, wymagający redystylowania znacznej ilości półproduktów. Zmniejszenie też współczynnika redystylacji jest równoznaczne ze zmniejszeniem kosztów opałowych.

Odbieranie i przerabianie oleju parafinowego, jako jednej frakcji, powoduje konieczność dystylowania otrzymanego po filtracji oleju prasowego, celem rozdzielania go na poszczególne frakcje olejowe. Jest rzeczą widoczną, że racjonalniejsze byłoby odbieranie frakcyj oleju parafinowego już podczas dystylacji ropy w ten sposób, by ich prasowe oleje odpowiadały olejowi gazowemu i poszczególnym olejom maszynowym; tą drogą uniknęłoby się dystylacji oleju prasowego.

Jeśli chodzi o frakcje oleju parafinowego, którego olej prasowy odpowiadałby olejowi gazowemu, nie nastęrczają się żadne trudności; wyłaniają się one dopiero przy frakcjach, które po krystalizacji i filtracji miałyby odpowiadać olejom maszynowym, a to z dwóch powodów: przede wszystkim dlatego, że, po wydzieleniu z oleju parafinowego byłyby znacznie cięższe, niż zwykle przerabiany w parafiniarni olej parafinowy, a co za tem idzie przerabiałoby się znacznie trudniej, — a powtóre dlatego, że pierwotne oleje parafinowe mają stosunkowo niski punkt zapalności. Omawiany sposób przeróbki miałby tę konsekwencję, że i otrzymane jako oleje prasowe, oleje maszynowe miałyby niską zapalność. Wyjątek pod tym względem stanowią oleje parafinowe, otrzymywane z dystylacji wysoko-próżniowych, to też możliwość bezpośredniego przerabiania ich w parafiniarni pozwoliłaby na uzyskanie olejów maszynowych, jako olejów prasowych, o dobrym punkcie zapalności.

Dystylaty oleju parafinowego pod wysoką próżnią w ruchu ciągłym, przedstawiają się następująco:

Olej parafinowy lekki, odpowiadający olejowi gazowemu, dystylowany bez próżni, ma własności: c. g. 0.860, $V_{50} = 1.4$, zapaln. = 128°C,

Tablica I.

	c. g.	zapaln.	stygn.	smarność	% parafiny	stygn. paraf.
1	0.875	145° C	+ 31° C	1.70/50	—	48.5° C
2	0.894	165 „	38 „	3.50/50	23.4	53.0 „
3	0.908	194 „	44 „	4.10/50	23.8	59.0 „
4	0.918	215 „	47 „	2.00/100	23.6	60.5 „
5	0.925	234 „	50 „	2.40/100	23.3	62.2 „
6	0.936	248 „	52 „	3.40/100	23.5	62.8 „

stgn. = + 20° C, parafiny w/g Holdego 19.2%, o stygności 44° C.

Prasowanie tej frakcji na małej prasce o 16 mm ramach, dało następujące wyniki:
gacz = 25%, c. g. 0.824, stgn. + 38.5°C
ol. prasowy = 75%, „ 0.876, „ 0, $V_{20} = 2.34$

Frakcje oleju parafinowego ciężkiego Nr. 1, 2, 3, połączone razem, o własnościach: c. g. 0.900, dały wyniki na małej prasce (prasowano 18 godzin przy 12 atm.):

oleju prasowego
67%, c. g. 0.914, $V_{100} = 3.9$, zap. 181°C, stg. + 8°C
gaczu
33%, c. g. 0.857, — — stg. + 49.5°C

Frakcja oleju parafinowego ciężkiego Nr. 5 dała wyniki (prasowano 4½ doby na małej prasce) otrzymano:

oleju prasowego
41.3% c. g. 0.939, $V_{100} = 2.27$, zap. 188° C
gaczu
58.7% „ 0.915 — stygn. + 51.5° C

Efekt końcowy, który odrazu można było przewidzieć przy stosowaniu schematu przeróbki frakcji oleju parafinowego, byłby: uniknięcie dystylacji oleju prasowego w ilości około 40% na ropę, uniknięcie redystylacji oleju parafinowego ciężkiego w ilości około 10%, oraz uniknięcie redystylacji półproduktów parafiniarni: odcisku ciepłego oraz oleju potnego I., w ilości około 8% na ropę, razem 58% na ropę.

Dlaczego więc dotychczas przerabiano w parafiniarni olej parafinowy jako ogólną mieszaninę frakcyj lekkich i ciężkich? Zależało to przede-

wszystkiem od trudności prasowania olejów parafinowych ciężkich, nie tylko jako takich, ale nawet jako dodatku do frakcyj lekkich i średnich.

Musiano więc redystylować frakcje ciężkie, a częściowo nawet półprodukty parafiniarni, odcieki z pras ciepłych i komór potnych.

Jako skutek ujemny redystylacji należy przede wszystkim zanotować rozkład parafin ciężkich na lżejsze, ze stratą do 20% parafiny zawartej w oleju, oraz rozkład wysokosmarnych olejów, tak, że z oleju prasowego z ropy borysławskiej nie można było otrzymać przez dłuższy czas oleju cylindrowego.

By pokonać trudności filtracji olejów parafinowych ciężkich, należałoby przede wszystkim zbadać dokładnie przyczyny, wpływające ujemnie lub dodatnio na proces filtracji oleju parafinowego.

Oddzielenie części płynnych oleju parafinowego od stałych w prasach komorowych lub ramowych, systemu czeskiego, odbywa się w sposób następujący:

W poszczególnych komorach filtracyjnych, — po napełnieniu ich zakrzystalizowanym olejem parafinowym, i przy stopniowym wzrastaniu ciśnienia, — zaczyna się olej wydzielać najpierw z warstw najbliższych płótna, a kryształy parafiny zaczynają gromadzić się warstwami na tegoż powierzchni. Im dalej płótna znajdują się warstwy oleju parafinowego, tem trudniej przebiega proces ich odolejenia się, gdyż olej musi pokonać nie tylko opór włókien płótna i własnego tarcia wewnętrznego, lecz także opór bliższych płótna warstw kryształów parafiny.

Stąd wynikają dwa pierwsze warunki dobrej filtracji oleju parafinowego: jaknajwiększe kryształy i jaknajmniejsza smarność oleju.

Natomiast wykształcenie kryształów, wśród innych równych warunków, zależy od smarności oleju, ze wzrostem której dyfuzja cząsteczek parafiny do ośrodków wzrostu kryształów staje się utrudniona, wskutek czego przy przeróbce wysokosmarnych olejów tworzy się wiele ośrodków krystalizacji przy nieznacznej wielkości samych kryształów.

Z przytoczonych wyżej przyczyn, przy małych kryształach i wysokosmarnym oleju, nawet znaczne zwiększenie ciśnienia w prasie nie ma już znaczenia dla przebiegu procesu filtracji w głębszych warstwach komory filtracyjnej. W wypadku tym wytwarza się gacz, zwany wśród robotników „plackiem z powidłami”, w którym warstwy przylegające do płótna są dostatecznie wyprasowane, zaś nad temi warstwami znajduje się zupełnie nieodprasowany olej parafinowy.

Wnioskiem z powyższego była myśl filtracji ciężkich olejów parafinowych pochodzących z wysokopróżniowej dystylacji — w cienkich warstwach.

W tym celu przeprowadzono szereg doświadczeń z prasowaniem różnych frakcyj oleju parafinowego na małej prasce ramowej, w której umieszczono ramki rozmaitej grubości. Olej prasowy i gacz z poszczególnych płytek i ramek zbierano osobno, przez co można było dokładnie obli-

czyć ilościowy stosunek oleju prasowego i gaczu zależny, przy równych innych warunkach, od grubości filtrowanej warstwy.

W pierwszym rzędzie chodziło nam o wydzielenie z ogólnego oleju parafinowego, już przy dystylacji, frakcji, odpowiadającej olejowi gazowemu, i o zbadanie możliwości przeróbki w ruchu fabrycznym dwu frakcyj oleju parafinowego, jednej lekkiej na olej gazowy i lekką parafinę, drugiej zaś jako reszty oleju parafinowego, cięższej niż przerabiany olej parafinowy ogólny, lecz według normalnego schematu.

Doświadczenia z lekką frakcją dały następujące wyniki. Do doświadczeń wzięto frakcję o własnościach: c. g. 0.860, $V_{50} = 1.40$, stgn. + 20° C. Po dodaniu do niej 25% oleju potnego I. (jak to bywa w zwykłym ruchu) otrzymano olej o następujących własnościach: c. g. 0.852, $V_{50} = 1.49$, stgn. + 26.5.

Już po 6-ciu godzinach prasowania na prasce doświadczalnej otrzymano:

Tablica II.

grubość ramki	c. g. gaczu	V_{50}	stygność
30 mm	0.833	1.59	+ 34.5° C
24 „	0.829	1.57	+ 36.0 „
14 „	0.824	1.55	+ 38.5 „
10 „	0.821	1.53	+ 40.0 „

Oleju prasowego o własnościach oleju gazowego otrzymano ogółem 62.2% o c. g. 0.873, $V_{20} = 2.39$, zapaln. 111° C.

Jak widać z tablicy II. już przy 30 mm warstwie, odbywa się filtracja lekkiej frakcji oleju parafinowego zupełnie dobrze, a przy grubości placka 14 i 10 mm należało się spodziewać gaczu, który nie wymagałby rekrystalizacji na prasach ciepłych.

Druga, cięższa część oleju parafinowego, pozostała po wydzieleniu lekkiej frakcji, miała następujące własności: c. g. 0.883, $V_{50} = 1.9$, stgn. + 35° C. Olej zestawiony z tej frakcji miał własności: c. g. 0.879, $V_{50} = 1.8$, zap. 110° C, stgn. + 31° C.

Po wyprasowaniu tej frakcji na małej prasce, otrzymano następujące rezultaty:

Tablica III.

grubość ramki	% fil-tratu	% gaczu	własności gaczu		własności filtratu		
			c. g.	stygność	c. g.	V_{20}	stgn.
8 mm	58.2	41.8	0.849	+ 40° C	0.901	5.14	-4° C
15 „	51.9	48.1	0.854	+ 38 „	0.900	5.14	-4 „
20 „	48.8	51.2	0.858	+ 37 „	0.901	5.14	-4 „
28 „	40.0	60.0	0.864	+ 35.5	0.901	5.14	-4 „

Ten sposób badania zdolności filtracyjnej poszczególnych gatunków frakcyj oleju parafinowe-

go w rozmaitej grubości warstw filtrowanych, już z jednego doświadczenia daje możność orzeczenia i obliczenia, przy jakiej grubości warstw filtrowanych osiągniemy optimum dla badanej frakcji, czy gatunku oleju parafinowego.

Dla przytoczonej drugiej frakcji oleju parafinowego optimum osiąga się więc przy grubości placka gaczu wynoszącej około 15 mm.

Jak widać z tablicy III. smarność oleju prasowego z drugiej frakcji odpowiada smarności oleju wrzcionowego i jest znacznie większą od smarności przeciętnych olejów prasowych, otrzymywanych zwykle w rafinerjach z ogólnego oleju parafinowego. Smarność ich waha się od 3.0 do 4.0/20.

Idąc dalej w kierunku wydzielania jeszcze cięższych frakcyj oleju parafinowego, pozostałych z drugiej frakcji, i to takich, które dałyby jako odcieki oleje maszynowe o odpowiedniej zapalności, — zbadaliśmy w ten sam sposób, jaki podano w tablicy III., frakcje ciężkiego oleju parafinowego z dystalacji wysokopróżniowej. Należy przypomnieć, że dystalatów wysokopróżniowych, jako takich dotychczas w parafiniarni nie przerabiano, lecz musiano je uprzednio redystylować.

Jako przykład przytoczę prasowanie oleju parafinowego wysokopróżniowego o własnościach jak poniżej.

Tablica IV.

Nazwa produktu	%	c. g.	smarność	zapalność	stygność
olej parafinowy wysoko próżniowy	—	0.907	4.29/50	190° C	+ 41° C
filtrat	48	0.938	6.41/50	185 „	— 4 „
gacz	52	0.888	1.50/100	187 „	+ 49 „

Olej prasowy ma własności ol. maszynowego, Prasowanie wykonano na małej prasce z 8 i 3 mm ramkami. Gacz z tego oleju z ramek 3 mm grubości odstawał od płócien zupełnie dobrze, a warunek ten jest jednym z najważniejszych dla normalnej pracy na prasach.

W szeregu doświadczeń z prasowaniem ciężkich olejów stwierdziliśmy, że kardynalnym warunkiem dobrego odstawania gaczu od płócien, jest odpowiednia deflegmacja na kotłach dystalacyjnych.

Przytoczone w tablicy IV. wyniki dotyczą właśnie dystalatu z kotła, który posiadał odpowiedni deflegmator. Gacz minusowy, otrzymany z tego doświadczenia przekrystalizowano przy + 22° C i wyprasowano na tej samej prasce przy temperaturze 22° C na 8 mm ramach. Przy doświadczeniu tem otrzymano: 42% gaczu o c. g. 0.843 i stygn. + 59° C, oraz 58% filtratu o c. g. 0.910 i stygn. + 20° C.

Ogólne wnioski jakie nasuwają się z tych doświadczeń są następujące:

1) olej parafinowy można podzielić na szereg frakcyj odpowiednio do oczekiwanych z nich frakcyj odciekowych.

2) Dla każdej frakcji należy dobrać odpowiednią grubość warstwy filtrowanej, t. j. płyty o odpowiedniej grubości komór filtracyjnych, tem cięższych, im cięższa jest frakcja oleju parafinowego. Dla doświadczeń wystarczy posługiwanie się odpowiednio urządzoną prasą laboratoryjną.

3) Do przeróbki na oleje maszynowe nadają się dobrze dystalaty wysokopróżniowe z powodu swej wyższej zapalności.

4) Dystalacja olejów parafinowych ciężkich musi być zaopatrzona w odpowiednie deflegmatory, tem skuteczniej działające im cięższy jest olej parafinowy. Należało więc dostosować urządzenie parafiniarni do nowego schematu.

Ponieważ prasy w „Polminie“ posiadały część płyt o grubości komory filtracyjnej 16—20 mm, a resztę płyt o grubości komory filtracyjnej 28—30 mm, przyczem płyty nie były posegregowane, ani na poszczególnych prasach, ani w lokalach prasowych, przeto posegregowaliśmy płyty na prasach w ten sposób, że w jednym lokalu zebraliśmy płyty o grubości komory filtracyjnej 16—20 mm, z ilością pras odpowiednio do procentowej ilości drugiej frakcji, a płyty o grubości warstwy filtracyjnej 28 do 30 mm zebraliśmy w innym lokalu dla filtracji pierwszej frakcji na olej prasowy.

Lekkie frakcji oleju parafinowego odbierano od 12—13% na ropę, i przerabiano osobno na prasach zimnych na gacz lekki, który odrazu bez rekrytylizacji szedł na komory potne, dając parafinę gradacji 44/46 i 46/48, zaś olej prasowy oddawano z odbieralników wprost do ekspedycji jako olej gazowy.

W tablicy V. podano porównawcze własności oleju gazowego z pras i z dystalacji oleju niebieskiego.

Tablica V.

źródło otrzymania	filtrat z re-dukatu ciężk. nafty	filtrat z lekkiej frakcji ol. parafin.	zwykły olej gazowy (z redyst. ol. nieb)
c. g.	0.872	0.872	0.8725
V ₅₀	2.26	2.34	1.92
zapalność	130° C	121° C	95° C
stygność	— 6 „	— 5 „	— 6 „
Dyst. Englara :			
pocz. wrzenia .	280° C	255° C	184° C
do 230	—	—	1.0%
240	—	—	2.0 „
250	—	—	3.0 „
260	—	—	4.5 „
270	—	—	6.0 „
290	1.5%	2.0%	17.0 „
300	5.0 „	10.0 „	26.0 „
310	16.5 „	19.5 „	36.0 „
320	35.5 „	31.5 „	48.0 „
330	50.0 „	46.0 „	58.0 „
340	63.0 „	58.5 „	67.0 „
350	74.0 „	69.0 „	74.0 „
360	83.0 „	79.0 „	82.0 „

Jak z tego porównania wynika, olej gazowy z pras jest ściślejszą frakcją, niż odbierany zwykle na dystalacji.

Resztę oleju parafinowego w ilości 33—34% na ropę prasowano osobno jako drugą frakcję,

otrzymując jako filtrat olej niebieski cięższy niż przy zwykłym schemacie, a mianowicie o następujących własnościach: c. g. 0.902 do 0.904, E = 5.5 do 5.8/20, zapalność 90 do 120° C, stygn. —6 do —9° C.

Gacz minusowy z tej frakcji przechodził normalnie na ciepłe prasy do rekrytalizacji, a gacz plusowy na komory, gdzie otrzymano z niego parafinę cięższą niż zwykle.

Miarą wartości zastosowania tego schematu w ruchu są korzyści jakie osiągnęliśmy w ciągu kampanji 1928/29 i 1929/30. Są one następujące:

1) Odciążenie dystylacji.

Tablica VI.

	Oddano do redystylacji wag.	Wyprod. ol. gazowego na prasach	Przerobiono ol. wysokopróż.	Razem uniknięto redystyl.	
				wag.	% na ropę
1926—27	898.87	—	—	—	—
1927—28	979.85	—	—	—	—
1928—29	83.44	556.73	—	1453.14	14.0
1929—30	—	846.22	254.77	2070.84	20.6

A więc w ciągu kampanji 1929/30 uniknięto redystylacji 2.070 wag., co na ropę stanowi 20.6% i równa się oszczędności na opale około 20% w przeliczeniu na ropę. W wypadku przeróbki oleju gazowego z pras, prócz uniknięcia redystylacji 846 wag., unika się odgrzewania, stosowanego celem odwodnienia i przepompowywania, gdyż olej gazowy prasowy jest zupełnie bezwodny, i klarowny i może być pompowany wprost z pras do cystern. Co się tyczy oleju wysokopróżniowego, to przeróbka jego bezpośrednia postępuje w miarę montażu odpowiednich deflegmatorów na dystylacji wysokopróżniowej.

2) W parafiniarni osiągnięto następujące korzyści: a) zmniejszono wtórne chłodzenie na prasach zimnych, jak to wykazuje tablica VII.

Tablica VII.

Kampanja	Przeróbka oleju pierw. w paraf.	Przeróbka ol. zestawionego	Współczynnik wtórnego chłodzenia	U w a g a
1927—28	5175 wg.	8197 wg.	158.4	—
1928—29	4178 „	6173 „	147.7	zastosowanie nowego schem.
1929—30	4070 „	6240 „	153.3	zaczęto bezpośr. przeróbkę oleju wysokopróżn.

Udało nam się otrzymać gacz minusowy, z lekkiej frakcji, nawet na 30 mm ramach, tak skoncentrowany, że nie wymagał on rekrytalizacji na prasach ciepłych, lecz szedł wprost na komory potne. Współczynnik rekrytalizacji ciepłej spadł przez to znacznie, jak wykazuje tablica VIII.

Tablica VIII.

Kampanja	Ilość przerobiona na prasach ciepłych	Współczynnik rekrytalizacji
1927—28	3819 wag.	75.0 %
1928—29	2242 „	53.8 %
1929—30	2107 „	51.8 %

Najwięcej trudności sprawia zwykle w parafiniarni najdelikatniejszy proces, a mianowicie pocenie, przez które dokonuje się ostatecznie odolejenia parafiny.

Toteż przy dawnym schemacie przeróbki, każdorazowe ściężanie przeciętnego oleju parafinowego, wywołało nagromadzenie się półproduktów z przeważającą zawartością lekkich parafin.

Przyczyną tego jest istota samego procesu pocenia, którego przebieg, warunkowany stopniowym wzrostem temperatury w komorze, polega nie tylko na coraz łatwiejszym odpływie oleju — rozpuszczalnika, ale również na wytapianiu coraz wyższych stygłych parafin.

O ile zatem w skład wypacanego materiału wchodzi niskostygłe parafiny, a smarność rozpuszczalnika—oleju jest dla danych warunków za wysoka, n. p. w „Polminie“: 4.5/20, to wypacanie takiego gaczu pociąga za sobą gromadzenie się nieodolejonych lekkich parafin w postaci półproduktów, jako to filtratu plusowego i oleju potnego I. Wtedy musi się olej potny I. lub filtrat plusowy redystylować, by obniżyć smarność rozpuszczalnika.

O ile spostrzeżenie to było słuszne, to wtedy pokonać się musi te trudności przy oddzielnej przeróbce frakcji oleju parafinowego i osobnym poceniem gaczu z frakcji lekkiej i ciężkiej. Tak też w istocie się okazało. Z chwilą zmiany schematu w parafiniarni, do redystylacji niedawano żadnych półproduktów (patrz tablica VI.). Co więcej, lekka parafina 46/48, która do zrafinowania potrzebowała najwięcej chemikalij, n. p. kwasu 6% i proszku 4%, okazała się po przejściu parafiniarni na schemat frakcyjny, najłatwiejszą do zrafinowania i zużywała mniejszą ilość chemikalij a mianowicie kwasu do 4%, sylikatu 0.8%.

Cięższa frakcja dawała gacze zupełnie dobre, a praca z nimi przebiegała normalnie. Skutkiem tego udało się nam nie tylko zmniejszyć zużycie proszku odbarwiającego ogólnie o 0.8%, lecz równocześnie polepszyć wygląd zewnętrzny parafiny i dojść do żądanego jej niebieskawego odcienia.

Zmiana schematu parafiniarni wpłynęła również i na zmniejszenie zużycia chemikalij i płócien.

Zmniejszenie wtórnego chłodzenia i uniknięcie rekrytalizacji gaczu minusowego z lekkiej frakcji oleju parafinowego, pociągnęło za sobą znaczne zmniejszenie ilości wybijanych pras zimnych i ciepłych, co wpłynęło na zmniejszenie kosztów robocizny, jak wykazuje tablica IX.

Tablica IX.

Kampanja	Ilość dniówek na prasach i krystalizat.	U w a g a
1927—28	16511	—
1928—29	12356	zmiana schematu

W pracy o zużyciu płócien filtracyjnych (patrz „Przemysł Naftowy“ Nr. 17 r. IV) wykazałem, że na szybkie zużycie płócien wpływa częste wybijanie pras, to też ze zmniejszeniem ilości bitych pras musi się również zmniejszyć zużycie płócien, wykazuje to tablica X.

Tablica X,

Kampanja	Ilość zużytego płótna na prasach w cm ²	Zużycie płótna na 100 kg. paraf.	Uwaga
1927—28	34,297.296 cm ²	433 cm ²	—
1928—29	20,810.466 „	317 „	zmiana schematu

Nie bez znaczenia dla ogólnej gospodarki fabrycznej jest procent gotowych produktów wydawany przez każdy jej oddział (w tym wypadku parafiniarnię). Cyfry te zawiera tablica XI.

Tablica XI.

	Produkcja ol. niebieskiego		Produkcja parafiny		Produkcja ol. gazow. z pras		Razem wag.	Suma prod. got. z parafiniarni	
	wag.	%	wag.	%	wag.	%		wag.	%
1926	5104.52	86.91	769.20	13.09	—	—	5873.73	769.20	13.09
1927—28	4309.97	84.59	783.29	15.49	—	—	5093.26	783.29	15.49
1928—29	2962.15	70.86	657.38	15.73	559.73	13.32	4179.26	1217.11	29.05
1929—30	2565.88	63.04	657.82	16.16	846.22	20.80	4069.92	1504.04	36.96

W ciągu 3 lat ilość gotowych produktów z parafiniarni wzrosła zatem prawie trzykrotnie. W r. 1923 na I. Zjeździe Chemików wskazywałem w t. zw. bilansie parafinowym na bardzo niski

procent parafiny, uzyskanej w porównaniu z ilością parafiny zawartej w ropie, oraz podkreślałem najważniejsze przyczyny tego faktu, jak:

- 1) niewyzyskanie niskostygłych parafin,
- 2) rozkład parafiny na skutek dystalacji pod zwykłym ciśnieniem,
- 2) straty wskutek redystalacji półproduktów i oleju parafinowego ciężkiego,
- 4) straty wskutek rozkładu w czasie krążenia ogrzanych półproduktów na oddziałach parafiniarni.

Ciekawem przeto będzie zestawienie, wykazujące zwiększenie procentu wyprodukowanej parafiny na przerabiany olej parafinowy.

Tabela XII.

R o k	Procent parafiny na przerobiony olej parafinowy
1923	10.6 %
1925	12.2 „
1927—28 kampanja	15.4 „
1928—29 „	15.8 „
1929—30 „	16.1 „

A więc schemat frakcyjny, przy zastosowaniu którego unika się częściowo redystalacji i zmniejsza krążenie półproduktów parafinowych, a tem

samemu powoduje zmniejszenie opalu i zwiększenie wydajności parafiny, uznać należy za racjonalniejszy od schematu dotychczas powszechnie stosowanego.

O emulsjach asfaltowych.

JEDNYM z problemów, zajmujących obecnie techników, jest dostosowanie sieci dróg bitych do dzisiejszych wymogów ruchu. Wodny makadam nie stoi już dziś na odpowiedniej wysokości i szuka się nowych metod, pozwalających, przy szybkiej robocie i niskich kosztach, dostosować stare drogi do obecnego ruchu. Jedną z takich metod jest stosowanie asfaltu na zimno pod postacią emulsji. Korzyści tej metody są:

- a) łatwa i szybka robota,
- b) możliwość pracowania przy zmiennej pogodzie, przy zimnie i nawet deszczu,
- c) ziarnistość podłoża i wynikające stąd nieślizganie się pojazdów,
- d) różnorodność stosowania (napajanie powierzchniowe, napajanie wewnętrzne z wytworzeniem makadamu, pokrywanie dywanowe, zalewanie fug w bruku itp).

Aby emulsja asfaltowa mogła być z korzyścią stosowana, musi ona odpowiadać szeregowi warunków, z których najważniejsze są:

- 1) odpowiednie własności bitumu, z którego emulsja ma być wytworzona,
- 2) emulsja musi szybko i dokładnie rozpadać się w podłożu na swe składniki i nie może następować reemulgowanie,
- 3) emulsja musi być trwała podczas przechowywania i transportu przynajmniej w ciągu trzech miesięcy i wytrzymywać zmiany temperatury.

Wobec zalania rynku produktami fabrykowanymi empirycznie, musiał wyrób emulsji stać się problemem, interesującym inżyniera — chemika z punktu widzenia chemii koloidów, problemem, wymagającym starannego badania i opracowania, zwłaszcza wobec tego, że przy reakcjach koloidów zachodzą ogromne różnice już przy bardzo nieznacznych zmianach w doborze materiałów wyjściowych, jakoteż w warunkach reakcji.

Przy wyrobie emulsji drogowej chodzi o wytworzenie emulsji, któraby po wylaniu na drogę wsiąkła w nawierzchnię, i zlepiła jej cząstki, w sposób trwały i nieodwracalny. Z założenia tego wynika przede wszystkim, że musimy się starać dobrać takie warunki wytworzenia i stabilizacji emulsji, aby wytworzyła się emulsja asfaltu w wodzie, a nie odwrotnie. Dobieramy zatem odpowiedni emulgator, w którego wyborze musimy kierować się zjawiskiem t. zw. zwilżalności. Jeżeli bowiem płaszczyznę n. p. filmu emulgatora, pokrywają-

cego asfalt, zwilżymy cieczą, zwilżającą go lepiej od samego asfaltu, następuje zmniejszenie napięcia powierzchniowego na powierzchni zewnętrznej, podczas gdy na wewnętrznej zostaje ono utrzymane w pierwotnej wysokości, wskutek czego następuje wygięcie tej powierzchni aż do wytworzenia powierzchni kulistej, zamykającej ciało, znajdujące się po wewnętrznej stronie powierzchni filmu. Jeżeli do takiej emulsji dodamy ciała o zwilżalności przeciwnej (n. p. katjonu dwuwartościowego, jeżeli pierwotnie użyliśmy mydła sodowych), następuje zwiótczenie filmu ochronnego, emulsja się rozbija i dąży do odwrócenia. Z tego zjawiska możemy korzystać, gdy chcemy przyspieszyć rozpad emulsji w nawierzchni drogowej.

W naszym wypadku pragniemy, aby powstała emulsja asfaltu w wodzie, musimy zatem jako emulgatorów użyć ciał, zwilżanych lepiej przez wodę jak przez asfalt, a zatem mydła metali jednowartościowych, kazeiny, skrobi, gliny koloidalnej, szkła wodnego, gumy, kleju i i. Możemy przytem w bardzo prosty sposób, — przez badanie menisku ciała, które chcemy zemulgować wobec roztworów, w których je chcemy zemulgować, — przewidzieć, jaką emulsję prawdopodobnie otrzymamy. Przy tych badaniach stwierdziłem, że istnieją pewne warunki n. p. pewne zakresy temperatur, które sprzyjają wytworzeniu się emulsji asfaltu w wodzie, i inne, sprzyjające wytworzeniu się emulsji wody w asfalcie. Sprawa przy asfalcie komplikuje się, gdyż asfalt sam jest emulgatorem, sprzyjającym wytworzeniu się emulsji wody w oleju. (Należy odróżnić właściwy, „chemiczny“ asfalt, od surowca, z którego chcemy wytworzyć emulsję, a który w rzeczywistości jest roztworem koloidalnym asfaltu w oleju). Wobec ogromnej procentowej zawartości asfaltu w surowcu, niema nadziei zniszczenia jego działania nadmiarem emulgatora, sprzyjającego wytworzeniu się emulsji oleju w wodzie. Możemy jednak jego szkodliwe działanie sparaliżować. Asfalt (przy emulsji oleju i wody) gromadzi się na powierzchni granicznej, czyli jest adsorbowany, adsorbacja zaś jest funkcją temperatury i rozpuszczalności¹⁾). Możemy zatem zniszczyć jego działanie przez użycie wysokich temperatur, lub przez dodanie takiego ciała trzeciego, które specjalnie silnie rozpuszcza asfalt i nie

¹⁾ Kuczyński: „Przemysł Chemiczny“ 1923.

dopuszcza do jego nagromadzenia się w warstwie granicznej. Jest przytem wskazane, aby te ciała miały grupy hydrofilowe, wskutek czego mogą same dawać nietrwałe warstewki ochronne. Przeprowadzone badania menisku wykazały też słuszność tego przypuszczenia. Menisk asfaltu wobec wody alkalicznej (dlaczego alkalicznej — poniżej) zmienia się znacznie w zależności od temperatury, i będąc wypukły przy 100° C staje się poniżej 75° C wklęsły, co wskazuje na łatwość otrzymania w wysokiej temperaturze emulsji, która rozpadałaby się w temperaturze niższej. Dodatek olejów alifatycznych powoduje znaczne pogorszenie się menisku, dodatek fenolu znacznie go polepsza, staje się on wybitnie wypukły, przyczem następuje znaczne obniżenie temperatury, w której emulsja byłaby trwała. Przy stosowaniu fenolu nie można jednak stosować ługów alkalicznych, rozpuszczających fenol, gdyż przy rozpuszczalności tego rodzaju dodatków w obu fazach emulsje są nietrwałe²⁾. W obecności olejów aromatycznych menisk staje się korzystnym i emulsje tworzą się nadzwyczaj łatwo. Zjawisko to tłumaczy używanie w szeregu zagranicznych patentów olejów aromatycznych n. p. benzolu przy wytwarzaniu emulsji asfaltowych. Ze względu na cenę, wchodzi tu w rachubę przede wszystkim produkty suchej dystrylacji węgla, nie wszystkie jednak zachowują się identycznie. Smoła, t. zw. preparowana, daje menisk wypukły, ale dopiero przy bardzo wysokim procencie w asfalcie. Naftalin sam, oraz jako olej naftalinowy (frakcja, z której się otrzymuje naftalin) nie daje widocznego polepszenia. Nadzwyczaj natomiast dodatnie wyniki daje fenol i zawierające go frakcje smoły pogazowej. Nieznaczny dodatek ksylołu powoduje tworzenie się świetnych i trwałych emulsyj.

Poprzednio wspomniałem o tem, że emulsje drogowe powinny być alkaliczne. Otóż aby emulsja skoagulowała się trwale w nawierzchni, musi zawarty w niej asfalt łądować się względem fazy zwartej przeciwnym ładunkiem, jak składniki nawierzchni. Wiadomo³⁾, że woda reagująca alkalicznie, łąduje się ujemnie wobec bitumu, naładowanego dodatnio, naodwrot zaś w ośrodku kwaśnym bitum łąduje się ujemnie, a woda dodatnio. Dla znalezienia odpowiedzi, czy ma się wytworzyć emulsję o kropelkach asfaltu, naładowanych ujemnie, czy też dodatnio, zbadano zachowanie się w roztworze alkalicznym i kwaśnym piasku, gliny i węglanu wapniowego, jako głównych składników nawierzchni. W roztworze alkalicznym tak glina jak i piasek, oraz węglan wapniowy łądują się ujemnie. W takim samym ośrodku asfalt będzie naładowany dodatnio i przy wsiąkaniu w nawierzchnię nastąpi koagulacja w myśl zasady wytrącania się koloidów, opatrzonych ładunkiem o przeciwnym znaku.

Opierając się na powyższych zasadach, możemy przy użyciu odpowiednich emulgatorów otrzymywać bez trudności emulsje asfaltowe. Bardzo dobrimi i często stosowanymi są mydła alka-

liczne, przy których stosowaniu musimy jednak zwrócić uwagę na pewne zjawiska. Mydła alkaliczne tłuszczów stałych, a więc stearowe i palmi-towe, ulegają pewnej hydrolizie i otrzymujemy kwas stearowy lub palmitowy w mydle nie shydrolizowanym. Przy użyciu tych mydeł do emulgowania asfaltu mamy zatem obok głównej emulsji, drugi układ emulsyjny, i taki układ nie może być trwały, gdyż, jeżeli w jakimś układzie koloidalnym są obecne cząsteczki, z których jedne mają większe ładunki elektryczne, a inne mniejsze, — to układ taki jest nietrwały. Musimy zatem do emulgowania użyć mydeł nie hydrolizujących w roztworach wodnych, a takimi są mydła płynnych kwasów tłuszczowych, z których, swoją ceną i własnościami, na pierwszy plan wybija się elaina. Dalszym powodem, dla którego płynne tłuszcze są korzystniejsze w stosowaniu jest to, że mydła stearowe i palmi-towe są daleko gorszymi emulgatorami w niższych temperaturach, jak mydła z płynnych tłuszczów, i emulsje sporządzone przy ich pomocy w wyższych temperaturach, rozbijają się w niższych.

Przy stosowaniu mydeł trzeba jeszcze zwrócić uwagę na jedną okoliczność. Roztwór wodny mydła ma mianowicie wobec asfaltu pewne napięcie powierzchniowe. Optimum tego napięcia dla wytwarzanej emulsji zależy od zawartości mydła, i leży między 3 a 6% mydła w wodzie, wskutek czego im emulsja jest wyżej procentową, tem mniej mydła musimy użyć i naodwrot, co wydaje się nieco dziwnem. Obok tłuszczów badałem jako emulgatory wolne kwasy tłuszczowe, jak kwas oleju kokosowego, tranu rybiego, oleju soja, i kwasy mieszane, które nie dawały jednak lepszych rezultatów od elainy. Przy nich również stwierdziłem niestałość emulsji wobec zmian temperatury i koagulację na zimno emulsyj, dobrych na gorąco. Bardzo dobrym emulgatorem okazały się mydła żywiczne, otrzymane przez zmydlenie kalfonji. Aby emulsja była trwała trzeba ich wprawdzie użyć większą ilość, ale wobec taniości kalfonji w porównaniu z tłuszczami, nie odgrywa to roli. Dalszym doskonałym emulgatorem są mydła alkaliczne kwasów naftenowych i sulfonaftenowych. Należy jednak zwrócić uwagę na to, aby użyte kwasy były jak najwyższej procentowe, gdyż różne, będące w handlu produkty są mieszaninami tych kwasów z olejami mineralnymi, co nietylko komplikuje proces tworzenia emulsji, ale nieraz go ogromnie utrudnia (patrz wpływ oleju mineralnego alifatycznego na menisk asfaltu). Natomiast nie mogłem stwierdzić korzystnego wpływu polecanej często skrobji, jak również zastąpienia mydeł ługiem odpadkowym z fabrykacji celulozy sulfitowej.

Oprócz rozdzielania się emulsji z powodu nietrwałości roztworów koloidalnych, posiada ona często dążność do sedymentacji wprost z powodu różnicy ciężarów gatunkowych asfaltu i wody, względnie roztworu mydła. Dla tego też jest bardzo korzystnem dodanie do asfaltu ciał, zmniejszających jego ciężar właściwy, jeżeli bowiem obie fazy mają ciężar identyczny, to rozdzielenie następuje trudno i powoli. Z równem powodzeniem

²⁾ Kuczyński: „Przemysł Chemiczny“ 1927. — 11.188.

³⁾ Kuczyński: „Przemysł Chem.“ 1927 — 11.188 i 429.

można do roztworu wodnego dodawać ciał, zwiększających jego ciężar gatunkowy.

Bardzo korzystnym jest używanie stabilizatorów emulsji. Przez użycie w odpowiedniej chwili takiego stabilizatora daje się nieraz emulsja pozornie beznadziejna uratować i przeprowadzić w stan trwałą. Można to zaobserwować doskonale pod mikroskopem, gdzie emulsje, wykazujące wybitne skupienia przedkoagulacyjne, za dodaniem n. p. roztworu kleju, rozbijały się momentalnie na drobniutkie kuleczki, będące w zupełnym chaosie i wykazujące żywy ruch Brown'owski. Takimi stabilizatorami są w pierwszym rzędzie alkohol (używany w niektórych emulsjach niemieckich) roztwór kleju, olej fenolowy, szkło wodne (działające zresztą również jako emulgator, sprzyjający wytworzeniu się emulsji asfaltu w wodzie), glina koloidalna i t. p. Klej i szkło wodne zdają się oddziaływać również jako moderatory alkaliczności, gdyż przy badaniach mikroskopowych zauważyłem nieraz, że dodanie nadmiaru alkalii działa wybitnie koagulująco na emulsję. Emulsje takie za dodaniem kleju stawały się wybitnie lepsze. Należy zwracać przytem naturalnie uwagę, że nie można stosować równocześnie fenolu i kleju, gdyż następuje natychmiastowa koagulacja. Obok stabilizatorów „chemicznych“ można stosować również i stabilizatory „mechaniczne“, powodujące pewną mechaniczną trwałość i bezwładność emulsji, jak różne proszki, gliny, trociny, proszek kostny, cement i t. d.

Bardzo korzystne jest użycie zamiast jednego kilku emulgatorów równocześnie. Stwierdziłem to przy badaniach napięcia powierzchniowego rozmaitych roztworów wobec asfaltu. I tak n. p. roztwór 2% mydła elainowego + 2% mydła sulfolowego lub naftenowego ma znacznie mniejsze napięcie powierzchniowe w porównaniu z 4% mydłem jednolitem. Zauważyłem to również przy badaniach tworzenia się emulsji, przyczem nieraz w wypadkach, w których emulsja nie powstawała, lub powstawała trudno, dodatek w odpowiedniej chwili drugiego lub trzeciego emulgatora powodował jej łatwe i szybkie wytworzenie. Stwierdziłem w końcu w szeregu wypadków lepsze działanie ługu lub wodorotlenku potasowego w porównaniu z sodowym, ma to jednak raczej teoretyczne znaczenie, gdyż ze względu na cenę będzie się raczej używało soli sodowych. Zupełnie niezłe rezultaty otrzymałem również z amonjakiem, jako ciałem zmydlającym, zwłaszcza przy użyciu żywicy.

Nie podaję tutaj przepisów na emulsje, które otrzymałem, gdyż przekracza to ramy artykułu. Zresztą literatura patentowa podaje całe szeregi tych przepisów. Ciekawych odsyłam do książki Aladina p. t. „Technisch verwendbare Emulsionen“.

W ciągu prac nad emulsjami zwróciłem uwagę na inny materiał, który mógłby zastąpić asfalt przy wyrobie emulsji. Jest to kwas odpadkowy, powstający przy rafinacji olejów mineralnych ciężkich i średnich. Produkt ten, jako odpadek, stanowi balast w rafinerji i zmieszany z węglem służy jako środek opałowy. Przez odpowiednie traktowanie można zeń wydobyć asfalt ciągliwy, mało

kruchy i odpowiadający wymogom, stawianym asfaltom drogowym. Wydobyć jednak tego produktu z kwasu odpadkowego jest i mozolne i kosztowne, mogłoby zaś odpaść, gdybyśmy chcieli produkować z niego nie asfalt, lecz jego emulsję. W kwasie odpadkowym, obok asfaltu i oleju niezmienionego, znajdują się liczne sulfozwiązki, stanowiące, — po przeprowadzeniu ich w mydła alkaliczne, — świetny emulgator, tak, że w materiale wyjściowym mamy nietylko surowiec, lecz również i emulgator. Po usunięciu zatem nadmiaru wolnego kwasu siarkowego, można użyć pozostałego produktu wprost jako surowca do wyrobu emulsji, przyczem nie potrzeba dodawać emulgatora, lub, — w razie zbyt daleko idącego wymycia, — dodawać go w minimalnych ilościach. Praktyka potwierdziła to przypuszczenie, a kwas odpadkowy wykazał nadzwyczajną skłonność do wytwarzania emulsji, znacznie większą od asfaltu samego. Już sam kwas odpadkowy z dodatkiem ługu sodowego w ilości, potrzebnej do zneutralizowania, dawał z wodą znakomitą emulsję. Jeszcze lepsze wyniki uzyskano z ługiem potasowym, a wodorotlenki dały się zastępować węglanami. Można też kwas odpadkowy wprost neutralizować alkalkami i wytwarzać emulsję, lecz wypadałoby to za drogo i wprowadzałoby ogromne ilości siarczanów alkalicznych, dlatego też korzystnym jest kwas odpadkowy przedtem wymyć. Operacja ta jest dość kłopotliwa i musi być prowadzona ostrożnie, aby wymycia nie posunąć zbyt daleko, zrazu bowiem wymywa się kwas siarkowy, po usunięciu jednak jego nadmiaru przechodzą do roztworu również i sulfozwiązki, które byłyby w ten sposób stracone. Dlatego też należy wymywanie w odpowiednim momencie, (który można z wyglądu wymywanej masy łatwo określić) przerwać, i następnie dodać alkalii i emulsję wytworzyć. O ile wymycie posuniemy zbyt daleko, ilość emulgatora okazać się może niewystarczającą i wtedy musimy dodać odpowiednich ilości emulgatora z zewnątrz. Wymywanie może być przyspieszone dodatkiem wapna do wymywanego kwasu, naturalnie również tylko do pewnej granicy, gdyż przy neutralizowaniu wapnem powstają wapniowe mydła sulfokwasów, powodujące emulsję wody w oleju, a zatem uniemożliwiające nam utworzenie emulsji pożądanej. Przy pomocy wapna można jednak usunąć tylko nadmiar kwasu i następnie przystąpić do zwykłego wytwarzania emulsji przy pomocy alkalii lub węglanów alkalicznych. Korzystamy tutaj ze zjawiska, że przy wymywaniu tak wodą, jak i wodą z zawiesiną wapna, w pierwszym rzędzie zostaje usunięty nadmiar kwasu, a dopiero potem kwasy, działające jako emulgatory.

Jako płynu emulgującego można użyć również odpadkowych wód ługowych z rafinacji olejowej, które zawierają również sulfokwasy w postaci soli alkalicznych, przez co ilość emulgatora się zwiększa i sam proces przebiega łatwiej. O ile wymywanie jest zbyt daleko posunięte, dodaje się nieznacznie ilość sulfolu (produktu, otrzymanego znanym sposobem z ługów odpadkowych) jako emulgatora i wytwarza emulsję. Tym samym sposobem można otrzymać świetną emulsję z asfaltu,

otrzymanego z kwasu odpadkowego jedną ze znanych metod. Naturalnie trzeba emulsję taką wytwarzać tak, jak ze zwykłego asfaltu, zadanie ma się jednak ułatwione, gdyż zawsze pewna ilość sulfozwiązków pozostanie w asfalcie, zwłaszcza, jeżeli do jego fabrykacji użyto alkalii.

Jako środka emulgującego można użyć jeszcze pewnego produktu odpadkowego. Przy rafinacji olejów zapomocą proszków odbarwiających otrzymuje się t. zw. proszek odpadkowy, zawierający pewien procent oleju, następnie szereg ciał zaabsorbowanych, m. i. sulfozwiązki, które nie przeszły do kwasu siarkowego. Opracowana przezemnie metoda pozwala rozdzielić te składniki

proszku odpadkowego tak, że osobno otrzymuje się czysty olej, osobno zaś alkaliczny roztwór soli sulfozwiązków. Roztwór ten nadaje się znakomicie do wytwarzania emulsji, ponieważ zaś jest alkaliczny, przedewszystkiem do emulsji z kwasu odpadkowego. Stwierdziłem również, że zastosowanie samego proszku odpadkowego ma nadzwyczaj korzystny wpływ na wytworzenie się emulsji z kwasu i na jej trwałość.

Powyższe metody otrzymywania emulsji z kwasu są chronione patentowo.

Kończąc mą pracę, poczuwam się do miłego obowiązku podziękowania JWP. prof. Dr. T. K u c z y ń s k i e m u za jego cenne rady.

Nowoczesne metody dystylacji zachowawczej.

ROPA jest mieszaniną całego szeregu związków, które dopiero odpowiednio zgrupowane i porozdzielane dają produkty o swoistych właściwościach fizykalnych i chemicznych, posiadające wartość techniczną i handlową. Pierwszym etapem w rozdzielaniu tej mieszaniny jest dystylacja. Każda nowoczesna dystylacja rozwiązywać powinna trzy zagadnienia: 1) Dystylować jaknajmniej ilością opału i pary. 2) Możliwie najbardziej zachowawczo. 3) Jaknajlepiej rozfrakcjonować.

Dystylacja w kotłach rozwiązuje te zagadnienia tylko w szczupłej mierze, a jeśli usiłuje rozwiązać jedno z zadań wyżej wymienionych, to czyni to na niekorzyść drugich. N. p. postawienie wielkich deflegmatorów na kotłach, celem zwiększenia rektyfikacji, zwiększa pobór ciepła i zmniejsza zachowawczość dystylacji. Dlatego nowoczesna technika zrywa z dotychczasowymi metodami i stosuje taką aparaturę, w której materiał użyty do dystylacji można przedewszystkiem szybko i bez rozkładu nagrzać, a następnie nagrzaną rozdzielić kosztem ciepła raz dostarczonego, i w ten sposób uniknąć długotrwałego traktowania go ogniem w kotle.

Nad wyżej opisanymi zagadnieniami pracowano w ostatnich 20-tu latach w Ameryce i w Europie. W Polsce Prof. Ignacy Mościcki opracował metodę dystylacji zachowawczej przy pomocy przegrzanych par benzyny. Podobny system opatentował w Niemczech Werner-Borrmann. Najdoskonalej rozwiązano te zagadnienia i zastosowano w praktyce w Ameryce, gdzie począwszy od pierwszych prac Trumble'a, rozwinęła się i stała na wysokim technicznym poziomie dystylacja rurowa, t. zw. „Pipe-Still⁽¹⁾”). Dlatego zajmujemy się w niniejszym artykule tylko tym systemem, zaznaczywszy przytem, że podczas gdy systemy „Borrmanna“ i „Mościckiego“ poświęcają główną uwagę zachowawczości dystylacji, to systemy amerykańskie przesuwają punkt ciężkości na rozfrakcjonowanie produktów.

Każda nowoczesna dystylacja składa się z następujących elementów:

¹⁾ Z powodu nieustalonej terminologii polskiej zostały tu wyrazy obce ad hoc tłumaczone; niektóre w sposób opisowy tłumaczą znaczenie wyrazu tylko dla danego wypadku (np. „stripper“ — oddzielacz)

- 1) z ogrzewacza ropy (pipe-still),
- 2) z wież rektyfikacyjnych („bubble-towers“)
- 3) z urządzeń i naczyń pomocniczych.

OGRZEWACZ ROPY:

a) Część teoretyczna:

Ogrzewacz ropy składa się z całego szeregu rur, umieszczonych w piecu w przeciwnym kierunku do gazów spalinowych, w których nagrzewa się ropę do żądanej temperatury. Budowa rurowa ogrzewacza i kierunek prądu stosowane w tej aparaturze, pozwalają na uzyskanie lepszej wymiany ciepła, aniżeli w kotle dystylacyjnym, pracującym w tych samych warunkach. Pomiary wykazują, że przy różnicy 1°C pomiędzy płynem, a gazami ogrzewającymi, zdolność absorbcyjna ciepła dla kotła wynosi 19.62 kal. na 1 m²/godz., dla ogrzewacza zaś rurowego 68.67 kal. na 1 m²/godz., a zatem wspomniana zdolność absorbcyjna jest trzykrotnie większą dla ogrzewacza. Jak wiadomo, płyn posuwa się w rurach w postaci koncentrycznych, wzajemnie ślizgających się cylindrów, przyczem wewnętrzne posuwają się szybciej od zewnętrznych. Jeżeli zwiększymy ciśnienie, wzrośnie również szybkość przepływu w rurach, aż dojdziemy do punktu, od którego szybkość ta przestanie wzrastać. Przy dalszym wzroście ciśnienia osiągnąmy punkt, od którego zaczyna się nowy wzrost szybkości. Ruch płynu ze ślizgającego się i postępowego przechodzi w wirowy. Ruch ten nazywa się turbulentnym. Równanie niżej podane określa nam, jakie muszą być spełnione warunki, aby uzyskać turbulentność płynu posuwającego się w rurach:

$$K = \frac{d}{\Phi} \frac{q}{e}$$

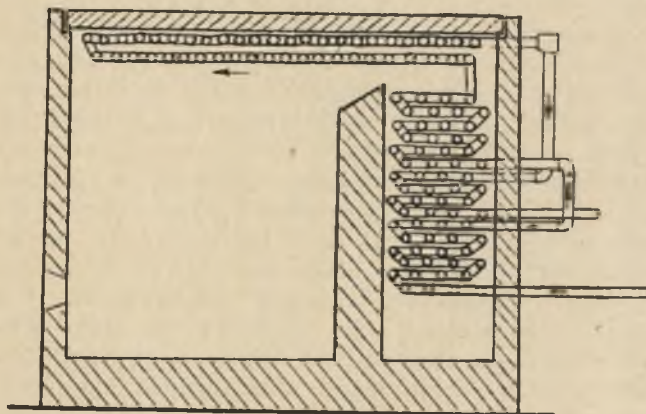
przyczem d oznacza ciężar gatunkowy płynu, q — ilość litrów na minutę, Φ — średnicę rur w centymetrach, e — wiskozę absolutną płynu.

Jeżeli K jest większe jak 97, spełnione są warunki turbulentności. Każdy ogrzewacz musi być tak zbudowany, aby odpowiadał warunkom turbulentności, przez co unika się obawy przegrzania i związanego z tem rozkładu.

b) Budowa ogrzewacza ropy:

Ogrzewacz ropy — jak widzimy na załączonym rysunku, Rys. 1. — składa się z wielkiej komory, z murowaną przegrodą w środku. Część przed przegrodą jest paleniskiem, a część za przegrodą właściwą komorą ogrzewacza. Palenisko pracuje z nadmiarem powietrza, a płomień musi być tak regulowany, aby ogrzewał tylko swoim ciepłem promienistym i konwekcyjnym, a nie żywym ogniem. Ogrzewacz dzieli się na dwie zasadnicze części: pierwsza grzana ciepłem promienistym znajduje się pod powalą komory, druga ogrzewana przez konwekcję mieści się za przegrodą. Płyn posuwa się w przeciwnym kierunku do gazów spalinowych w rurach 3—4", połączonych ze sobą kolankami, których konstrukcja ułatwia czyszczenie rur i samych kolan. Rury opatrzone są zazwyczaj w żeberku dla zwiększenia powierzchni ogrzewalnej.

Często umieszcza się w środku komory ogrzewacza jeszcze rury dla przegrzewania pary wodnej. Niektóre urządzenia — jak n. p. uwidocznione na naszym rysunku (Rys. 1.) — nie są zbudowane według zasad przeciw prądu, tylko tak



Ogrzewacz rurkowy

Rys. 1.

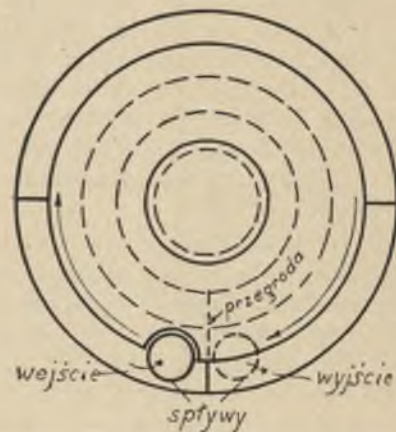
skonstruowane, że rury ogrzewacza przechodzą w pierw przez środkową część komory, a po przejściu przez sferę najgorętszą wracają do partii przekroczonej. Ma to na celu wprowadzenie do górnej części ogrzewacza ropy niezagranej zbyt wysoko, a zatem o większej zdolności chłonięcia ciepła, i tem samym niejako mniej usposobionej do rozkładu. Temperatura ropy wchodzącej do ogrzewacza wynosi przec. 130—180°C. Temperatura ropy opuszczającej ogrzewacz dochodzi do 420°C. Temperatura paleniska może dochodzić do 870°C.

WIEŻE REKTYFIKACYJNE („Bubble-Towers“).

Wieża rektyfikacyjna jest aparatem, w którym ropa nagrzana w ogrzewaczu podlega rozfrakcjonowaniu. Temat teorii dystylacji w wieżach rektyfikacyjnych, omawiany był wielokrotnie i szczegółowo. Chociaż nie należy do zadań niniej-

szego artykułu zastanawianie się nad teorjami rektyfikacji, to jednak poświęcić należy parę słów temu zagadnieniu. Wieża rektyfikacyjna przypomina swoją budową wewnętrzną kolumnę „Heckmanna“. Wewnątrz wieży znajdują się tacki opatrzone kapami i spływami. Każda tacka dolna dystyluje do tacki górnej przez kapę, i zraszana jest spływem tacki górnej. Dystylacja odbywa się wtedy prawidłowo, o ile ciśnienie pary tacki dolnej równa się ciśnieniu słupa cieczy w spływie tacki górnej, pomniejszonemu o opór, jaki płyn w spływie musi pokonać. Tacki muszą być tak skonstruowane, aby zapewniały jaknajlepszą wymianę ciepła. Idealne rozwiązanie nastąpiłoby przy stworzeniu nieskończonej ilości styków par z płynem. Dlatego konstruktor powinien znaleźć takie warunki, aby umożliwić jak najwięcej zetknięć pomiędzy płynem a parami. Dla dymenzjonowania wieży potrzebną jest znajomość prężności par i ich szybkości. Prężność par oznacza się na odpowiedniej aparaturze w laboratorium¹⁾, a szybkość oblicza według wzoru $V = kV_s$ gdzie s równa się gęstości par w danych warunkach, a k jest wartością stałą. Od szybkości i prężności par w stosunku wprost proporcjonalnym zależą średnica wieży i odległość między tackami. Cechą charakterystyczną tacki są kapy i spływy. Ilość jednych i drugich bywa różnaitą, zawsze jednak tak są porozmieszczane, aby dać możliwie najlepsze rozwiązanie styku par i płynu.

Zamieszczone rysunki przedstawiają nam 2 typy tacek. — Rysunek 3 podaje nam szkic



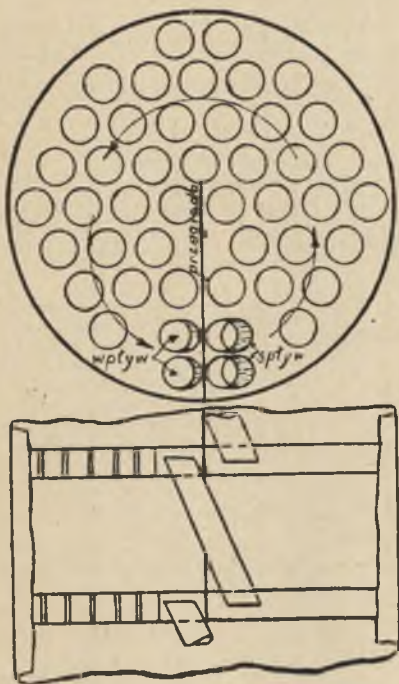
Rys. 3.

tacki o średnicy 1.50 m, z jedną kapą i spływem. Umieszczona w środku przegroda zmusza płyn spływający z góry do przejścia przez całą tackę. Rys. 4 wyobraża tackę o średnicy 2.10 m z przegrodą w środku i 2-ma spływami skośnie ułożonymi. Średnica i wysokość kolumny bywa różnaitą. Istnieją wieże o średnicy ponad 5 m i wysokości dochodzącej obecnie częstokroć do 30 m.

¹⁾ Użyłem dlatego wyrazu „oznacza się w laboratorium“, ponieważ — jak dotychczas — o ile ktoś zechce oprzeć swoje obliczenie na podstawie prężności par, musi ją sam pomierzyć, a to z tego powodu, że dotychczas mało zostało zrobione na ten temat, oraz że każda prawie ropa wymaga osobnego opracowania.

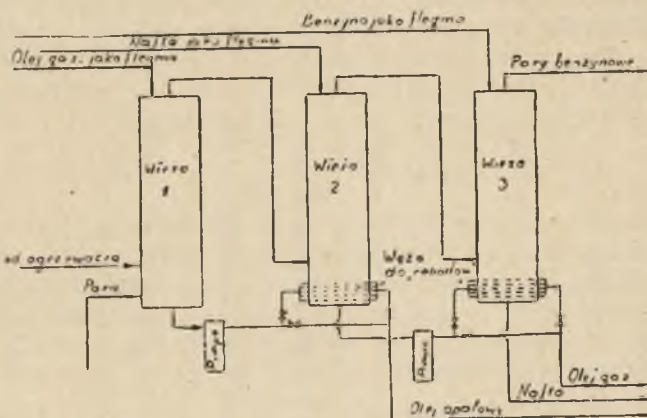
Również nie stosuje się jednego szablonu do wewnętrznego układu tacek i całej konstrukcji, wieży. O ile do wieży wprowadza się płyn, wtedy dzieli się ją na dwie sekcje: jedna zaczyna się w dół od tacki, na której płyn się rozlewa i można ją nazwać sekcją rektyfikującą. Jeżeli natomiast do wieży wprowadza się nie płyn, lecz parę, wtedy zwyczajnie stosuje się wieżę o 1 sekcji. Ten drugi typ występuje, jako druga lub dalsza wieża tam, gdzie ma się do czynienia z instalacją o kilku wieżach. Na szczyt wieży, zwyczajnie na najwyższą jej tackę, wprowadza się dla zwiększenia i regulacji zdolności rektyfikacyjnej wieży płyn tego gatunku, jakiego parami dystyluje wieża. Wprowadzanie płynu może odbywać się w trojaki sposób: 1) Pompa pompuje wprost ze zbiornika, dajmy na to benzynę, na szczyt wieży, 2) na wieżę nakłada się deflegmator, 3) Nad ostatnią tacką umieszcza się węzownicę, przez którą przechodzi

rych pierwsza dzieli ropę na pary lekkich dystylatów do oleju gazowego włącznie, i olej opałowy jako kondenzat i otrzymuje zarazem flegmę w postaci oleju gazowego. Następna oddziela od par olej gazowy, wreszcie trzecia frakcjonuje naftę



Rys. 4.

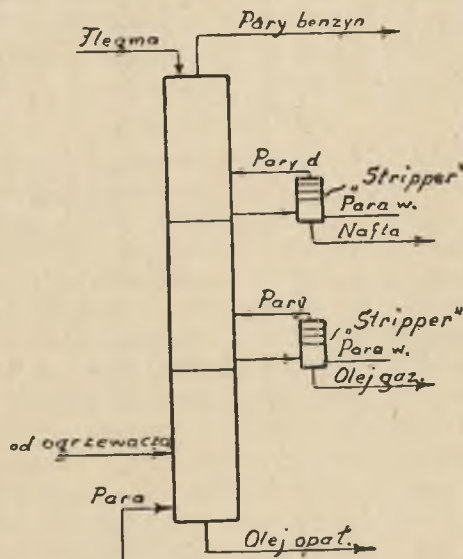
płyn o odpowiedniej temperaturze i w ten sposób otrzymuje się potrzebną flegmę („reflux“). Na dnie wieży, dla dystylacji spływającego płynu, ustawia się urządzenie doprowadzające parę przegrzaną. Zamiast żywej pary można umieścić także węzownicę, przez którą przechodzi medium ogrzewające. Ten zabieg stosuje się zwyczajnie przy wieżach, następujących po wieży głównej. Jako medium ogrzewającego używa się tu pozostałości z wieży poprzedzającej. Jeżeli wieża ma na celu tylko odparowanie bez rektyfikacji, nazywa się wtedy „parownikiem“ (ewaporatorem). Wieża dystylująca bez pary wodnej zwie się parownicą („flash-drum“). Dystylacja produktu nagrzanego w ogrzewaczu może się odbywać w jednej wielkiej wieży, lub w szeregu wież. Załączone schematy ilustrują rozwiązanie tych dwóch metod. Rys. 5 przedstawia nam szereg wież, z któ-



Rys. 5.

Szereg wież, cztery produkty.

i benzynę. Pozostałości każdej wieży służą do podgrzania następnej. Rys. 6 wskazuje, jak funkcję trzech wież wykonuje jedna. Używa się tu tylko jednej flegmy. Kondensaty ze środka wieży z odpowiednich tacek poddaje się rektyfikacji w małych wieżyczkach, zwanych „oddzielaczami“ (stripperami), do których doprowadza się prze-



Rys. 6.

grzaną parę. Po odpędzeniu lekkich frakcyj z każdej wieżyczki, płyn wyprowadza się dołem, a lżejsze pary uchodzą na wyższe tacki. Wspomniane wieżyczki umieszcza się często wewnątrz głównej wieży. Często nie odprowadza się całkowitej ilości zreaktyfikowanego w ten sposób płynu do odbieralnika, tylko część jego spływa na niższe tacki jako flegma.

NACZYNIA POMOCNICZE.

W skład dystylacji, jako najważniejsze naczynia pomocnicze, wchodzi wymienniki ciepła, czyli podgrzewacze. Są to zwyczajnie naczynia kształtu cylindrycznego, zawierające wewnątrz pęk rur, przez które przechodzi medium ogrzewające. Przy konstruowaniu tych naczyń, konieczne jest obliczenie ich powierzchni ogrzewalnej.

Day w książce „Handbook of the P. I.“ Vol. II p. 161, podaje obliczenie powierzchni ogrzewalnej według wzoru:

$$H = \frac{F_w S (t - t')}{K Q_m}$$

gdzie H oznacza powierzchnię ogrzewalną, F_w = ilości płynu przechodzącego przez podgrzewacz na godzinę, S = ciepło właściwe, t = temperaturę ropy wychodzącej z podgrzewacza t' = temperaturę ropy wchodzącej do podgrzewacza, K = stała, wskazująca ilość kaloryj na 1 m²/godz. przy różnicy temp. 1°C.

K według Day'a przeliczone na kalorie wynosi 49—60 kal/godz. na 1 m² przy 1°C), zaś Q_m średnią różnicę temperatur pomiędzy medium ogrzewającym, a produktem ogrzewanym. — Q_m oblicza się według wzoru:

$$Q_m = \frac{Q_a = Q_e}{\ln \frac{Q_a}{Q_e}}$$

gdzie Q_a oznacza różnicę temperatury i wychodzącej ropy, zaś Q_e różnicę temperatury medium ogrzewającego, opuszczającego podgrzewacz oraz wchodzącej ropy.

Obliczenia te dają minimum powierzchni ogrzewalnej. W praktyce dolicza się zwyczajnie 20% do otrzymanej z obliczonego równania powierzchni ogrzewalnej.

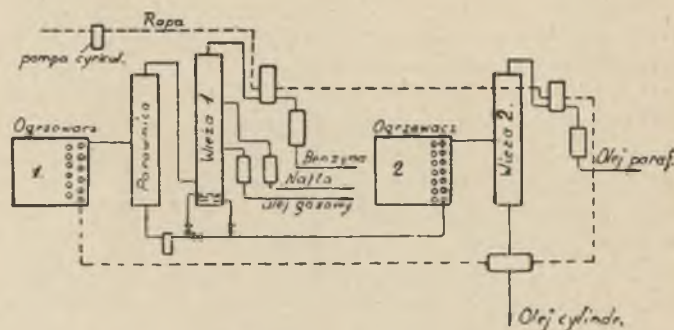
DYSTYLACJA.

Dystylacja dzieli się ze względu na ogrzewacz na dwa główne typy: 1) z jednym ogrzewaczem („single flash“) nazwijmy ją „dystylacją o jednym ogrzewaczu“, 2) z większą ilością ogrzewaczy („series-pipe-still“) „dystylacja seryjna“.

Pierwszy typ, dzisiaj coraz to bardziej popularny, zostanie dokładnie omówiony na końcu niniejszego artykułu w swojej formie jako „single-pipe-still“, t. j. dystylacji rurowej, jednowieżowej. Tutaj zaznaczam tylko, że dystylacja o jednym ogrzewaczu może być połączona z jedną lub szeregiem wież („Foster-pipe-stills“ — w Marland Refining Company); ropa przechodzić może najpierw przez parownicę, gdzie oddaje większość benzyny, a potem przez ogrzewacz, który jest połączony z parownikiem (ewaporatorem) i wieżą (Kellog-pipe-still). Prócz wymienionych stosują jeszcze cały szereg innych kombinacji.

Rys. 7 przedstawia typ dystylacji seryjnej. Ropa przechodzi przez wymienniki ciepła do pierwszego ogrzewacza, nagrzewa się tu do 310°C, stąd do parownicy, gdzie dzieli się na pary dystylujące do pierwszej wieży i pozostałość, która dostaje się do drugiego ogrzewacza, tu zaś nagrzewa się do 400°C i uchodzi do drugiej wieży.

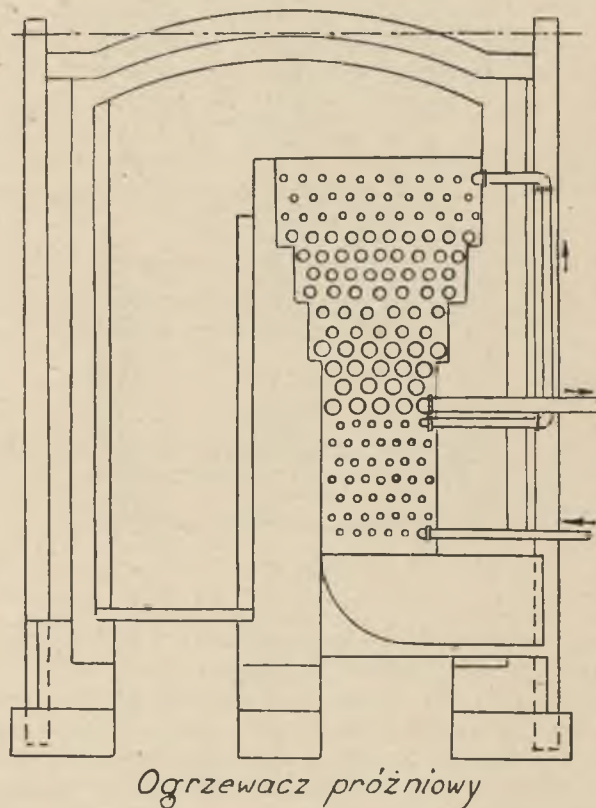
Instalacja tego typu znajduje się w Rumunii („pipe-still Mac Kee“), posiada ona tę modyfikację, że drugi ogrzewacz nagrzewa ropę do 420°C, przez co otrzymuje się nieco benzyny krakowej.



Rys. 7.

Równocześnie, obok drugiej wieży, znajduje się drugi parownik.

Obok zwyczajnej dystylacji znalazły ogrzewacze rurowe zastosowanie w dystylacji próżniowej. Rys. 8 wyobraża próżniowy ogrzewacz ru-



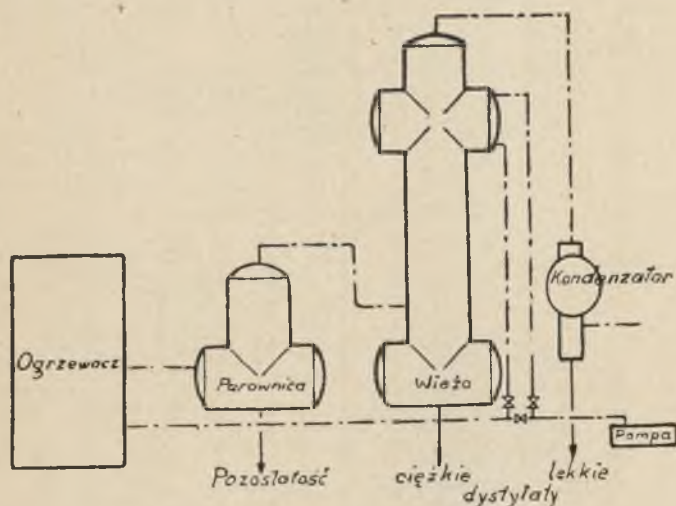
Rys. 8.

rowy, który odznacza się tem, że 1) górna część jego komory nie stosuje się do zasady przeciwprądu, 2) w tej samej części komory, średnica rur wzrasta stopniowo ku wylotowi. Konstrukcja tego aparatu zrywa z zasadą przeciwprądu, a to celem zupełnego usunięcia obaw rozkładu, dlatego też z najgorętszymi gazami spotyka się tu produkt, którego temperatura jest o 100—150°C niższą od temperatury płynu wychodzącego z ogrzewacza.

Rozszerzenie rur pozwala wnikać próżni w głąb ogrzewacza. Wysokość próżni wynosi w tej dystrylacji 60 mm. Przy użyciu pary wodnej próżnia spada do 30 mm. słupa rtęci.

DYSTYLACJA RUROWA JEDNO-WIEŻOWA. (Single-Pipe-Still).

Opisywana dystrylacja składa się z jednego ogrzewacza i jednej wieży. Wymiary pieca są następujące: wysokość wynosi 8 m, długość 6.85 m, szerokość komory paleniskowej 3.62 m, wysokość ściany dzielącej komorę paleniskową od komory ogrzewacza 5.40 m, szerokość komory ogrzewacza 62 cm. Całkowita długość rur łącznie z kolanami mierzy 618 m. Pod powalą ogrzewacza mieści się 56 rur, każda o dł. 5.40 m, a 52 rury w tej samej

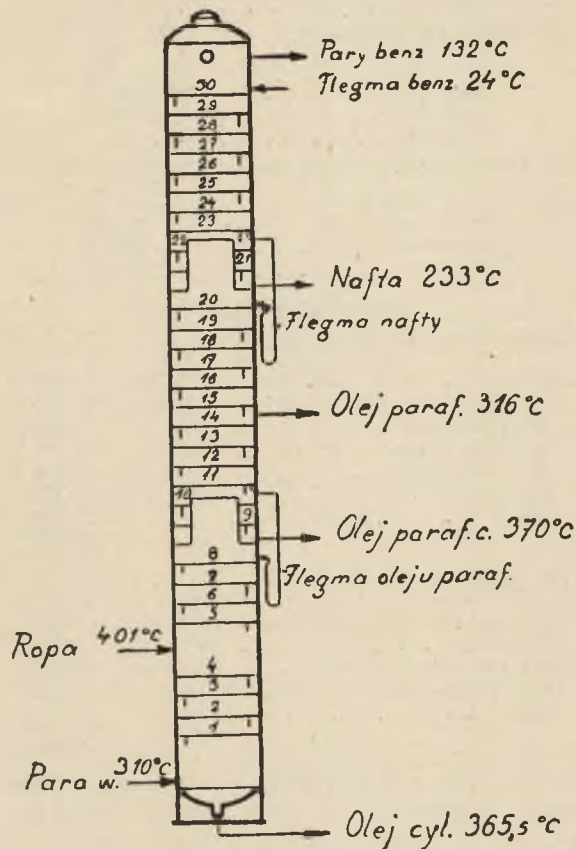


Rys. 9.

długości za przegrodą komory, przedzielone rurami przegrzewacza pary na dwie sekcje. Zasada przeciwprądu jest tu w całości zachowana. Ropa podgrzana w wymiennikach ciepła do 120°C wchodzi do ogrzewacza dołem, a opuszcza go górą, mając 401°C. Temperatura pieca wynosi około 700°C; temperatura gazów wylotowych 215°C. Z ogrzewacza ropa dostaje się do wieży, przedstawionej schematycznie na rys. 10. Wieża o średnicy 2 m posiada 23 m wysokości. Wewnątrz znajduje się 30 tacek i 2 oddziały „strippery”. Odstępy między tacekami wynoszą 50—60 cm. Ropa wchodzi na tackę 4-tą, stąd pary uchodzą do góry, przechodząc przez 2 przegrody, a następnie tackę piątą. Pozostałość sływa tymczasem na dół, przelewając się przez 4 tacki, dostaje się do dna wieży, oddalonego od najniższej tacki o 1.20 m, gdzie wprowadza się parę przegrzaną o temp. 310°C, która ma na celu odpędzenie reszty lekkich części. Pozostałość odchodząca z dna wieży jest olejem cylindrowym. Pary przechodząc przez tackę 5, 6, 7 i 8 kondensują się częściowo na każdej tacke. Kondenzat tacki 9 i 10 wchodzi do oddzielnika („strippera”), gdzie po odpędzeniu lżejszych części, przy pomocy pary wodnej, wychodzi jako ciężki olej parafinowy. Pary z oddzielnika dostają się na wyższą tackę. Sływu tacki 11-ej używa się jako flegmy na tackę 8-ą. Z tacki 15-ej odbiera się lekki olej parafinowy.

nowy. Na tackach 20, 21, 22 i 23-ej panują analogiczne zjawiska do odpowiednich im na tackach 8, 9, 10 i 11-ej z tem, że tu ma się do czynienia z naftą i flegmą nafty. Górą odbiera się benzynę, a na ostatnią tackę wprowadza się flegmę benzyny. Temperatury panujące na wieży, są uwidocznione na schemacie fig. 10.

Poniżej podajemy własności produktów ropy pensylwańskiej, dystrylowanej na opisanej aparaturze, a także wydajność z tej ropy, oddystrylowanej w kotłach i w dystrylacji rurowej.



Rys. 10.

WŁASNOŚCI PRODUKTÓW:

a) Ropa:

C. g. 0.817

Dystrylacja Englera :

Początek wrzenia	60.5° C
10 % prchkodzi do	118.8 "
20 "	152 "
30 "	202 "
36 "	225 "
37.5 "	235 "

b) Benzyna:

C. g. 0.739

Dystrylacja Englera :

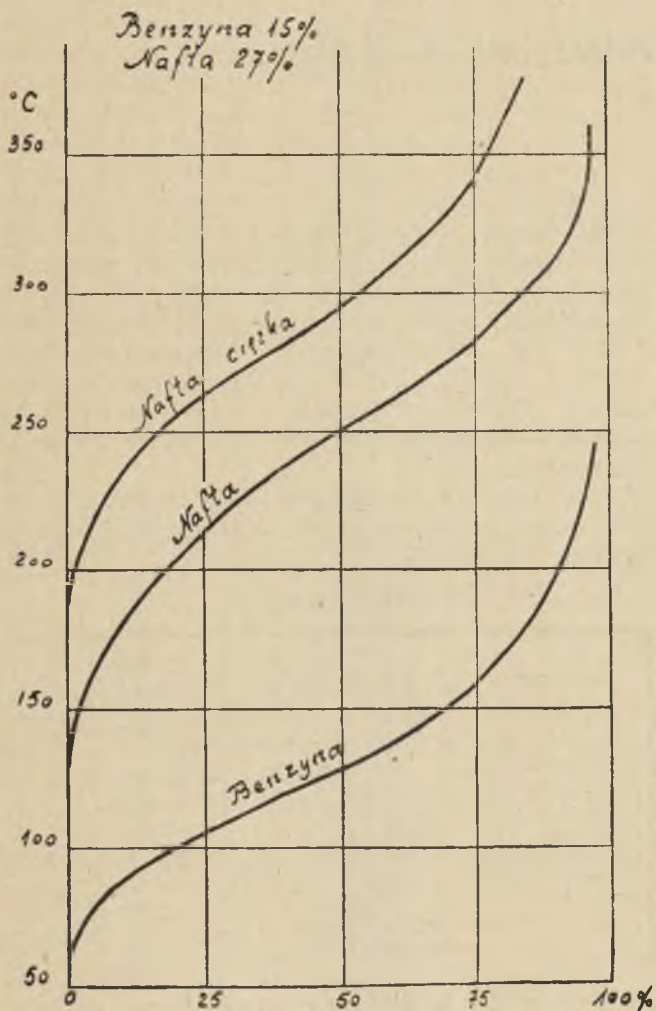
Początek wrzenia	50 ° C
10 % przechodzi do	82 "
20 "	101 "
30 "	115 "
40 "	128 "
50 "	141.5 "
60 "	153 "
70 "	166.6 "
80 "	181 "
90 "	200 "
Koniec dystrylacji	220 "

komory ogrzewacza wynosi przec. 400°C. Temperatura ropy opuszczającej ogrzewacz 250°C. Temperatura szczytu wieży 125—130°C, a dna wieży 210°C.

Urządzenie to zostało wybudowane wyłącznie własnymi siłami, bez obcych wzorów, jedynie tylko na podstawie literatury. Jednym z najory-

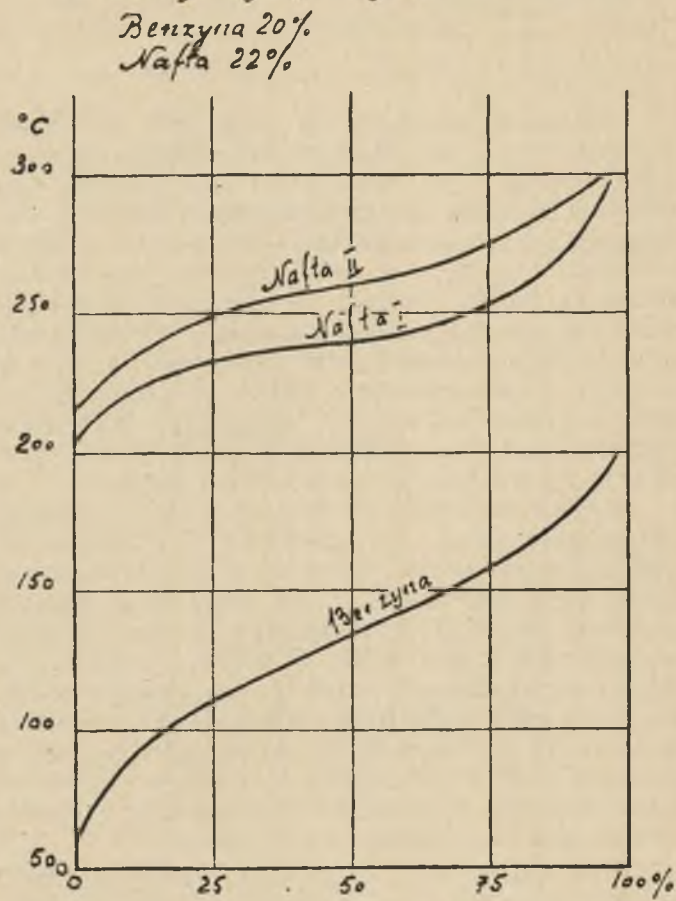
stylacji oleju parafinowego. Aparatura taka, ze względu na użycie ciepła odpadowego do podgrzewania, wymaga jeszcze większej pieczy i uwagi aniżeli normalna dystalacja rurowa, i unikania — o ile to jest tylko możliwem — nawet małych wahań w temperaturze, lub w szybkości dystalacji, daje jednak ten efekt, że dystalacja benzyny i części nafty odbywa się pod względem termicznym darmo.

Produkty z dystalacji kottowej



Rys. 12.

Produkty z dystal. próbniej. Bibbal-Forvers



Rys. 13.

ginalniejszych rozwiązań tej instalacji jest wprost klasyczna wymiana ciepła. Zużytkowano tu wszelkie możliwe ciepło odpadowe, tak, że ogrzewacz podgrzewa się ciepłem gazów spalinowych z dy-

Opisane urządzenie znajduje się od 1 czerwca 1930 w ruchu i daje rezultaty, jakich spodziewać się należało na podstawie obliczeń próbnej dystalacji wieżowej.

Nafta świetlna dawniej a dzisiaj.

Od czasu zastosowania nafty jako materiału do oświetlania, aż do dnia dzisiejszego, sposoby jej produkcji i jej właściwości zmieniały się nieustannie w miarę postępu odnośnych badań i znajomości przedmiotu. Nafta J. Heckera¹⁾ z r. 1817 i Łukasiewicza²⁾ z r. 1853 były — jak o tem świadczą źródła literackie — mieszankami frakcji naftowej prawdopodobnie z całą frakcją benzynową i stąd pochodziły duże trudności w jej stosowaniu. Potrzeba było kilku dziesiątków lat prób i doświadczeń, aby ograniczyć niebezpieczeństwo pożarów i eksplozji, przez celową produkcję i konstrukcję odpowiednich lamp.

Bliższe szczegóły wytwarzania nafty w końcu ubiegłego stulecia zawdzięczamy B. Pawlewskiemu³⁾. Po odebraniu lżejszych frakcji benzynowych do c. gat. około 0.740, zestawiano frakcję naftową z różnych dystylatów i redystylatów w granicach c. gat. 0.730 do 0.830. Chodziło głównie o uzyskanie jak najwyższego wydatku z danej ropy, gdyż nafta była najważniejszym produktem, to też — zależnie od okoliczności — był to produkt bardzo różnorodny o c. gat. od 0,795 do 0,825. Granice wrzenia ówczesnej nafty były według badań Pawlewskiego następujące:

do 150°C (benzyna) 7—27%; od 150°C do 290°C (nafta) 41—77%; ponad 290°C (olej) 5,5—39%.

Interesującym jest, że w tym mniej więcej czasie żąda Schenkel⁴⁾ dla dobrej nafty: do 150°C najwyżej 5%, do 300°C conajmniej 90%.

Po upływie następnych 20-tu lat (około r. 1910) spotykamy cały szereg gatunków nafty świetlnej o dość ściśle określonych własnościach fizycznych i chemicznych. Metody dystalacji i frakcjonowania ropy naftowej zostały w międzyczasie znacznie ulepszone; frakcja naftowa zawiera wprawdzie jeszcze znaczną ilość łatwiej lotnych węglowodorów, jest jednak w porównaniu z wytworami lat ubiegłych więcej jednolita. Tak n. p. wytwarzała w okresie przedwojennym, największa wytwórnia benzyny i nafty na kontynencie, Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu dwa gatunki nafty o następujących

własnościach: 1) nafta bezpieczeństwa (wytwarzana częściowo z pozostałości benzynowych): c. gat. 0,795 do 0,802; zap. 55—60°C (Ab.). 2) nafta zwykła: c. gat. 0,808 do 0,812; zap. 28—30°C (Ab.). W czasie wojny wytwarzała ta fabryka naftę o c. gat. 0,815 do 0,825; zap. 25—35°C (Ab.). Wydatek tej nafty z ropy borysławskiej wynosił obowiązkowo 31% przy 12% wydatku benzyny¹⁾.

W roku 1911 miałem sposobność osobiście stwierdzić przeciętne własności następujących gatunków nafty:

Tabela I.

Pochodzenie	Nazwa	d. 15	Zapaln. (Ab-P) °C	pocz. wrz. °C	do °C				Barwa Stammer
					150	200	250	300	
					proc. objętość.				
Państw. Fabr. Ol. Min. Drohobycz	—	0,803	26	85	11	52	81	97	350
Fabryka Nafty W. Stawiarski i Ska w Krośnie	Nafta cesar- ska	0,802	27	110	12	58	86	98	350
"	Nafta Standard	0,812	27	105	9	39	64	90	330
Tow. Naft. „Limanowa“	„Prim Licht“	0,810	32	130	5	42	75	94	330

Badań fotometrycznych tych naft wykonywano naogół mało, wykonanych zaś oznaczeń nie można z sobą porównywać, gdyż używano różnych palników i różnych lamp.

Sądząc po krzywej wrzenia, była to nafta stosunkowo silno-płomienna; tak n. p. nafta Tow. Naft. „Limanowa“, spalana w lampie normalnej z palnikiem „Kosmos 10“ wykazywała za 8 godzin świecenia przeciętne natężenie światła 9,62 świec Hefnera, przeciętne zużycie 3,1 g na świecę i godzinę, spadku natężenia światła nie było wcale.

Wskutek znacznego zapotrzebowania benzyny w dobie wojennej i powojennej, ogranicza się coraz bardziej ilość składników łatwiej lotnych w nafcie, jednak zachowuje się równocześnie jej wydatek z ropy; zaczem ciężar gatunkowy nafty staje się coraz wyższy, a jej zdolność świecenia

¹⁾ Engler-Höfer III. 40 (1911).

²⁾ loc. cit. str. 43.

³⁾ Technologia nafty i wosku ziemnego (nakładem Wyd. Kraj. Lwów 1891).

⁴⁾ Chemiker Zeitung 1885.

¹⁾ E. A. Kolbe: „Bergbau und Hütte“ III. 375, 1917.

cokolwiek gorsza. Zwłaszcza w ostatnich latach nastąpił w tym względzie stanowczy zwrot, gdyż ze zmniejszaniem się produkcji ropy naftowej i z rosnącym zapotrzebowaniem benzyny, której jakość — w porównaniu z benzyną doby przedwojennej — uległa również radykalnej zmianie, stało się uzyskanie jak najwyższego wydatku benzyny kosztem lżejszych frakcji ropy, które dawniej umieszczano w nafcie, koniecznością techniczną i gospodarczą. Stosunki te ilustruje tabela II, przedstawiająca przeciętne własności nafty z omawianego okresu. Mając od roku 1925 do dyspozycji duży precyzyjny fotometr firmy Schmidt i Haensch, z głowicą fotometryczną Lummer—Brodhun, wykonałem cały szereg oznaczeń fotometrycznych różnych gatunków nafty, dających niewątpliwie najlepszą orientację co do zdolności danej nafty dla celów oświetlenia. — Używałem lamp normalnych z normalnym palnikiem „Kosmos—Reform 14“ i lampki jednostkowej Hefner—Alteneck'a z octanem amylovym.

z ropy w 80% borysławskiej, wprost z ropy z zastosowaniem amerykańskich „Bubble Towers“.

Prócz tego badałem w bież. roku cały szereg próbek nafty z innych rafineryj celem orientacji co do gatunków nafty znajdujących się w handlu. Rezultaty dotyczące naft największych naszych firm podaję w tabeli III.

Tabela III.

d. 15	Zapaln. (Ab-P) °C	Barwa Stam- mer	pocz. wrz. °C	d o °C				średnie natę- żenie św. za 5h SH	Zużycie 1 SH/1h g.	Spa- dek za 5h %
				150	200	250	300			
				% objętości						
0,822	35	300	120	1,5	18	51	87	10,7	4,2	29
0,821	55	180	164	—	12	51	89	10,7	4,0	27
0,822	29	130	122	4	29	51	90	10,3	4,1	28
0,830	48	200	158	—	23	68	95	10,8	4,0	45

Tabela II.

Lp.	rok	W y t w ó r n i a	d. 15	Zap. (Ab-P) °C	pocz. wrz. °C	d o °C				Oznaczenie fotometryczne		
						150	200	250	300	1	2	3
						procent objętościowy						
1	1921	Tow. Naft. „Limanowa“	0,810—0,812	30	115	6	38	73	94	—	—	—
2	1922	K. N. „Dąbrowa“	0,815	44	140	2	45	85	98	—	—	—
3	1922	„	0,813	54	160	—	24	68	94	—	—	—
4	1923	„Karpaty“	0,818	35	130	6	45	79	98	—	—	—
5	1925	Bracia Nobel	0,815	35	135	2	29	64	95	$\frac{13,5}{8h}$	3,1	13%
6	1926/28	Standard-Nobel	0,818	63	180	—	9	80	98	$\frac{14}{8h}$	3,3	11%
7	„	„	0,825	50	170	—	11	55	87	$\frac{13,2}{5h}$	4,4	15%
8	1929/30	„	0,818	70	190	—	5	92	$\frac{do 270}{98}$ $\frac{13,8}{8h}$	3,1	12%	
9	1930	„	0,824	60	170	—	10	50	92	$\frac{11,1}{5h}$	3,6	11%
10	1930	„	0,828	70	190	—	3	48	92	$\frac{11,3}{5h}$	3,9	22%

U W A G A :

Oznaczenie fotometryczne: rubryka 1 = przeciętne natężenie światła w ciągu 5-ciu, lub 8-miu godzin;

„ 2 = zużycie nafty w gramach na 1 świecę Hefnera i 1 godz.;

„ 3 = spadek natężenia światła po 5-ciu wzgl. 8-miu godzinach świecenia.

Nafty te zostały otrzymane w następujących warunkach: 1) w dystalacji perjodycznej z ropy borysławskiej; odbierano w granicach c. gat. 0,775 do 0,840; wydatek 26,5%. 2) W dystalacji perjodycznej z ropy potockiej; odbierano 0,785 do 0,847; wydatek 20%. 3) W dystalacji jak wyżej z ropy bitkowskiej; 0,785 do 0,850; wydatek około 40%. Oba gatunki wprost z ropy z zastosowaniem deflegmatorów konstrukcji prof. S. Pilata. 4) W dystalacji jak wyżej z ropy borysławskiej i rop bezparafinowych, zestawiano z dystalatów naftowych i pozostałości benzynowych. 5) W dystalacji ciągłej, z ropy w 90% borysławskiej; zestawiano jak wyżej. 6) — 10) W dystalacji ciągłej

Zestawiając przytoczone własności naft, zauważamy przedewszystkiem, że nafty z lat około 1910 odpowiadają co do granic wrzenia w przybliżeniu żądaniu Schenkla z roku 1885, a mianowicie do 150°C wykazują na ogół nie więcej jak 10% dystalatu; do 300°C co najmniej 90%; do 200°C natomiast 40 do 60% obj.; ich ciężary gatunkowe rzadko przekraczają 0,810. Do roku 1925 produkuje się jeszcze podobne gatunki, jednakoż ich cięż. gat. wahają w granicach od 0,810 do 0,820, ilość dystalatu do 150°C maleje często do 0, a do 200°C zmniejsza się i wynosi najwyżej 45%.

Końce dystalacji pozostają w przybliżeniu o 50° wyżej do temperatury 250°C.

Od roku 1926 zaznacza się dalszy postęp w tym kierunku. Ciężary gatunkowe naft zbliżają się na ogół do 0,820 i osiągają w roku bież. prawie 0,830. Składników dystalujących do 150°C w większości naft niema wcale, do 200°C znajdujemy ich wyjątkowo co najwyżej 30%, a widoczna jest tendencja obniżenia ilości tych składników do powyżej 5%; czyli, że 5%-owy punkt krzywej wrzenia przesuwają się o całość 50°C od temperatury 150°C do poziomu 200°C i zajmuje miejsce punktu 50% (z roku 1910), który przesuwają się znowu o 50° wyżej do temperatury 250°C.

Zdawałoby się, że przesunięcie więcej jak połowy krzywej wrzenia o 50°C w górę wywrze jak najniekorzystniejszy wpływ na zdolność świecenia nafty. Dla orientacji w tej sprawie zbadałem świecenie dwóch różnych frakcyj, których krzywe różniły się co do wysokości położenia o średnio 55°C.

Tabela IV.

d. 15	Zapaln. (Ab.-P.) °C	pocz. wrz. °C	% objętościowy						średnie natę- żenie św. za 5h SH	Zużycie 1 SH/h	Spadek za 5h %
			5	20	50	80	95	98			
0,790	45	160	170	181	185	192	205	220	14,3	3,3	11
0,825	90	207	220	234	240	255	265	270	10,0	4,0	37

Spadek natężenia światła wynosi w tym wypadku około 4 SH. Pierwsza z tych frakcyj składa się wyłącznie ze składników, którym przypisuje się wysoką zdolność świecenia, wykazuje jednak natężenie światła nie o wiele wyższe, jak jedna z poprzednio przytoczonych naft, n. p. w tabeli II. Lp. 6. Druga frakcja, typowo naftowa, nie świeci jaśniej, niż jedna z przytoczonych naft, n. p. z tabeli III, nafta o c. gat. aż do 0,830.

Niewątpliwie posiada różnica 3 do 4 SH pewne praktyczne znaczenie i nie można już wprost na oko nie rozróżnić lampy o natężeniu światła 10 SH od lampy o 14 SH. Jednak o produkcji nafty o przeciętnym natężeniu światła 11—12 SH decydują znacznie ważniejsze przyczyny, jak życzenie stosowania nafty jak najjaśniej świecącej. że tak jest istotnie, świadczą o tem własności nafty naszych największych rafinerij (tabela III).

Nasuwa się pewna analogja między ewolucją własności nafty i benzyny samochodowej, w ciągu ostatnich 15 lat; podczas, gdy dawniej żądano od takiej benzyny oficjalnie końca wrzenia: 96—100°C, spełnia obecnie bez zarzutu to samo zadanie benzyna z końcem wrzenia 200°C, lub nawet

230°C. Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że nieodzowna konieczność uzyskiwania jak największego wydatku benzyny z naszych skromnych ilości ropy, nie pozwoli na zachowanie starych norm dla własności nafty i że nafta o c. gat. około 0,830 stanie się zjawiskiem tak powszechnem, jak nią przed 10-ciu laty była nafta o c. gat. 0,810, a przed 20-tu laty 0,800.

Należy w każdym razie z naciskiem podkreślić, że dzielność światła naszych współczesnych naft nie odbiegła zbyt od różnych gatunków przytoczonych przez L. Gurwicza¹⁾, jako przykłady naft, badanych w latach 1905 i 1907.

Podczas gdy wszechstronne studia nad benzyną postawiły sprawę jej wytwarzania, badania i stosowania na odpowiedniej wyżynie, — dają się odczuć w zakresie ścisłych badań nad naftą, zwłaszcza nad naftą w gatunku produkowanym obecnie, znaczne luki, które niekorzystnie wpływają na jej produkcję i stosowanie.

Na podstawie prac C. Englera i L. Levina²⁾, Stepanowa, Aisinmana i i. — u nas Załozieckiego³⁾ — rozwijają się badania fizycznych i chemicznych własności nafty, jej chemicznego składu, jakoteż nad wpływem tych czynników na jej zdolność świecenia. W ostatnich latach zajmują się temi problemami badacze rumuńscy, jak Danaila i współpracownicy⁴⁾. Sprawę analizy chemicznej nafty opracowują na podstawie prac badaczy amerykańskich A. Sachanen i R. Wirabianz⁵⁾ jakoteż A. Sachanow i M. Tiliczejew w dziele o krakingu w fazie płynnej⁶⁾.

U nas zaznacza się w zakresie ścisłych badań nad frakcją naftową od dłuższego już czasu pewien zastój. Ze zmianą warunków produkcji i własności nafty staje się nakazem chwili wyjaśnienie kwestyj wątpliwych i ustalenie takich własności nafty, któreby gwarantowały możliwie najkorzystniejsze jej zastosowanie. Będzie to wdzięcznem i gospodarczo doniosłem zadaniem dla członków Sekcji olejów mineralnych P. K. N., którzy dotychczas, w krótkim stosunkowo czasie, zdolali pod przewodnictwem prof. S. Pilata pracami swojemi położyć podstawę pod naukową konsolidację polskiego przemysłu naftowego.

¹⁾ „Wissenschaftl. Grundlage d. Erdölverarbeitung“ 1924, str. 363.

²⁾ Dinglers Pol. Journal 261, 29, 77 (1886), oraz 268, 37 (1888).

³⁾ Dinglers Pol. Journal 260, 127.

⁴⁾ „Petroleum“ 26, 47—1930.

⁵⁾ „Petroleum“ 25, 869—1929.

⁶⁾ „Petroleum“ 25, 869—1929.

⁶⁾ „Kreking w żidkój fazie“ Moskwa—Leningrad 1928.

O słownictwie naftowym słów kilka.

SŁOWNICTWO naftowe rozwijało się odrębnie w przemyśle kopalnianym, a odrębnie znowu w przemyśle rafineryjnym, wśród różnych w obydwu wypadkach warunków.

Słownictwo naftowego przemysłu kopalnianego tworzyć się zaczęło wcześniej i bardziej samodzielnie, wolne w znacznej stosunkowo mierze od germanizmów, szczególnie w zakresie tworzenia określeń dla przedmiotów i pojęć poprzednio nieznanymi, a tworzonych i konstruowanych w miarę rozwoju przemysłu, powstającego z prymitywnych początków.

Twórcami słownictwa tego byli w pierwszych początkach naszego kopalnictwa krośnieńscy „mazurzy”-wiertacze, a źródłem z którego czerpano, były przedmioty i czynności z ich codziennego życia. Stąd świetne i obcem słownictwem nieskażone określenia, w rodzaju: lutnia (drewniana rura wentylacyjna w dawnych szybach kopanych), nożyce, łyżka, gruszka, but, cap, prosiak, faja, cepy, rak, pajak i t. p.

Natomiast wyrazy, używane na określenie narzędzi, i czynności, znanych już przedtem, wzięte zostały z zepsutej germanizmami gwary rzemieślniczej, i stąd pochodzą powszechnie do niedawna jeszcze stosowane wyrazy jak sztangi wiertnicze i inne. Do zepsucia naszego słownictwa przyczyniły się także, choć w nieznanym stosunkowo stopniu, podręczniki niemieckie i studja, odbywane w niemieckich akademjach górniczych i politechnikach.

Wśród innych warunków rozwijało się słownictwo w przemyśle rafineryjnym. Rolę decydującą odegrały tu w dziale technicznym ogólnie czytane i studjowane podręczniki i czasopisma niemieckie, jedyne prawie w tej gałęzi w okresie przedwojennym. W dziale komercyjnym zadecydowały częściowo te same czynniki, częściowo zaś fakt umieszczania oddziałów handlowych wszystkich prawie wielkich galicyjskich przedsiębiorstw rafineryjnych w Wiedniu, i prowadzenie korespondencji handlowej tych firm w języku niemieckim. Polscy technicy i polscy robotnicy, zatrudnieni w rafinerjach, nie mieli w tych warunkach możliwości stworzenia rodzimego słownictwa w dziale technologii naftowej, i stąd przyjęte zostały ogólnie dla określania urządzeń i czynności rafineryjnych bądź wyrazy, używane w wszystkich językach cywilizowanych, jak: dystylacja, rafinacja

i t. p., bądź też wyrazy zapożyczone bezpośrednio z języka niemieckiego, a używane na szczęście jeszcze tylko w mowie potocznej, albo, jak to się obecnie dzieje, przyjęte z języka angielskiego, a używane także i w piśmie.

Dla określenia produktów finalnych nie zdołaliśmy z tych samych powodów wytworzyć słownictwa rodzimego i przyjęliśmy, bądź źródłosłowy używane z małymi zmianami we wszystkich językach cywilizowanych, jak nafta, benzyna i t. p. i tych wyrazów prawdopodobnie już nigdy zmieniać nie będziemy, — bądź też gorsze, wzięte bezpośrednio z języka niemieckiego, jak n. p.: olej wulkanowy, zastąpiony dopiero teraz inną bardziej zrozumiałą nazwą, i t. p.

Przyczyną wymienionych wyżej niedomagań językowych były bezsprzecznie trudne warunki pracy polskiego technika naftowego, niesprzyjające tworzeniu się własnego słownictwa, istniejący do niedawna jeszcze brak własnej literatury i publicystyki fachowej i naukowej, brak katedr „naftowych” w naszych wyższych uczelniach, — ale pozatem także mała znajomość prawideł językowych, a niekiedy nawet pewien brak zainteresowania dla sprawy poprawności i czystości własnego języka.

W ramach krótkiego artykułu nie mamy niestety możliwości omówienia całokształtu naszego słownictwa fachowego, ani tem bardziej grzechów popełnianych przeciw polskiej stylistyce i pisowni. W pracy niniejszej pragnę natomiast omówić najważniejsze i zasadnicze wyrażenia, stosowane w naszym przemyśle, i w ten sposób zwrócić uwagę coraz liczniejszego grona osób, publikujących prace z zakresu techniki i gospodarki naftowej, na istnienie tej kwestji, dotychczas bardzo rzadko poruszanej.

*

Zaczynając od ustawowej definicji surowców, będących przedmiotem eksploatacji w naszym przemyśle, stwierdzić muszę, że wyrażenie **żywice ziemne**, stosowane zarówno przez obowiązującą dotychczas ustawę krajową, jak i projekt nowej polskiej ustawy naftowej, nie jest uzasadnione, ani etymologicznie, ani też chemicznym składem bitumów. Wyraz **żywica** pochodzi mianowicie od wyrażenia „żywy”, i oznacza „sok pochodzący bezpośrednio z żywej rośliny”, — ropa naftowa zatem, gaz ziemny i inne bitumy, jako produkty sze-

regu nieznanymi jeszcze zjawiskami i procesami chemicznymi, dokonanych w ciągu okresów geologicznych, nie mogą być w ten sposób określane, a ich skład chemiczny, i właściwości techniczne nie uzasadniają również tego, przez ustawę wybranego określenia.

Słuszniejszą jest zatem rzeczą w braku odpowiedniej polskiej nazwy dla określenia całej tej grupy węglowodorów-surowców, od gazu począwszy, a po ropę surową, na asfalcie i łupkach skończywszy, przyjąć określenie obce wprawdzie, ale używane we wszystkich cywilizowanych językach, urobione z łacińskiego wyrazu **bitumen**. Wyraz ten pochodzi od wyrażenia „pix tumens“, to znaczy: „wrząca smoła“, i używany był oddawna na oznaczenie smoły ziemnej, używanej już w starożytności jako zaprawa przy budowie murów, oraz do sporządzania materiałów palnych, dla celów wojennych, przy obrzędach religijnych i t. p. W języku polskim przyjęła się forma: **bitum**, spotykana już w starych słownikach.

Dla oznaczenia poszczególnych produktów surowych, wchodzących w skład grupy bitumów, utarły się w ciągu dziesiątków lat nazwy, ogólnie znane i używane.

W nazwie **gaz ziemny** jest wyraz „gaz“, używany przez wszystkie prawie cywilizowane języki, tworem sztucznym, urobionym w XVII w., przez słynnego holenderskiego alchemika van Helmonta. Nie posiadając lepszego wyrażenia własnego pozostajemy przy tym obcym wyrazie, z tem, że określenie „ziemny“, zastąpićby należało lepszym wyrażeniem „skalny“, a to zarówno przez analogję do oleju skalnego, jak też ze względu na znaczenie tego wyrazu w geologii.

Ropa naftowa, oraz **olej skalny** są wyrażeniami, urobionymi prawidłowo. Nazwy wielu miejscowości, położonych na naszym Podkarpaciu urobione z pnia „rop-“, względnie „rep-“, (oznaczającego w innych językach „pomazać“), jak: Ropa, Ropienka, Ropianka, Ropica i t. p., — świadczą o starodawnym polskim pochodzeniu wyrazu „ropa“.

Wyrażenie: **asfalt**, z greckiego „asfaltos“, nie został dotychczas zastąpiony wyrazem pochodzenia polskiego. Określenie takie, jak „smoła ziemna“ nie byłoby zupełnie właściwym, wyraz ten bowiem już w swoim założeniu oznacza produkt, traktowany ogniem (od „smalić“), co słusznym byłoby w odniesieniu do asfaltu sztucznego, otrzymywanego w drodze dystalacji ropy naftowej, nie dałoby się natomiast zastosować do asfaltu naturalnego.

Wyrażenia: „**łupki bitumiczne**, **wapienie bitumiczne**“ i t. p. są językowo poprawne, i określają w sposób ścisły odnośne minerały.

Omawiając nazwy poszczególnych minerałów, wchodzących w skład grupy bitumów, zastanówić się jeszcze należy nad wyrazem **nafta**, określającym w formie przymiotnikowej w ogólności cały nasz przemysł, oraz poszczególne jego działy i urzędnictwa, a służącym równocześnie na oznaczenie frakcji, używanej przedewszystkiem jako olej świetlny.

Źródłosłów „naft-“, względnie „neft-“, jest

pochodzenia chaldejskiego, względnie może staroperskiego, znany również językowi greckiemu i hebrajskiemu, i używany był już w starożytności dla określenia oleju skalnego, występującego w naturalnych wyciekach, w krajach, leżących w południowo-zachodniej części kontynentu azjatyckiego. Stamtąd przedostał się do szeregu języków europejskich, gdzie konkurując z łacińskim wyrażeniem **petroleum** (oleum petri, olej skalny) służy zarówno do określenia ropy surowej, jak i niektórych jej pochodnych.

W języku polskim przyjęła się nazwa **nafta** pierwotnie, najprawdopodobniej, obok wyrażenia „ropa“ dla oznaczenia surowego oleju skalnego. Świadczyłoby o tem do dziś dnia utrzymujące się zastosowanie tego wyrazu dla oznaczenia całości naszego przemysłu, także kopalnianego, a więc określenia takie jak „kopalnia nafty“, „geologia naftowa“ i t. p. Przemawiają za tem również dawniejsze źródła, jak n. p. Słownik Górniczy Łąbędzkiego z r. 1868, który wyraz **nafta** tłumaczy jako olej skalny, (wedle Staszica „skałolej“), w Galicji ropą, a także „porkurą“ zwany.

Prawie równocześnie używać zaczęto wyrazu **nafta**, na określenie oleju świetlnego, w czasie kiedy produkt ten był podstawą i celem całej produkcji naszego przemysłu, t. zn. kiedy inne produkty w braku zastosowania, albo nie miały w gospodarce naszej żadnego znaczenia, albo też uważane nawet były w rafinerjach za uciążliwy balast.

W ten sposób używamy w języku naszym wyrażenia **nafta** w podwójnym znaczeniu, i należałoby wyrazowi temu, albo przywrócić w zupełności jego pierwotne znaczenie, co — jak mi się wydaje — proponował już Prof. Fabiański, i używać go tylko dla określania ropy surowej, albo też, co byłoby mniej słusznym, pozostawić tę nazwę olejowi świetlnemu, a dla określenia całości przemysłu ustalić inne wyrażenie.

*

Przechodzimy teraz do kopalnictwa naftowego, i pozostawiając do osobnej pracy sprawę ostatecznego ustalenia całego naszego słownictwa górniczego, zajmiemy się narazie omówieniem tylko kilku zasadniczych określeń, używanych w tym dziale naszego przemysłu.

Jednostkę techniczną w naszym kopalnictwie, zwaną dotychczas **szybem**, zaczynamy od niedawna określać nowym wyrazem: **odwiart**, albo **odwiert**. Dotychczasowe istnienie i stosowanie wyrażenia „szyb“ w naszym kopalnictwie jest łatwo zrozumiałe, skoro zważymy, że w pierwszych początkach istnienia naszego przemysłu, dobywano ropę przy pomocy otworów kopanych, i dopiero później zaczęto szyby te pogłębiać przy pomocy wiercenia. Z czasem zarzucono zupełnie stosowanie szybów kopanych, wiercenie z początku ręczne, a następnie maszynowe zapanowało niepodzielnie w naszym górnictwie, a pozostała jedynie nazwa, przypominająca nam dawną technikę, do której niedługo być może, choć w nowej i ulepszonej formie, będziemy musieli powrócić.

Mając tedy do czynienia z otworami wierceniowymi, zajmiemy się obecnie wyrażeniami, pochodzącymi i tworzonymi od słowa: **wierciec**, (mylnie

wiercić), w formie częstotliwej: **wiertać** i **wartać**, stąd wyrazy: **wart** (prąd), **wartki**, **wartny**, **wartaczka**, **wartałka** i t. p. Rozporządzając (wedle Brücknera) obok powyższych form, także wokalizacją **wert-** oraz **wort-** (względnie wrot-) posiadamy nieskończoną prawie możność tworzenia nowych, na polskim pierwiastku opartych wyrazów, dla określenia przedmiotów i czynności w wiertnictwie stosowanych. Przykładowo wliczamy tu obok wyrazów już wymienionych, urobionych z formy częstotliwej, wyrażenia takie jak: **wierciarnia**, albo **wiertarnia**, oraz **wiercisko** (miejsce pracy), **wiercidło**, **wiertło**, **wiertarka**, **wiertnica** (przrządy) **wiertak** (narzędzie), **wierćba** (czynność), **wierciny**, **wywiertki** (odpadki), — oraz stosowane od dawna wyrażenia jak: **wiertnictwo**, **wiertacz**, oraz przyjmujące się ostatnio jak: **odwiart** albo **wywiart** itp.

Przypominam przy sposobności, że ustalićby należało ostatecznie znaczenie szeregu wyrazów, używanych w naszym kopalnictwie na określenie poszczególnych warsztatów naszej pracy, oraz większych i mniejszych zespołów budowli i urządzeń, przeznaczonych do poszukiwania i wydobywania ropy i gazu. W szczególności chodzi tu o ściśle zdefiniowanie znaczenia wyrazów: **kopalnia**, **odwiart** względnie **wywiart** używany obecnie zamiast dawniejszego **szyb**, **ryg** względnie **zórów** **wiertniczy**, **wieża wiertnicza** oraz **jata**, i **otwór wiertniczy** względnie **świdrowy**. Rozmowy na powyższy temat, przeprowadzone z szeregiem starszych i młodszych wiertników, przekonały mnie, że zapatrywania na znaczenie poszczególnych wyżej wymienionych wyrazów są różne, że przeto ściśle zdefiniowanie ich jest konieczne.

Omawiając wyrażenia dotyczące kopalnictwa przypomnieć należy, że w dawnych dziełach polskich, traktujących o górnictwie, używa się na określenie kopalni (nietylko soli) wyrazu: **zupa**, na określenie zaś płytkiego szybu, wyrazu: **dukla**. To ostatnie wyrażenie chociaż pochodzenia obcego, zadomowiło się jednak oddawna w języku polskim.

W krótkich słowach omówimy teraz wyrazy: **zastanowić**, **zastanowiony**, używane ogólnie w przemyśle naszym na oznaczenie wstrzymania ruchu kopalni, względnie na określenie odwiartu (szybu), na którym ruch został wstrzymany, jednak bez ostatecznego zaniechania. Otóż wyrazowi temu, niesłusznie ośmieszonemu, przywrócić należy w przemyśle naszym pełne prawa, i to powołując się na takie powagi językowe, jak Słownik Lindego, Wielki Słownik Karłowicza i t. p. W podręcznikach tych spotykamy dla słowa „zastanowić“ takie określenia jak: „czynić, że co w biegu stanie“, „wstrzymać w dalszym ruchu“, „zastanowić płynącą wodę“, i wiele podobnych. Dopiero na drugim miejscu używamy słowa tego w znaczeniu przenośnym, dla określenia czynności myślowych.

W obrębie działu kopalnianego wspomnimy jeszcze, że wyraz: **brutto** zniknie zapewne w nowej ustawie naftowej, zastąpiony w zmienionej nieco postaci staropolskim wyrazem: **olbora**,

(dziesięcina, oddawana z kopalni), — a dziś już zniknąć powinien z języka naszego niepowrotnie **bruttowicz**, jako zupełnie błędna odmiana nazwy osoby, zysk swój na dochodzie z udziałów **brutto** opierającej.

*

Na zakończenie omówimy jeszcze pokrótce sprawy językowe przemysłu rafineryjnego. Ostateczne uporządkowanie tej dziedziny naszego słownictwa nie będzie, z przytoczonych już wyżej powodów, zbyt łatwe. Trudności te powtarzać się będą w miarę odkrywania przez technologów coraz to nowych metod przeróbki i połączonych z nimi nowych, nieznanych poprzednio, urządzeń i ich części składowych. Pracę tę wykonać trzeba będzie wysiłkiem zbiorowym naszych technologów, a w artykule niniejszym zajmiemy się jedynie kilku najważniejszymi określeniami.

Zasadniczą czynnością przy przeróbce ropy naftowej jest jej **dystylacja** (franc. i ang. „distillation“), wyrażana również (z niem. Destillation) w formie: **destylacja**. Wyraz ten, pochodzący z łacińskiego „stilla“ (kropla) oznacza dosłownie: „rozdzielanie przy pomocy przekraplania“. Z pomiędzy obydwu wymienionych form pierwszeństwo dać należy określeniu pierwszemu, stosowanemu już przez stare słowniki języka polskiego. Tak n. p. w Słowniku Lindego znajdujemy wyraz ten opisany w następujący sposób: „**dystylacja** — części subtelnych, przyzwoitym ognia stopniem, pod kształtem pary subtelnej wyniesionych, w pewne naczynie przeprowadzenie“. Tej samej formy używa również stary Słownik Górniczy Łabędzkiego i inne.

Z pomiędzy nazw poszczególnych przetworów końcowych najoryginalniejszym pochodzeniem odznacza się zapewne **benzyna**, utworzona (wedle Karłowicza (z arabskiego „lu - ban dza - wi“, co oznacza kadzidło jawańskie, t. zn. pochodzące z Sumatry, zwanej przez Arabów Jawą. Dawniej jeszcze przyjął się w języku polskim z tego samego źródła wyraz „będzwin“ (nazwa rośliny). — W innych językach spotykamy dla omawianego produktu najczęściej nazwy, pochodzące z tego samego źródłosłowu.

Produkt otrzymywany z skraplania gazu skalnego, a używany przeważnie do sporządzania mieszanek z benzyną ciężką, nazywamy gazoliną, którego nazwa w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej przyjęła się ogólnie dla benzyny.

W ostatnich latach przybyły nam w tej grupie nowe produkty, otrzymywane z gazu skalnego, nieposiadające dotychczas własnej nazwy ogólnej, a określane narazie jako „płynne gazy“. — W Polsce zastosowano dla tych produktów w jednym przedsiębiorstwie zastrzeżoną nazwę: **gazol**, a w drugim: **eteryna**. Nazwy te, przyjęte dowolnie, określają narazie raczej pochodzenie produktu, aniżeli jego istotę i jakość. Przypominają się tu używane dawniej, a dziś już w większości zapomniane nazwy, stosowane do różnych gatunków benzyny i gazoliny, jak: **rigolen**, **ligroina**, **eter naftowy**, **hydrokarbur** i t. p.

Nazwę **nafta** omówiliśmy już wyżej, rozważając jej zastosowanie na określenie ropy surowej,

dla jasności więc mówić tu dalej będziemy o **oleju świetlnym**. Produkt ten określany jest w większości obcych języków nazwami urobionymi z źródłosłowu „petroleum“, t. j. olej skalny. Zachodzi tu ta sama niekonsekwencja co w języku polskim, że na oznaczenie jednego z wielu produktów finalnych stosuje się nazwę surowca, — co powstało prawdopodobnie z tych samych powodów co i u nas, i w tym samym okresie, kiedy olej świetlny był jedynym wartościowym produktem otrzymywanym z ropy naftowej. W innych, nielicznych zresztą językach spotykamy dla oleju świetlnego nazwy utworzone z źródłosłowu „gaz“.

W czasach dawnych stosowano u nas dla oleju świetlnego wśród ludu nazwę „kamfina“, oraz nazwy oznaczające gatunek produktu, jak „nafta salonowa“, „nafta cesarska“, a w różnych językach również nazwy, urabiane dowolnie jak: kierzyna, astralina, krystalina i wiele innych.

Oleje gazowe, nazwa dla tej grupy produktów dawniej zupełnie uzasadniona, wobec najczęstszego sposobu ich stosowania, stała się dziś w epoce motoru Diesla anachronizmem, i zastąpićby ją należało ogólnie zrozumiałem i uzasadnionem określeniem: **oleje pędne**.

Przechodząc do grupy **olejów smarowych**, zastanowić się należy, czy utrzymanie tej nazwy jest słuszne, wobec wyraźnego obcego (niemieckiego) jej pochodzenia. W języku polskim posiadamy dla tego samego znaczenia wyrazy rdzenne, a mianowicie pochodzące od słowa „mazać“, jak maź, maść, masło i t. p., znane i stosowane dla przetworów naftowych w innych językach słowiańskich, n. p. rosyjskim i bułgarskim.

W grupie tej posiadamy dla ogromnej ilości gatunków, poczynając od lekkiego oleju wrzecio-

nowego, a kończąc na ciężkich olejach cylindrowych, mnóstwo nazw lepiej i gorzej utworzonych. Do grupy tej należą również oleje specjalne różniące się od produktów używanych do smarowania nietylko jakością, ile zastosowaniem. Omówienie każdej poszczególnej nazwy nie jest w granicach niniejszej pracy możliwe.

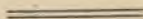
Do dalszej grupy przetworów naftowych należą różne gatunki parafiny. Nazwy **parafina**, stosowanej przez wszystkie prawie znane języki, dla określenia tego samego produktu, nie będziemy prawdopodobnie zmieniali, zbyt powszechnie się bowiem przyjęła. Natomiast zastanowić się należy nad dalszymi nazwami, stosowanymi u nas dla określenia różnych gatunków i półproduktów parafiny. W szczególności chodzi tu o nazwy takie, jak parafina **taflowa**, przetłumaczoną bezpośrednio z niemieckiego, **gacz** i t. p. W odniesieniu do pierwszej z tych nazw przypomnieć należy istnienie lepszego, bo dawniej w Polsce zadomowionego wyrazu „płyta“, albo też przymiotnikowego określenia „twardy“, w odróżnieniu od parafiny miękkiej. Dla wyrazu drugiego znaleźć trzeba będzie również wyrażenie językowo lepsze.

*

Przytoczone wyżej przykłady nie wyczerpują całości tematu. Pozostaje olbrzymia, odłogiem prawie leżąca dziedzina słownictwa ściśle technicznego, sprawa ostatecznego uregulowania nomenklatury wszystkich produktów naftowych i ich własności, a w końcu praca zmierzająca do przekonania najszerszych kół o konieczności zachowania czystości języka polskiego, nietylko pod względem słownictwa fachowego, ale także jego stylu i pisowni.

TREŚĆ

1. Od redakcji	Str. 505
2. Inż. Józef Metzis: „Pzyczynek do historii przemysłu naftowego w Polsce. Przemysł rafineryjny w okręgu Drohobycz-Borysław“	„ 507
3. Dr. Ignacy Wygard: „Działalność prof. Pilata od r. 1919“	„ 513
4. Inż. W. J. Piotrowski: „Cele i zadania Laboratorium Naftowego Politechniki Lwowskiej“	„ 517
5. Prof. Inż. Z. Bielski: „Najbliższe zadania polskiego kopalnictwa naftowego“	„ 520
6. Z. Z. Biluchowski: „Działalność techniczna rafinerji „Polmin“ w trzyletnim okresie po komercjalizacji“	„ 523
7. Dr. Jerzy Kozicki: „Płynne gazy z gazów ziemnych“	„ 529
8. Inż. D. Wandycz i Wł. Filipowicz: „Z doświadczeń nad otrzymywaniem olejów transformatorowych z rop polskich“	„ 533
9. Dr. Joachim Hausman: „Rentowność chemicznej fabryki opartej na chlorowaniu gazu ziemnego“	„ 538
10. Dr. H. Burstin i inż. A. Urman: „Próby krakowania rop polskich“	„ 545
11. Inż. Leszek Hozer: „Doświadczenia z ruchu dystylacji krakowej“	„ 550
12. Inż. W. J. Piotrowski i J. Winkler: „O katalitycznej addycji gazowego chlorowodoru do węglowodorów nienasyconych“	„ 559
13. Inż. R. Dobrowolski: „Przeróbka frakcyj oleju parafinowego“	„ 568
14. Inż. St. Gąsiorowski: „O emulsjach asfaltowych“	„ 573
15. Inż. St. Niementowski: „Nowoczesne metody dystylacji zachowawczej“	„ 577
16. Dr. J. Nowosielski: „Nafta świetlna dawniej a dzisiaj“	„ 584
17. Dr. St. Schätzel: „O słownictwie naftowym słów kilka“	„ 587



Niniejszy zeszyt specjalny, opracowany został staraniem Komitetu, w skład którego weszli:
Inż. Zygmunt Biluchowski, Dr. Jerzy Kozicki, Inż. Wacław Junosza Piotrowski, Inż. Damian Wandycz,
oraz Komitet Redakcyjny „Przemysłu Naftowego“.

ZWIĄZKOWE ZAKŁADY GRAFICZNE

WE LWOWIE

SPÓŁDZIELNIA Z ODPWIEDZIALNOŚCIĄ UDZIAŁOWĄ

