

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (27) IV

LISTOPAD 1948

Nr 11



P. 707/48

Półkoksowanie i gazyfikacja torfu.

Inż. Andrzej Jenicz

W państwach dysponujących złożami torfu, surowiec ten może być wykorzystany w dwóch zasadniczych kierunkach: przemysłowym i rolniczym. Narazie omówimy możliwość użytkowania torfu w przemyśle, a przede wszystkim w pewnej jego części mogącej stanowić istotny dla nas odcinek gospodarki narodowej. Piszemy w trybie warunkowym dlatego, że torf nie zajął jeszcze u nas należnej mu pozycji, lecz może i powinien ją zająć.

O możliwościach racjonalnego u nas rozwoju gospodarki torfowej świadczą doświadczenia i rezultaty pracy osiągnięte w tej dziedzinie na terenie Związku Radzieckiego. Wystarczy nadmienić, iż na kolosalnych obszarach Związku Radzieckiego dysponującego kopalniami węgla, milionami hektarów lasów, źródłami ropy naftowej, około 23% energii elektrycznej produkuje się w oparciu o energię cieplną otrzymywaną z torfu. Ale to nie jest jeszcze wszystko, albowiem w planie pięcioletnim (1946 — 1950) zdecydowano zwiększyć wydobycie torfu w porównaniu z okresem przedwojennym o 39%, tj. do 44,3 milionów ton. Poza tym ma być w tym okresie uskuteczniiona wszechstronna mechanizacja tej gałęzi produkcji, przeprowadzone na wielką skalę badania naukowo — doświadczalne oraz rozwój przemysłu, używającego torfu jako podstawowego surowca. Ten stan rzeczy powoduje konieczność zwrócenia i u nas uwagi na niewykorzystane dotychczas możliwości eksploatacji torfu i zainteresowania się przede wszystkim odpowiednimi wydawnictwami naukowymi.

Jedną z takich książek jest praca N. N. Bogdanowa p.t. „Półkoksowanie i gazyfikacja torfu”,

wydana w roku 1947 przez Państwowe Energetyczne Wydawnictwo w Moskwie i Leningradzie.

Z uwagi na to, iż niewielka ilość egzemplarzy tej książki została od razu wysprzedana w Polsce, zachodzi konieczność poinformowania czytelników polskich tą drogą choćby w skrócie o treści tej książki.

Przechodzimy do omówienia treści książki.

Przebieg procesu półkoksowania torfu.

Koksowaniem nazywamy nagrzewanie paliwa do wysokiej temperatury bez dostępu powietrza.

Zależnie od charakteru paliwa i wyznaczonego do osiągnięcia celu, koksowanie przeprowadza się przy różnych temperaturach.

W wypadkach gdy celem procesu jest otrzymanie dużych ilości koksu, mającego wielką zdolność przekształcania dwutlenku węgla w tlenek węgla i parę wodną w wodór, koksowanie przeprowadza się przy temperaturze 550°. Taki proces nazywamy półkoksowaniem.

Przy nagrzewaniu do temp. 550° praktycznie odpędza się całą zawartość smoły. Półkoks zawiera poważną ilość gazów, które wydzielają się dopiero przy jeszcze wyższej temperaturze a poza tym miewa dość często małą trwałość.

Jeżeli istnieje potrzeba otrzymania koksu bardziej trwałego np. dla celów metalurgicznych — wówczas temperaturę koksowania podnosi się do 1000°. Taki koks zawiera mało gazów, posiada małe zdolności do przekształceń chemicznych, charakteryzujących półkoks. Smoła otrzymywana w tym wypadku znacznie różni się od otrzymywanej przy półkoksie.

Ostatnio rozpoczęto stosować koksowanie przy temperaturze 700°. Proces ten stosujemy, gdy nie ma potrzeby otrzymywania zbyt trwałego koksu, lecz wymagana jest od niego powiększona zdolność reakcyjna (jak przy półkoksie) i obniżona temperatura zapalania. Koks taki, jako bezdymne paliwo, stosowany jest do ogrzewania mieszkań, również zastępuje koks w różnych niemetalurgicznych procesach.

Produkty uboczne, otrzymywane przy tym koksowaniu mają charakter pośredni pomiędzy otrzymywanymi przy produkcji koksu w temperaturze 550° i 1000°. Naogół przeważa jednak półkoksowanie torfu.

Proces półkoksowania rozpoczyna się od suszenia materiału, a następnie w miarę wzrostu temperatury zachodzą różne reakcje chemiczne, które ilustrują dane np. dotyczące produkcji smoły wyrażonej w procentach w stosunku do masy bezwodnego torfu

Temperatura	
do 200°	— —
200° — 300°	— 1,11%
300° — 350°	— 2,27%
350° — 400°	— 3,31%
400° — 450°	— 1,95%
450° — 500°	— 0,89%
500° — 550°	— 0,71%

Produkty koksowania zależne są od różnych czynników, a mianowicie od jakości torfu, wymiaru kawałków torfu, temperatury koksowania, szybkości wzrostu temperatury oraz sposobu nagrzewania. Tym nie mniej granice temperatur pewnych reakcji chemicznych pozostają prawie niezmienione.

W miarę zwiększania temperatury zmienia się skład otrzymywanego gazu, np. przy temperaturze 225° — 240° otrzymujemy CO₂ — 79,32%, H₂ — 1,61%, CH₄ — 1,15%, natomiast przy temperaturze 550° otrzymujemy CO₂ — 7,20%, H₂ — 43,97%, CH₄ — 31,57% itd.

Podobne zjawisko obserwujemy i przy otrzymywaniu smoły,

Torf jest mieszaniną różnych produktów rozkładu roślin.

Na podstawie analizy torf możemy obecnie podzielić na następujące podstawowe grupy: kwasy humusowe, bituminy, składniki rozpusz-

czalne w wodzie, drzewnik i celuloza, hydrolizujące składniki.

Wydajność produktów półkoksowania z torfu i jego komponentów, podana jest w procentach w stosunku do masy bezwodnego torfu (tabelka podana niżej).

W związku z tym, że charakter poszczególnych komponentów torfu zmienia się ze zmianą charakteru torfu, wydajność produktów półkoksowania komponentów torfów różnych rodzajów, jak również ich skład nie jest stały, lecz zależy od charakteru wyjściowego. W ogólności, można powiedzieć, że więcej niż 1/3 koksu powstaje z kwasów humusowych, a pozostała masa, przeważnie ze składników rozpuszczalnych w wodzie oraz pozostałości drzewnika i celulozy. W powstawaniu koksu bituminy odgrywają podrzędną rolę, zato więcej niż 70% smoły powstaje z bituminów, a przede wszystkim z bituminu A. Gaz powstaje przeważnie z kwasów humusowych, związków rozpuszczalnych w wodzie oraz hydrolizujących. Pozostałość drzewnika i celulozy razem z bituminami daje około 25% gazu.

Kwaśne związki smoły — fenole i kwasy, powstają głównie z pozostałości drzewnika i celulozy oraz kwasów humusowych.

Niewszystkie kwaśne związki pozostają w smole, część ich bowiem trafia do wody pogazowej, gdzie również znajduje się pewna ilość związków azotowych.

Charakter torfu ma wpływ na otrzymywane produkty półkoksowania.

Ilościowy stosunek pomiędzy podstawowymi składnikami torfu, jak również ich wewnętrzny charakter, mają wpływ na końcowy rezultat półkoksowania; ilustrują to dla przykładu niektóre dane, które wskazują na to, że różnice zależnie od botanicznego składu torfu i stopnia jego rozkładu w przeliczeniu na procenty do masy bezwodnego torfu, wahają się przy półkoksie od 39,70% do 48,77% i przy smole od 14,45% do 20,06%.

Torfy nizinne dają większą ilość koksu niż wyżynne. Zależy to od większej ilości popiołu w torfie nizinnym. Jednakże przeliczenie koksu na masę bez popiołu prawie niweluje tę różnicę.

Smoły otrzymuje się cokolwiek więcej z torfów wyżynnych.

Istotnym czynnikiem dla ustalenia zależności otrzymywanych produktów półkoksowania od wyglądu torfu jest stopień rozkładu torfu np. przy stopniu rozkładu 15% otrzymujemy wydajność (w procentach w stosunku do bezwodnej

Tablica 1.

	półkoku	smoły	wody rozkł.	gazu	strat
Torf wyjściowy	41,22	17,65	21,20	18,12	1,81
Bituminy A	17,94	61,10	4,18	8,98	6,00
Bituminy B	35,60	34,60	11,67	12,96	5,17
Składniki rozpuszczalne w wodzie	43,43	3,60	30,36	21,46	1,15
Kwasy humusowe	54,47	3,94	14,48	22,69	2,42
Pozostałość drzewna i celulozy	45,92	15,26	18,26	17,71	2,85

masy torfu) półkoku 38,80%, smoły 7,35% — przy rozkładzie torfu 45% wydajność dla półkoku wynosi 42,40%, a smoły 10,23%, przy rozłożeniu torfu 50% wydajności półkoku 42,40%, a smoły 16,22%.

Przy półkoksowaniu następuje systematycznie wewnątrz każdego kawałka stopniowe ich ogrzewanie. Dlatego zawsze istnieje różnica temperatur pomiędzy wewnętrzną a zewnętrzną warstwą kawałka torfu i z tego samego powodu również proces koksowania w poszczególnych częściach każdego kawałka torfu w danym momencie przechodzi różne stadia.

Przy koksowaniu dużych kawałków torfu i przy szybkim ogrzewaniu różnica temperatury wewnątrz i zewnątrz każdego kawałka torfu jest duża i powoduje, że lotne części ulegają przegrzaniu.

Doświadczenia przeprowadzone z torfem (sphagnum) rozłożonym w 15% przy temperaturze 530° wskazały, że wydajność (w procentach do masy bezwodnego torfu) wyniosła np. przy wymiarach kawałków torfu w m/m:

wymiary	półkoks	smoła	woda rozkł.	gaz i straty
60 x 60 x 65	42,00	15,41	22,34	20,25
40 x 40 x 40	42,14	16,93	21,37	19,56
20 x 20 x 20	43,60	17,70	19,85	18,85
10 x 10 x 10	42,60	20,04	16,28	19,71
mi a ł	41,22	18,50	20,34	18,62

Torf porowaty ułatwia zwiększenie wydajności smoły. Natomiast przy koksowaniu bardziej zwartych kawałków torfu, mniej porowatych, zachodzą procesy rozkładu smoły, co powoduje zmniejszenie jej wydajności. Wpływ wilgotności torfu na wysokość produkcji nie jest jeszcze zbadany. Można jednak przypuszczać, że zbytnia wilgotność torfu obniża wydajność produktów półkoksowania.

Temperatura ogrzewania ma wpływ na wydajność otrzymywanych produktów. Wystarczy nadmienić, iż w miarę podwyższania temperatury zmniejsza się ilość otrzymywanego koku, a zwiększa się ilość smoły, rozkładu wody i gazu.

Z powyższych wywodów wypływa dla nas w Polsce wniosek o konieczności przeprowadzenia analizy torfów, celem ich najodpowiedniejszego użytkowania, a następnie badania różnych zjawisk związanych z przeróbką torfów. W tym celu wydaje się koniecznym albo stworzenie odpowiedniego laboratorium naukowo - badawczego, któreby mogło przeprowadzać odpowiednie badania naukowe, albo też powierzenie tych prac odpowiednim komórkom naukowym.

Charakterystyka produktów półkoksowania torfu i drogi ich użytkowania.

W rozdziale tym jest mowa o podstawowym znaczeniu temperatury na skład masy organicznej półkoku.

Koks, otrzymywany z nizinnych torfów, różni się od koku z torfów wyżynnych. Torfy nizinne trudniej wydzielają gazy lotne, co powoduje iż koks z torfów nizinnych zawiera więcej lotnych gazów, niż otrzymywany przy tej samej temperaturze koks z torfu wyżynnego; koks z torfu nizinnego zawiera więcej tlenu i stosunkowo mniej wodoru, niż koks z torfu wyżynnego. Obecność w torfach nizinnych dużych ilości azotu warunkuje większe jego ilości w koksie z torfu nizinnego. Tylko przy bardzo wysokich temperaturach zawartość azotu w koksie z torfu nizinnego i wyżynnego wyrównuje się. W procesie koksowania zmniejsza się ciężar i objętość każdego kawałka koku, natomiast forma takiego kawałka pozostaje niezmienną.

Zmniejszanie się kawałków torfu zależne jest od charakteru torfu oraz warunków ogrzewania. W miarę wzrostu temperatury następuje spadek ciężaru do kilkudziesięciu procent. Ciężar właściwy półkoku w czasie ogrzewania ulega zmianom.

Temperatura półkoksowania i charakter torfu mają duży wpływ na temperaturę, przy której półkoksz zapala się.

Półkoksz ma zdolności absorbcyjne plynów zależnie od tego z jakiego surowca i przy jakiej temperaturze został otrzymany.

Mechaniczna trwałość torfowego półkoku i koku zależy od wielu czynników i ulega dużym wahaniom.

Przed wszystkim należy podkreślić tu rolę, jaką odgrywa botaniczny skład i stopień rozkładu surowca torfowego. Torfy wyżynne średniego stopnia rozkładu dają zwarte i trwałe półkoks, pod warunkiem dobrego przepracowania masy torfu. Półkoksz z torfów o małym stopniu rozkładu nie jest ani zwarty ani trwały. Znacznie rozłożone torfy przy koksowaniu pękają i rozpadają się na oddzielne kawałki. Torfy nizinne, szczególnie leśne, przy półkoksowaniu rozpadają się na niewielkie kawałki częstokroć dość trwale.

Sposób wydobywania torfu ma również duży wpływ na mechaniczną trwałość półkoku. Torf krajany daje półkoksz pulchny, mało trwały, a formowany maszynami, dobrze przepasowany, daje półkoksz dobrej jakości. Są pewne wyjątki od tej zasady. Duży wpływ na trwałość półkoku ma temperatura, przy której jest on otrzymywany.

Przy wyrobie żeliwa półkoksz torfowy nie ma widoków zastosowania z uwagi na obniżenie temperatury metalu. Natomiast jest używany z powodzeniem w kuźniach oraz przy cementowaniu stali. Węgiel aktywny z torfowego półkoku może mieć zastosowanie np. w cukrownictwie, w przemyśle szklanym, w transporcie przez zaopatrywanie gazogeneratorów itp.

Smola otrzymywana przy półkoksowaniu słygnie w pokojowej temperaturze i topi się przy 35°. Smoly różnią się od siebie zależnie od surowca z jakiego są otrzymywane.

Z smoly otrzymujemy fenole dla produkcji mas plastycznych, kreolinę, wosk, lizol i inne.

Przy półkoksowaniu otrzymujemy wodę pogazową, która składa się z wody zawartej w surowcu i otrzymywanej z przemian chemicznych. Woda pogazowa zawiera amoniak, kwas octo-

wy, fenole, niewielkie ilości alkoholu metylowego i inne. Torfy wyżynne dają wodę pogazową o reakcji kwaśnej, a nizinne o reakcji zasadowej. Sprawa wykorzystania wody pogazowej nie jest jeszcze ostatecznie opracowana. Najbardziej interesującym jest uzyskanie z niej kwasu octowego. Odciągnięcie fenoli z wody pogazowej jest konieczne, gdyż ich obecność powoduje wytwarzanie się trującej wody pogazowej.

Gaz otrzymany przy półkoksowaniu torfu znacznie zmienia swój skład, zależnie od końcowej temperatury nagrzewania.

Produkcja półkoku z torfu o 35% wilgotności przedstawia się następująco:

półkoku	27,00%
smoly	5,34%
wody pogazowej	45,95%
gazu	0,19m ³ /kg.
amoniaku w wodzie pogazowej	0,20%
kwasu octowego w wodzie pogazowej	1,36%
fenoli w wodzie pogazowej	0,65%

Obecnie półkoksowaniu podlega tylko torf w kawałkach. Na półkoksowe drobne kawałki i miał, które mogą być otrzymywane z frezowanego torfu nie ma zapotrzebowania. Zwykłe brykietowanie frezowanego torfu nie rozwiązuje tego zagadnienia, gdyż przy półkoksowaniu brykiety z frezowanego torfu tracą mechaniczną trwałość i łatwo się rozpadają.

Dla otrzymania brykietów z półkoksowych drobnych kawałków należy dodawać substancji wiążących jak np. cementu Sarela i innych. Nie jest to jednak wskazane z uwagi na związane z tym skomplikowane czynności.

Nie będziemy tu omawiali chałupniczych sposobów półkoksowania torfu, należy tylko nadmienić, że piec Szwarca zalicza się do tej kategorii.

Piec Pintscha składa się z 2 komór pionowych o wymiarach 1,8 m x 1,8 m wysokości 9,12 m nie licząc dodatkowych urządzeń do załadunku i wyładunku. Wokół pieca na wysokości (od dołu) 2,1 m znajduje się kanał, służący do przewodu gazu ogrzewającego. Kanał ten zawiera 44 otwory przez które gaz ogrzewający przechodzi do komory. Cały piec otoczony jest żelaznym płaszczem.

Do każdej komory wchodzi 150 — 190 kg torfu. Półkoksz wydobywa się okresowo po 200 — 220 kg z każdej komory.

Okresy pomiędzy kolejnymi załadunkami torfu lub wyładunkami półkoku zależą od zdolności produkcyjnej pieca. Np. przy zdolności produk-

cyjnej 18 ton koksu na dobę załadunek odbywa się co 10 — 12 minut, a wyładunek co 40 — 50 minut. Czas załadunku ustala się zwykle zależnie od temperatury gazu, wychodzącego z pieca. Gdy temperatura dochodzi do określonej wielkości np. 120° następuje załadunek porcji torfu.

Gaz wychodzący z pieca ochładza się i oczyszcza ze smoły w specjalnej aparaturze.

Zdolność produkcyjna pieca zależy w dużym stopniu od wilgotności torfu. Np. przy wilgotności torfu 29,5% zdolność produkcyjna na dobę wynosi 21,8 ton, natomiast przy wilgotności 44% — zdolność produkcyjna spada do 8,2 ton. Należy zaznaczyć, że zdolność produkcyjna pieca zależy również i od tego z jaką zawartością lotnych związków otrzymuje się półkoksa. Dla otrzymania półkoksu o niższej zawartości lotnych substancji wymagane jest dłuższe przetrzymywanie materiału w piecu, wówczas zdolność produkcyjna będzie niższa.

Przy podwyższeniu temperatury w piecu i przy obniżeniu zdolności produkcyjnej pieca daje się zauważyć wyraźne zmniejszenie zawartości materiałów lotnych w półkoksie.

Piec Kammersa pracuje wg zasad wyżej opisanych, różni się natomiast nieco konstrukcją. Komora ma formę cylindryczną o średnicy 2,6 m i 3 m, wysokość około 8 m. Kanał wprowadzający gaz ogrzewający, znajduje się na wysokości około 3 m od dołu. Na dobę piec ten przerabia około 31 ton torfu. Wydajność półkoksu około 32,2% wagi torfu.

Piec Instorfa różni się od poprzednich sposobem ogrzewania. Wymiary komory 1,2 m x 1,2 m, wysokość 6,5 m. Jest to prosta konstrukcja, lecz nie daje możliwości wykorzystania półkokсового gazu dla ogrzewania pieca.

Przy wilgotności torfu 40% produkcja półkoksu na dobę wynosi 0,85 ton, zaś przy mniejszej wilgotności wydajność wzrasta.

Ujemną cechą pieców Pintscha i Kammersa jest to, że w nich procesy suszenia i półkoksovania przebiegają jednocześnie i zamknięte są w jednym cyklu. Celem uniknięcia tego zjawiska, dla osiągnięcia wstępnego podsuszania materiału, wydzielona jest w piecu specjalna strefa. Dzięki temu piec posiada trzy strefy: strefę suszenia, półkoksovania i chłodzenia koksu.

Tego typu piece są konstrukcji Szejnerta oraz Klimowa.

Piece z zewnętrznym ogrzewaniem.

Piec Cyglera składa się z 2 retort, obmurowanych razem. Wysokość retorty 8 m, długość 3 m, szerokość 0,8 m. Retorty otoczone są kanałami ogrzewającymi, znajdującymi się w obramowaniu retorty. Na zewnętrznych ścianach pieca znajduje się 8 poziomych kanałów. Gazy ogrzewające przy ruchu z dołu w górę przechodzą przez wszystkie kanały.

Piec przerabia na dobę 20 ton półkoksu o wilgotności 25%.

Piec Wielandta jest ulepszonym wydaniem poprzedniego. Zdolność przerobu na dobę wynosi 10 ton torfu o 30% wilgotności.

Piece komorowe.

W celu otrzymania z torfu koksu o małej zawartości substancji lotnych (co jest potrzebne dla metalurgii), przeprowadzono doświadczenia koksovania torfu w wysokich temperaturach w piecach stosowanych dla koksovania węgla kamiennego. Doświadczenia przeprowadzono w komorze o szerokości 0,4 m, wysokości 4,58 m, długości (skróconej) 0,73 m. Pojemność torfu jest 400 kg. Torf załadowano do bardzo ogrzanego pieca, co spowodowało szybkie schnięcie i pękanie kawałków dających w rezultacie koks w niewielkich lecz trwałych kawałkach. Smoły otrzymano od 1,55% do 5,6% w stosunku do ciężaru bezwodnego torfu.

Piece komorowe działające okresowo nie nadają się właściwie do koksovania torfu z następujących powodów:

1. Załadunek świeżego torfu w nagrzewanej komorze i szybki wzrost temperatury powoduje pękanie brykiet i otrzymywanie koksu w małych kawałkach.

2. Silne osiadanie torfu w komorze w czasie trwania procesu koksovania nie daje możliwości należytego wykorzystania jej objętości, tj. rozkład węglowodorów ciężkich na lekkie, znacznie obniża wydajność smoły, lecz zwiększa wydajność gazu oraz podwyższa jego cieplne właściwości. W wypadkach, gdy jednym z zadań koksovania jest otrzymanie wysoko kalorycznego gazu, krakowanie przebiegające w komorze podczas koksovania okazuje się niedostatecznym, gdyż w tych warunkach znaczna część smoły jeszcze pozostaje. W tym celu konstruowane są specjalne komory.

CZĘŚĆ DRUGA

GAZYFIKACJA TORFU

Teoretyczne podstawy gazyfikacji.

Gazyfikacją nazywamy przekształcenie organicznej części twardego paliwa w gaz palny za pomocą wzajemnego współdziałania, przy wysokiej temperaturze z powietrzem i parą wodną, technicznym tlenem lub z ich mieszkanką.

Przy gazyfikacji torfu otrzymywane są również i produkty półkoksowania, które albo wydzielają się razem z gazem, albo rozkładają się w czasie procesu gazyfikacji.

Popiół — mineralna część paliwa nie jest wykorzystywany i nazywa się szlaką.

Skład gazu, otrzymywanego przy gazyfikacji bywa różnorodny w zależności od gazyfikującego elementu, charakteru gazyfikowanego opału, metod i warunków gazyfikacji.

Otrzymany gaz ma największe zastosowanie jako specjalny opał zastępujący ropę naftową.

Dodatnią cechą takiego gazu jest łatwość regulowania temperatury palenia (przez podgrzewanie powietrza i gazu), co może mieć duże zastosowanie w technice np. przy produkcji szkła, w martenowskich piecach i innych, wymagających bardzo wysokiej temperatury, której nie można uzyskać przy spalaniu trwałych paliw w tych warunkach. Gaz wodny ma szerokie zastosowanie dla produkcji wodoru i syntezy sztucznego płynnego paliwa. Może również być zastosowany jako dodatek do gazu świetlnego. W pionowym gazogeneratorze znajduje się w czasie gazyfikacji kilka następujących stref: strefa suszenia, koksowania, reakcji chemicznej spalania i szlaki. Powyższy schemat ma nazwę prostego procesu gazyfikacji. Przy gazyfikacji torfu według tego schematu w gazie wychodzącym w gazogeneratorze znajduje się smoła. W niektórych wypadkach obecność smoły w gazie nie jest pożądana. Dla otrzymania gazu, wolnego od smoły, stosuje się inny sposób gazyfikacji tzw. odwracalny. W procesie prostym gazyfikacji - powietrze wprowadza się pod strefę dolną szlaki, a gaz wychodzi górą (nad strefę suszenia). W procesie gazyfikacji odwracalnym — powietrze wprowadza się nad strefę szlaki, zapełnioną koksem, a gaz odprowadza się spod strefy szlaki. W tym wypadku strefy są inaczej ułożone niż w wyżej opisanym, co powo-

duje oddzielanie gazu wodnego od smoły i jednocześnie zwiększenie produkcji gazu.

Gaz otrzymywany przy zastosowaniu w okresie spalania tylko powietrza zawiera zbędne ilości azotu, powodującego obniżenie cieplnej wydajności gazu. Zastosowanie połączenia powietrza z parą wodną poprawia nieco sytuację, obniżając zawartość azotu w gazie i zwiększając w ten sposób wydajność ciepła.

Opisu reakcji chemicznych przebiegających w procesie gazyfikacji nie przytaczamy.

Proces gazyfikacji torfu.

Na proces gazyfikacji torfu, poza czynnikami związanymi z przebiegiem gazyfikacji, mają również wpływ takie czynniki jak wilgotność i wymiary kawałków torfu.

Na skutek zachodzących procesów chemicznych przy produkcji gazu botaniczny charakter torfu nie ma bezpośredniego wpływu na składniki gazu, ale może mieć wpływ pośredni.

Skłonność do łatwego kruszenia się na drobne kawałki wpływa ujemnie na bieg gazyfikacji powodując pogorszenie jakości gazu.

Botaniczny skład torfu wpływa bezpośrednio tylko na produkty uboczne tj. smołę i wodę po-gazową.

Na otrzymanie smoły, tak jak i przy półkoksowaniu, duży wpływ ma wymiar kawałków gazyfikowanego torfu. Ilość produkowanej smoły maleje w miarę zwiększania się kawałków torfu. Gdy do produkcji używa się torfu przemrożonego, ilość produkowanej smoły spada i jest zanieczyszczona pyłem (do 9%).

Wilgotność torfu odgrywa dużą rolę przy gazyfikacji. Dlatego obecnie dąży się do konstrukcji wysokich gazogeneratorów, ażeby zwiększyć w ten sposób strefę suszenia torfu.

Konstrukcja gazogeneratora i jego eksploatacja.

Obecność drobnych kawałków miazgi torfowego bardzo utrudnia normalny proces gazyfikacji. Gazyfikacja paliwa składającego się np. z samego frezowanego torfu i znajdującego się w jednej nieruchomej warstwie jest niemożliwa. Dlatego też w tym celu są konstruowane specjalne typy gazogeneratorów.

S u m m a r y :

A description of semi-coking of peat is given. The characteristics of the semi-coking tar and the ways of obtaining it from various types of furnaces are discussed.

A theoretical basis of gasification is also dealt with.

K l e j e i k l e j e n i e

Inż. Ignacy Bursztyn

W S T Ę P

Kleje i sztuka klejenia są znane od wieków. Do klejenia cegieł używano w dawnych czasach smołę i bituminy, które upłynniają się przy wyższej temperaturze. W tym zastosowaniu smoła zastępowała cement, używany obecnie w budownictwie. Klej zwierzęcy (z kości lub ze skóry) znany był już w starożytnym Egipcie. Obecnie, podobnie jak w każdej gałęzi produkcji, maszyny wypierają rękodzieło i sztuka klejenia, która kilkadziesiąt lat temu znana była tylko wjałemniczoną, stała się w 20-tym wieku nauką stosowaną. Technologia sklejek, czy produkcja torebek papierowych na szybkich maszynach torebkarskich, w niczym nie przypomina sztuki klejenia, dziedziczonej z pokolenia na pokolenie przez stolarzy czy szewców.

Już w ostatniej wojnie przy budowie samolotów i łodzi motorowych stosowano kleje syntetyczne. Kleje syntetyczne, odporne na działanie wody, umożliwiły tę produkcję. Maszyny produkowały kleje i maszyny kleiły drzewo za pomocą klejów syntetycznych. Dziewięć dziesiątych wszystkich mas plastycznych spełnia zadania kleju. Czy to jako klej dla sklejek z drzewa, czy też jako klej wiążący trociny lub bawełnę, masy plastyczne są w istocie swej klejami. Zmiany, jakie zaszły w ostatnim dziesięcioleciu w dziedzinie klejów, są tak wielkie, że pod względem doniosłości ustępują tylko energii atomowej.

Przed wojną Polska produkowała kleje bądź to z krwi zwierzęcej, bądź też z kości i skóry. Wojna zniszczyła większość warsztatów produkujących kleje. Wyniszczenie bydła sprawiło, że przemysł klejów pochodzenia zwierzęcego zrobił stosunkowo mniejsze postępy niż reszta przemysłu. Pomimo tych powojennych trudności, zmiana Polski z kraju rolniczego na kraj przemysłowy powoduje zwiększenie zapotrzebowania na kleje.

Ani produkcja, ani zastosowanie klejów w przemyśle w Polsce przedwojennej, nie stały na wysokim poziomie. Kleje eksportowane z Polski często musiały być uszlachetnione zagranicą.

Brak literatury naukowej i technicznej z tego zakresu w języku polskim, jak również odpowiedzialnych fachowców, hamował rozwój przemysłu klejowego i mas plastycznych. Praca niniejsza nie ma na celu wypełnienia olbrzymiej luki

w dziedzinie technologii dużych cząsteczek, lecz zainteresowanie specjalistów z tej dziedziny. Jeżeli praca ta przyczyni się choćby tylko do dyskusji na temat klejów, cel jej będzie spełniony.

KLEJE NATURALNE

Bitumina z Trinidadu, czy zawiesina mąki w wodzie są przykładami klejów najbardziej elementarnych. Kleje zwierzęce wymagają dokładnej przeróbki. Do grupy tej należy zaliczyć dekstrynę, która jest krochmalem o mniejszej cząsteczce niż krochmal, żelatynę, która jest rafinowanym klejem pochodzenia zwierzęcego, kazeinę, mąkę, soję itp.

Wszystkie wyżej wyliczone kleje, z wyjątkiem smoły, charakteryzują się stosunkowo łatwą rozpuszczalnością w wodzie. Wodę, jako najtańszy rozpuszczalnik, stosuje się do większości naturalnych klejów.

Używanie wspomnianych klejów polega na tym, że woda, w której dany klej został rozpuszczony, wsiąka w drzewo czy papier, albo też wyparowuje, zostawiając powłokę kleju między sklejonymi ciałami. Przyleganie kleju do danego materiału uwarunkowane jest tzw. specyficzną adhezją. Dawniej przypuszczano, że adhezja polega na mechanicznym przenikaniu kleju do nierównej powierzchni drzewa czy papieru. Od kilkunastu lat jednak uważa się, że najbardziej istotnym elementem adhezji jest tzw. adhezja specyficzna tj. zdolność kleju do łączenia pewnych ciał, w zależności od budowy materii na stykających się powierzchniach.

Klej może mieć większą siłę adhezyjną do jednego ciała, a mniejszą do innego. Profesorowie Mc. Bain i Hopkins dowiedli, że szelak wiąże trzy razy lepiej nikiel niż cynę, a sześć razy lepiej żelazo niż ołów. Możemy powiedzieć więc, że adhezja szelaku do niklu jest o wiele lepsza, niż adhezja szelaku do ołowiu. Kleje naturalne rozpuszczające się w wodzie, wykazują najlepszą specyficzną adhezję do przedmiotów, łatwo nasiąkających wodą. Krochmal jest doskonałym klejem dla papieru, żelatyna zaś jednym z najlepszych dla drzewa.

Kleje o polarnych właściwościach mają niesymetryczne cząsteczki i łączą przede wszystkim ciała, których powierzchnia stykająca się z klejem,

ma również niesymetryczne cząsteczki, czyli większą energię powierzchni.

Mechanizm klejenia polega na ulatnianiu się wody i pozostawianiu powłoki kleju.

Prawie wszystkie kleje naturalne mają reakcję odwracalną, tzn. po sklejeniu można rozłączyć sklezione przedmioty za pomocą wody albo za pomocą podgrzewania. Tak np. drzewo sklezione żelatyną rozpadnie się, jeżeli będzie zanurzone w wodzie przez dłuższy czas. Papier skleiony bituminią rozpada się przy ogrzewaniu z powodu jej upłynniania. Mamy jednak niektóre naturalne kleje jak np. mąkę, soję, albo albuminę z krwi, które wykazują pewną wytrzymałość w wodzie tj., nie ulegają pęcznieniu. Rzecz sklejoną klejem albuminowym i zanurzoną w wodzie przez czas dłuższy (24 — 48 godzin) rozpadnie



Ryc. A.

się. Pęcznienie drzewa będzie wywierać tak silne „odśrodkowe” działanie, na skutek którego, traci swoją odporność.

Klejów naturalnych używa się przede wszystkim w przemyśle drzewnym przy wyrobie mebli. Zdarza się jednak, że zmieniająca się często wilgoć (choćby w pomieszczeniach) powoduje, że ruch drzewa, które rozszerza się w wilgoci i kurczy się w stanie suchym, niszczy kleje.

Jak już wyżej podkreślono, większość naturalnych klejów używa się w stanie rozpuszczonym w wodzie. Ogólnie wiadomy jest fakt, że zarówno drzewo jak i papier zanurzone w wodzie, rozszerzają się pod jej działaniem. Z tych więc przyczyn, kleje mające być użyte do papieru lub drzewa, powinny zawierać jak najwięcej ciał stałych, a jak najmniej wody. W przemyśle drzewnym kleje z żelatyny stosuje się na gorąco. Wyższa temperatura obniża lepkość kleju. Klej zawierający 40 części stałych i 60 części wody

sorbowana przez papier. Kleje takie mogą być stosowane w przemyśle obróbki papieru, ponieważ papier nie pęcznieje w zetknięciu z gorącą smołą.

Z nieorganicznych klejów używa się w przemyśle papierniczym szkło wodne, zwykle zawierające tylko 30% wody.

Sprawa koncentracji ciał stałych w kleju decyduje o jego zastosowaniu w przemyśle papierniczym, gdzie nie można używać klejów, rozpuszczalnych w wodzie na gorąco. O zastosowaniu klejów decyduje ich moc. Celem zbadania mocy kleju w stosunku do zlepionych ciał, poddaje się ciała zlepione próbie rozerwania. Rycina A pokazuje jak należy klepać dwa kawałki drzewa, lub papieru i poddawać je próbie rozerwania.

W przemyśle drzewnym do rozrywania używana jest maszyna Amslera. W przemyśle papierniczym używa się dla prób rozrywania aparatu Schoppera lub Goobranda.

Jedną z najważniejszych właściwości klejów jest wypełnianie szpar. Przy lepieniu drzewa lub papieru używa się nacisku z dwóch następujących powodów:

1. Im cieńsza jest powłoka kleju, tym mocniejsze jest sklejenie. Fakt ten został teoretycznie zbadany już w 19-tym wieku. J. Stefan (4) i Osborne Reynold (5) dowiedli, że im cieńsza jest warstewka kleju, tym lepsza jest adhezja ciał zlepionych.

2. Większość klejów kurczy się w procesie suszenia czy twardnienia i wskutek tego nie wypełnia szpar. Innymi słowy, im grubsza warstewka kleju, tym słabsza jest adhezja.

Poniższa rycina uczy jak należy przygotować sklezione drzewo, ażeby wypróbować własność wypełniania szpar (Gap Filling).



Ryc. B.

nadaje się do użytku. W przemyśle papierniczym tak wielka ilość wody w klejach, byłaby szkodliwa dla papieru, wobec czego do klejenia papieru używa się dekstryny. Kleje takie składają się z 70% dekstryny i 30% wody, ilość wody częściowo wyparowuje, w części zaś jest ab-

Próba rozerwania jest sprawdzianem mocy kleju oraz samego papieru względnie drzewa. W większości wypadków w maszynie Amslera rozrywa się raczej drzewo niż klej.

W praktyce wymaga się, aby klej był mocniejszy od materiałów do sklejanego.

Stosownie do mocy klejenia, w stanie suchym w przemyśle papierniczym używane są następujące kleje, według kolejności wyliczania:

1) bitumina, 2) skrobia, 3) dekstryna, 4) szkło wodne, 5) kazeina, 6) mąka, 7) soja, 8) żelatyna.

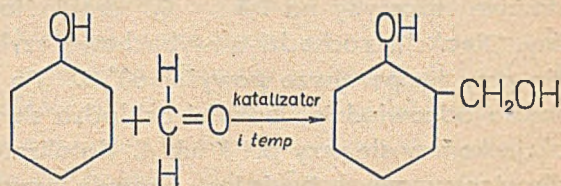
W przemyśle drzewnym:

1) mąka sojowa, 2) kazeina, 3) albumina krwi, 4) żelatyna. Każdy z tych klejów powinien być mocniejszy niż papier (kleje roślinne), względnie drzewo (kleje pochodzenia zwierzęcego).

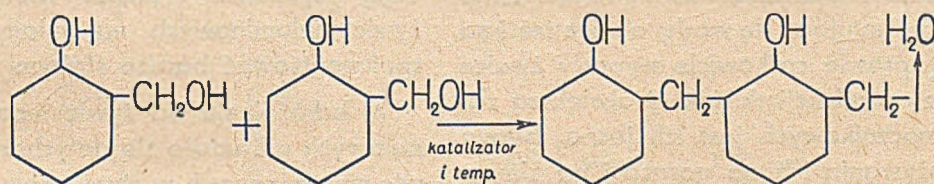
Kleje te są stosowane tam, gdzie odporność na działanie wody, względnie odporność na działanie insektów nie odgrywa poważniejszej roli.

Zupełnie inaczej przedstawiają się sprawy, jeżeli chodzi o kleje, które powinny być odporne na działanie insektów, a przede wszystkim na działanie wody. Od kilkunastu lat znana jest technika formalinowania klejów pochodzenia zwierzęcego. Oddawna już zauważono w pro-

1) Już w 19-tym wieku wiedziano, że fenol z formaliną tworzy żywice. W roku 1910 wyprodukowano żywice fenolowe na skalę handlową. Jako klejów zaczęto używać żywic fenolowych dopiero w roku 1935. Przy produkcji żywic fenolowych zachodzi reakcja łączenia się formaliny z fenolem, w wyższej temperaturze i przy udziale katalizatora.



Przy dalszym udziale ciepła i katalizatora jednonańcuchowy dwuwymiarowy resol zamienia się w trójwymiarową fazę bakelitu „C”.



sektorach, że formalina może zatrzymać proces rozkładania się protein. W przemyśle zaczęto używać procesu formalinowania proteinowych klejów w latach dwudziestych. Tak np. we wczesnej produkcji sklejek używano metody „osobnego stosowania” (separate application). Jeden fornier powleka się np. kazeiną, a drugi formaliną.

Po złożeniu fornierów tak, ażeby strona powleczona kazeiną trafiła na stronę powleczoną formaliną, sklejkę poddaje się działaniu prasy. Po ułożeniu się, względnie absorpcji wody, otrzymywano sklejki o wielce ulepszonej odporności na wodę. Ten sposób otrzymywania wodoodpornych sklejek „in statu nascendi” był prekursorem sklejek produkowanych za pomocą żywic syntetycznych.

Kleje syntetyczne

Podstawowe kleje syntetyczne powszechnie używane w przemyśle są następujące:

- 1) Żywice fenolowe
- 2) Żywice mocznikowe
- 3) Żywice melaminowe

W tej fazie bakelit jest nierozpuszczalny w wodzie nawet odporny na gotującą się wodę, względnie parę wodną. W odróżnieniu od klejów naturalnych jest klejem „nieodwracalnym”. Odporność żywic fenolowych na parę wodną jest ich najważniejszą cechą.

W praktyce produkuje się żywice fenolowe dla klejów w sposób następujący:

Fenol rozpuszcza się w alkalicznej formalinie i ogrzewa go do 60° C. Przy tej temperaturze reakcja staje się egzotermiczna i trzeba ją umiejętnie kontrolować, nie tylko przez usunięcie źródła ciepła, ale i często przez chłodzenie. Po kilku godzinach przy temperaturze 60° C żywica jest gotowa. Przez chłodzenie i neutralizowanie zatrzymuje się reakcję i po odwodnieniu do żądanej lepkości, żywica jest gotowa do użytku. Z reguły przy produkcji sklejek reakcja jest dokończona w gorącej prasie bez katalizatora. Przy montowaniu, kiedy nie można używać gorącej prasy, zachodzi konieczność używania katalizatorów. Niestety, polimeryzacja żywic fenolowych wymaga przy polimeryzacji na zimno niskiego bardzo pH. Tam, gdzie wchodzi w grę celuloza lub drzewo niechętnie używa się niskiego pH. Jest to jedna z poważnych trudności przy

używaniu żywic fenolowych do montażu (assembly work). Dalszą wadą żywic fenolowych jest ich ciemny kolor. Przy użyciu cienkich fornierów sklejkę się zabarwia, gdyż żywica przenika fornieru w gorącej prasie, gdzie lepkość żywic jest znacznie zmniejszona. Żywice rezorcynowe, które są bardziej reaktywne niż fenolowe, są używane przy montażu. Do rezorcyny należy ostrożnie dodawać formaliny w proporcji: jedną drobinę rezorcyny na 0,5 — 0,7 drobin formaliny. Reakcja zachodzi z wybuchową szybkością przy temperaturze powyżej 60° C. Po uzyskaniu odpowiedniej lepkości ochładza się i reakcja kończy się przy pH 9 lub 4. Katalizatorem dla rezorcynowych żywic jest z reguły formalina; polimeryzacja zachodzi przy normalnej temperaturze. Wysoka cena rezorcyny wciąż jeszcze hamuje rozwój tej bardzo pożytecznej żywicy.

2) W roku 1937 I. G. Farben po raz pierwszy wprowadziła na rynek światowy żywice mocznikowe, tzw. kaurit. Żywice mocznikowe, choć nie są odporne na gotującą się wodę, a więc też i na parę wodną, prawie całkowicie wyparły żywice fenolowe przy produkcji sklejek. Największą zaletą żywic mocznikowych jest ich jasna barwa i możliwość używania ich na gorąco i na zimno. Produkcja żywic mocznikowych jest prostsza niż produkcja żywic fenolowych. Mocznik rozpuszcza się w słabo alkalicznej formalinie. Po zniesieniu pH do 5—4 i po kilku godzinnym gotowaniu oddestylowuje się wodę aż do uzyskania odpowiedniej lepkości; jako katalizatora przy zastosowaniu gorącej prasy, używa się zwykle salmiaku w bardzo małych ilościach. Nadmiar formaliny wiąże się z amoniakiem z chlorku amonowego, wydzielając wolny kwas solny, który obniża pH działając jako katalizator; trwać to powinno kilka godzin, inaczej bowiem żywica stwardnieje i będzie nie do użytku.

Ażeby temu zapobiec używa się specjalnej metody tzw. „osobnego stosowania”. Na jedną powierzchnię drzewa działa się żywicą mocznikową a na drugą — kwasem. Przy złączeniu się żywicy i kwasu, żywica twardnieje bardzo szybko w gorącej prasie (23 minuty) a powolniej w zimnej (20 — 30 minut). Ponieważ w produkcji sklejek koszty kleju syntetycznego są wysokie, często używa się piany żywicy. Żywica pieni się i w ten sposób zmniejsza napięcie powierzchni.

Stosunek formaliny do mocznika jest 2 : 1. Można jednakże robić kleje w molarnym stosunku 1,8 : 5. Przy stosunku 2 : 1 — reakcja z salmiakiem przebiega względnie szybko. Elektrycz-

nością poruszane mieszadło podwaja objętość kleju. W ten sposób redukuje się zużycie mocznikowych żywic do połowy, co przyczynia się do ulepszenia sklejk, szczególnie przy używaniu maszyn nakładających „za grubo”. W roku 1942 wprowadzono na rynek żywice melaminowe. Własności żywic melaminowych łączą własności żywic fenolowych (odporność na gotującą się wodę) z własnościami żywic mocznikowych (łatwość w użyciu, jasny kolor etc.). Obecnie używa się żywic melaminowych tylko wtedy, kiedy nie można zastosować żywic fenolowych.

Ponieważ melamina produkowana jest z azotniaku, którego jest pod dostatkiem w Polsce, produkcja jej jest szczególnie interesująca. Żywice melaminowe otrzymuje się podobnie jak żywice mocznikowe, z tą tylko różnicą, że pH powinno przez cały czas trwania reakcji być większe od 7. Przy lekko kwaśnym pH, można produkować żywice melaminowe, kontrola wtedy musi być bardziej dokładna. Wskutek wielkiej wrażliwości żywic melaminowych na zmiany pH, można je spolimeryzować bardzo słabymi kwasami.

W odróżnieniu od żywic mocznikowych i fenolowych nie udało się dotychczas otrzymać żywic melaminowych w stanie płynnym. Po zakończeniu reakcji suszy się żywice melaminowe w próżni. W handlu żywice melaminowe są tylko w formie proszku, mniej lub więcej rozpuszczalnego w wodzie.

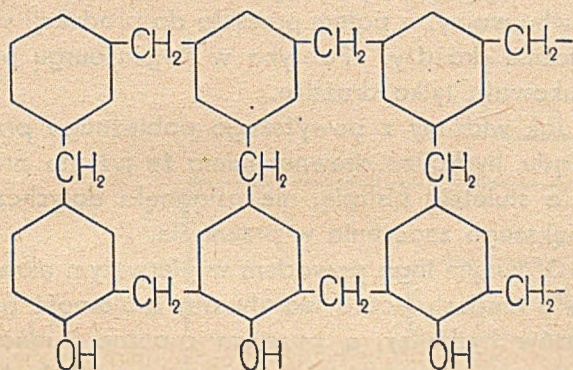
Melaminowe żywice nie rozpuszczające się w zimnej wodzie, rozpuszczają się na gorąco.

Bardzo ważnym dodatkiem do wszystkich wyżej wymienionych żywic są tzw. wypełniacze.

1) W gorącej prasie żywica, która miała dużą lepkość pod wpływem wysokiej temperatury upływnia się i z reguły przenika cieńsze, a czasem i grubsze fornieru. 10% dodanego krochmalu pęcznieje pod wpływem temperatury i jest do pewnego stopnia barierą niepozwalającą na przenikanie żywicy do fornieru. Przenikanie żywicy wpływa na gorszy wygląd sklejk i sprawia, że między fornierami nie zostaje nic kleju. Zjawisko to Anglicy nazywają „starved joint” i w tych warunkach klejenie jest niemożliwe, ponieważ w linii sklejenia nie ma kleju. Czasem dodaje się ze względów ekonomicznych, więcej niż 10% mąki. Jeżeli idzie o żywice melaminowe, to dodatki aż do 20% nie wpływają na obniżenie odporności na wrzącą wodę. Odporność na zimną wodę jest w wypadku żywic melaminowych utrzymana nawet przy dodatku 50% wypełnia-

czy. Żywice mocznikowe, natomiast, tracą na wodoodporności, jeżeli ilość dodanych wypełniaczy wynosi więcej niż 20%.

Stan wilgoci drzewa jest bardzo ważny przy produkcji klejek. Forniery dla klejek wysusza się do 10 — 15% wilgoci. Przy większej wilgoci produkcja klejek staje się trudna, między innymi dlatego, że kleje są rozgadane i wsiąkanie wody z kleju do drzewa jest utrudnione. Wszystkie termoreaktywne kleje syntetyczne polimeryzują na zasadzie kondensacji. Szybkość kondensacji jest jak wiadomo funkcją szybkości usuwania wody z kondensacji. Mając do czynienia z wilgotnym drzewem, proces usuwania wody z reakcji jest utrudniony i reakcja nie przebiega normalnie. Drzewo, które jest za suche, jest też trudne do klejenia. Naogół absorbuje za szybko klej i powoduje tzw. „starved joint”.



Syntetyczne kleje używane są nie tylko w przemyśle drzewnym. W ostatnich latach ukazał się na rynkach światowych tak zwany wodoodporny papier. Przy fabrykacji worów cementowych z takiego papieru istotnym jest, ażeby szew z wodoodpornego papieru był także wodoodporny.

Jak już uprzednio stwierdziliśmy papier jest klejony roślinnymi klejami, które nie są odporne na działanie wody. Okazało się w praktyce, że dodanie małych ilości żywicy syntetycznej, przeważnie żywicy mocznikowej z katalizatorem do klejów roślinnych usprawnia wodoodporność.

W praktyce dodaje się do roślinnego kleju 10 — 25% żywicy. Poza wodoodpornością ważną jest w klejach odporność na działanie bakterii. Kleje używane przed wojną, a szczególnie kleje zwierzęce, stanowiły pożywkę dla bakterii i insektów. Współczesne kleje syntetyczne, choć zawierają aminy (mocznik, melamina), nie są pożywką dla bakterii i insektów.

Produkty otrzymane z kombinacji produktów celulozy z syntetycznymi żywicami są całkiem nowymi tworzywami. Dalsze badania nad ulepszonymi metodami produkcji i zastosowania klejów syntetycznych doprowadzą do wielkiej specjalizacji tematu i do ulepszenia narzędzi walki z przyrodą.

L I T E R A T U R A

- 1) Kleje roślinne etc. I. Bursztyn
Przegląd Papierniczy styczeń 1948 r.
- 2) Kleje syntetyczne I. Bursztyn
Przemysł Chemiczny styczeń 1948 r.
- 3) Inż. Frankiewicz — Przegląd papierniczy 1947 r.
- 4) Phil. Trans. 1886, 177/str. 177-234
- 5) British Standarts 1203 G 1204-1945
- 6) I. Bursztyn Przem. Pap. Przem. Chem.

S u m m a r y :

A survey of natural and synthetic glues is given. The conditions of successful gluing of timber, paper and other material are discussed.

Hydroliza masy drzewnej

Inż. Józef Korngut

Jednym z najważniejszych zagadnień przemysłu drzewnego oraz leśnictwa jest z jednej strony — racjonalne zużytkowanie wszystkich odpadków tego przemysłu (jak trocin, wiórków itp.) z drugiej zaś strony — jak najdalej idące wykorzystanie drzewa, które nie nadaje się ani na budulec, ani na surowiec dla przemysłu drzewnego.

Jak wykazała praktyka przemysłu zagranicznego — największą ilość cennych produktów można otrzymać za pomocą przeróbki masy

drzewnej drogą hydrolizy (scukrzania). Aczkolwiek, proces ten był odkryty już przeszło 100 lat temu, to jednak z powodu różnych trudności technicznych dopiero w ostatnich latach zaczęto go stosować na skalę przemysłową.

Proces hydrolizy celulozy został wynaleziony przez Braconnot w r. 1819. Wynalazca scukrzył celulozę stężonym kwasem siarkowym. Pierwsze próby fabrycznej przeróbki drzewa na cukry i alkohol robione były w Paryżu w r. 1854 przez prof. Pelouse, ale próby te, jak też i wiele na-

stępnym, zakończyły się niepowodzeniem ze względu na wielkie trudności związane z aparaturą.

Znane są dwie metody hydrolizy, a mianowicie:

1. Działanie kwasami stężonymi,
2. " " " rozcieńczonymi

Używane są kwasy: siarkowy, solny, fluorowodorowy.

Z początkiem XX wieku została wybudowana w Ameryce, w Georgtown fabryka, która miała pracować w/g metody siarczynowej Classena. Jednak, ze względu na wielkie trudności technologiczne i z zakresu aparatury, fabryka ta przeszła na sposób Simonsena, zmodyfikowany przez inżynierów amerykańskich, używając rozcieńzonego kwasu siarkowego. Fabryka istniała do 1918 r. po czym została zamknięta, ponieważ nie mogła wytrzymać ekonomicznej konkurencji alkoholu produkowanego z kartofli. W fabryce tej z 1 tony suchego drewna otrzymywano 70 — 90 litrów alkoholu. W czasie pierwszej wojny światowej pracowało w Niemczech kilka fabryk według tego samego systemu, zostały jednak zlikwidowane wskutek swej nierentowności.

Po pierwszej wojnie światowej prof. Lüers i jego współpracownicy przeprowadzili dokładne badania teorii procesów hydrolizy. Badania te ustaliły, że hydroliza zachodzi według dwóch procesów: 1) tworzenia się monosacharydów w wyniku rozpadu polisacharydów drewna oraz 2) rozkładu już utworzonego cukru monosacharydu na polimerykaramel itp.

Ze względu na odwracalność tych procesów, ilości ok. 21% monosacharydów, co oznacza, że równowaga wytwarza się w autoklawach przy stałych metodach hydrolizy w zamkniętych aparatach (autoklawach) nie można otrzymać lepszych wyników.

Znaczny postęp hydrolizy drewna datuje się dopiero od opublikowanych przez Schollera w 1926 r. patentów t.zw. perkolacyjnej metody hydrolizy. Istotą tego sposobu jest wyprowadzanie z autoklawu cukrów hydrolizujących w miarę ich tworzenia się. Sposób ten pozwala wydobyc z 100 części suchego drewna około 50% heksoz i pentoz, zwanych cukrami hydrolitycznymi.

Sposób Schollera był zrealizowany w Niemczech w 3 wielkich zakładach: w Dessau, Tornesch i Holzmünden.

Pewną modyfikację metody perkolacyjnej przedstawia sposób prof. Szarkowa, w/g którego

w Z.S.R.R. pracuje lub pracowało do czasu wojny około 10 fabryk.

Z innych, fabrycznie zrealizowanych sposobów hydrolizy drewna, trzeba wymienić metodę Bergiusa, który używał stężonego kwasu solnego o stężeniu wyższym aniżeli normalnie (ok. 41% HCl).

Według tej metody pracowały w Niemczech dwie fabryki: w Mannheim - Rheinau i w Regensburgu. Fabryki te miały wielkie trudności z aparaturą, która musiała wytrzymać działanie super - stężonego kwasu solnego; niektóre części aparatury w Mannheim - Rheinau były wykonane z platyny na co zużyto ok. 1 tony tego cennego metalu. Według patentu Bergiusa fabryka powinna była wyrabiać z jednej tonny suchego drewna około 200 kg. glukozy i 250 kg. spirytusu. Faktycznie wyrabiała glukozę (i to dość kiepskiej jakości) przez krótki okres czasu do wybuchu wojny, a potem przeszła do produkcji wyłącznie drożdży. Fabryka w Regensburgu produkowała tylko drożdże.

Jak widzimy z powyższego pobieżnego przeglądu, hydroliza drewna, mimo że już ma przeszło stuletnią historię, nie osiągnęła dotychczas większego znaczenia w przemyśle.

Głównym tego powodem w pierwszym okresie była niedostateczna teoretyczna znajomość procesów hydrolizy, a poza tym znaczne trudności związane z aparaturą, która powinna była być jednocześnie odporną na działanie kwasów i wytrzymać stosunkowo wysokie temperatury.

Obecnie, jednak po doświadczeniach fabrycznych Ameryki, Niemiec i Z.S.R.R. — państw, które miały już lub mają przemysł hydrolizy drewna — można przyjąć, że zasadnicze trudności technologiczne i aparaturowe zostały już opanowane i dalszy rozwój tego przemysłu jest tylko kwestią czynników techniczno-ekonomicznych.

Jeżeli rozpatrzmy wszystkie, stosowane dotąd metody przemysłowej hydrolizy, to przekonamy się, że sposoby przy których stosowane są kwasy stężone, są sposobami nieekonomicznymi i technicznie bardzo trudnymi. Odnosi się to w pierwszym rzędzie do metody Bergiusa, przy której używamy kwasu solnego, a także do włoskiej metody Giordano i Leone, według której była projektowana fabryka pracująca na stężonym kwasie siarkowym.

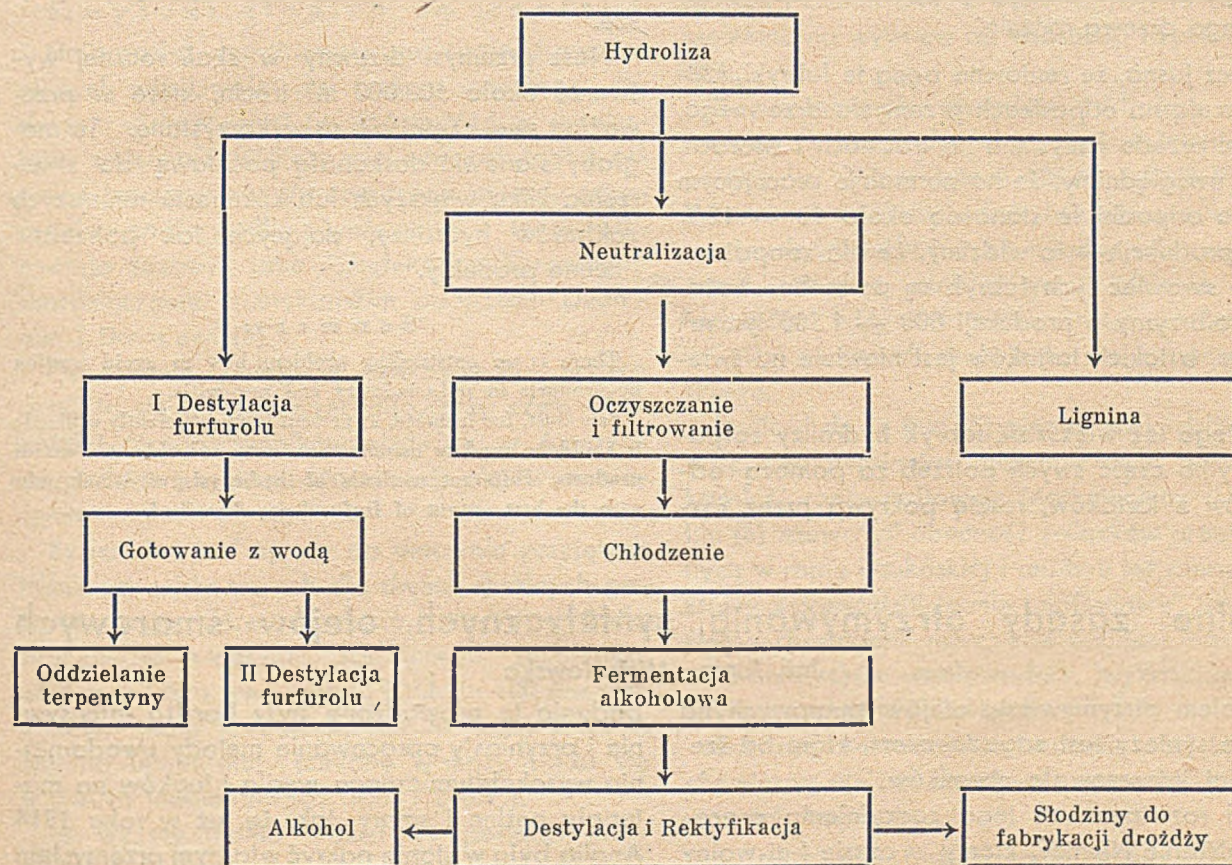
Najwygodniejsze i najdokładniej zbadane w praktyce są metody, działające rozcieńczonym kwasem siarkowym a mianowicie: rosyjska Szarkowa, niemiecka Schollera oraz amerykańska.

Amerykanie dopiero w 1944 r. rozpoczęli budowę wielkiego zakładu hydrolizy i dlatego brak jest danych o wynikach eksploatacji tej fabryki, lecz prowadzone w Ameryce w ciągu 20 lat badania laboratoryjne i półtechniczne pozwalają sądzić o dobrych wynikach tej metody.

Przy pracy wg. wyżej wymienionych metod z 1 tonny suchego drewna można otrzymać następujące ilości produktów:

Metoda Szarkowa	Metoda Schollera	
150 — 180 l	170 — 210 l	etanolu
100 — 120 kg.	100 — 140 kg.	drożdży
200 — 250 „	200 — 260 „	ligniny
6 — 8 „	— — — „	furfurułu
3 — 4 „	— — — „	terpentyny
1,5 — 2 „	— — — „	metanolu

Technologiczny schemat nowoczesnej fabryki hydrolizy wygląda w sposób następujący:



Trociny, wióry itp. drobne odpadki drewna podaje się transporterami do autoklawów o objętości od 18 do 50 m³, do których doprowadzany jest rozcieńczony kwas siarkowy i woda, a zatem ogrzewa się całą masę do temperatury ok. 180°. W miarę rozpadania się polisacharydów drewna, otrzymywany cukier hydrolityczny jest bez przerwy wprowadzany do specjalnych apa-

ratów-neutralizatorów, gdzie następuje neutralizacja kwasu siarkowego i innych kwasów organicznych. Neutralizować można węglanem wapnia względnie mlekiem wapiennym lub smołą.

Po zneutralizowaniu oczyszcza się otrzymany roztwór cukrów hydrolitycznych, filtruje i ochładza do temperatury + 30°C, przy której prowadzi się fermentację.

W zależności od tego, jaki produkt mamy otrzymać, prowadzi się fermentację przy pomocy różnych ras drożdży. Do fermentacji alkoholowej używa się rasy *Torula utilis*, do otrzymywania zaś drożdży — rasy *Manilia Murmanica*; przy pomocy innych ras można otrzymać glicerynę lub kwas cytrynowy, względnie aceton i butanol.

W praktyce najczęściej jest stosowana fermentacja alkoholowa, przy której tylko heksozy przechodzą w alkohol, a pentozy zostają nienaruszone w roztworze i później, po oddzieleniu

alkoholu drogą destylacji na wieżach destylacyjnych można je skierować do dodatkowej fermentacji przy pomocy rasy *Manilia Murmanica* na drożdże.

W naszych konkretnych warunkach żadnego z wyżej wymienionych sposobów w czystej formie zastosować nie możemy. Należałoby więc zastosować jakąś kombinację, wybierając taką,

któraby pozwoliła na otrzymywanie jak największej ilości potrzebnych nam produktów.

W chwili obecnej jednym z najważniejszych artykułów dla naszego przemysłu jest furfurool niezbędny do syntezy nylonu i do mas plastycznych, używany również jako rozpuszczalnik. Trzeba więc tak pokierować procesem hydrolizy, aby otrzymać jak największe ilości furfurołu.

Prócz tego dla naszego przemysłu skórzanego są potrzebne garbniki — należałoby więc w pierwszej fazie produkcji ekstrahować garbniki, a potem resztę masy drzewnej (z wielką ilością kory) poddawać hydrolizie, stwarza to jednak dodatkowe trudności.

Wielkość fabryki oczywiście odgrywa zasadniczą rolę w ekonomice całego procesu. Zagraniczne fabryki hydrolizy są przeważnie wielkimi zakładami przerabiającymi od 35 — 60 tys. ton suchego drewna rocznie, tj. od 85 — 150 tys. m³ świeżego drzewa rocznie.

Rzecz jasna, że rentowne będą te fabryki, które pracują na odpadkach przemysłu drzewnego, a więc przede wszystkim na trocinach i wiórach. Jeżeli uwzględnimy, że na normalnie pracującym tartaku odpadki te stanowią około 10 — 12% całej produkcji — to widzimy, że dla zaopatrzenia w surowiec tych fabryk są potrzebne tartaki — olbrzymie o produkcji 800 — 1.500 tys. m³ rocznie, a takich tartaków jest niewiele na świecie.

Dlatego też większość fabryk hydrolizy zaspakaja tylko część swych potrzeb za pomocą odpadków z tartaków, resztę pokrywa przez roz-

drabianie drzewa niebudulcowego za pomocą specjalnych maszyn.

Tendencja budowania małych fabryk hydrolizy, obok większych tartaków ma, oczywiście, swoje uzasadnienie. Tartaki takie pracowałyby wyłącznie na odpadkach przemysłu drzewnego o zdolności przełwórczej około 10.000 ton suchych trocin rocznie (przy rocznej produkcji tartaku około 250.000 m³), dając 1.700.000 — 2.000.000 litrów alkoholu.

Jednak z drugiej strony należy uwzględnić, że jak wskazuje praktyka zagranicznych fabryk hydrolizy, surowce wyjściowe (masa drzewna) i chemikalia (kwas siarkowy, wapno, superfosfat i siarczany amonu), niezbędne do hydrolizy, kosztują tylko od 20 do 25% wartości całej produkcji. Resztę stanowią wydatki na robociznę, parę, energię itp. Przemawia to raczej za budowę większego zakładu, gdyż wtedy koszty robocizny, paliwa itd. na jednostkę produkcji będą mniejsze.

Nasz przemysł drzewny w skali rocznej wytwarza około 500.000 m³ trocin, które w przeważnej swej części nie są wykorzystane. To mogłoby stanowić doskonałą podstawę do stworzenia kilku większych lub kilkunastu mniejszych zakładów hydrolizy, dających tak potrzebne i cenne produkty.

S u m m a r y :

There is an outstanding problem how to avoid wasting by-products in pulp industry and saw-mills.

Saw dust, for instance, at present is insufficiently utilized; it could be used to manufacture many valuable and useful products. Different methods of hydrolysis of wood pulp with the best output of furfural are described.

Ogólne zasady otrzymywania syntetycznych olejów smarowych

Inż. Janina Michałowska

Problem otrzymywania olejów smarowych na drodze syntezy jest zagadnieniem, które od szeregu lat interesowało chemików.

Nad rozwiązaniem tego zagadnienia pracowali głównie Niemcy, którzy w czasie I-ej wojny światowej stanęli w obliczu katastrofalnego braku paliw i smarów, ale jak wynika ze wzmianki w niemieckim czasopiśmie właściwymi pionierami w tej dziedzinie byli Anglicy (1).

Już w roku 1919 w Anglii zwrócono uwagę na konieczność przystąpienia do badań nad możliwościami przerobu surowców kopalnianych na materiały pędne i oleje smarowe. Dzięki finansowemu poparciu przemysłowych kół angielskich

badania te prowadzone były bardzo intensywnie i przyniosły opracowanie metody uwodorniania wysokobitumicznego węgla i łupków na materiały pędne i smary, tak, że już w roku 1914 Anglia była w stanie pokryć własnym przemysłem część swego zapotrzebowania na te artykuły.

Wybuch pierwszej wojny światowej stał się bodźcem zarówno dla Anglików do rozszerzenia zapoczątkowanej produkcji paliw syntetycznych, jak i dla Niemców, do rozpoczęcia energicznych poszukiwań nad opracowaniem metod przerobu węgla na paliwa i smary.

Jedną z pierwszych niemieckich prac w tej dziedzinie jest praca Franza Fischera i W. Gluuda,

opublikowana pod tytułem: „Schmierölgewinnung aus Steinkohle.“ (2).

Dalszymi czynnikami, które po zakończeniu wojny powodują podjęcie nowych prac nad syntezą olejów smarowych, są względy natury ekonomicznej (zmniejszanie się i wyczerpywanie zasobów ropy naftowej przy stale wzrastającym zapotrzebowaniu na jej produkty), oraz związane z rozwojem techniki zapotrzebowanie na wysokowartościowe oleje smarowe o pewnych specjalnych własnościach, spotykanych jedynie w niewielu olejach naturalnych.

Z punktu widzenia wymagań dzisiejszej techniki do takich pożądaných właściwości olejów zaliczyć należy:

- 1) wysoki indeks viskozowy
- 2) małą liczbę Conradsona
- 3) niską temperaturę stygności
- 4) odporność na utlenianie
- 5) wysoki stopień smarności.

Najbardziej charakterystyczną spośród wymienionych właściwości jest funkcja, nazwana „indeksem viskozowym“ (w skrócie V.I.), a wyrażająca zmienność viskozy oleju w zależności od zmian temperatury. Wprowadzenie metody oznaczania spólczynnika viskozowo - temperaturowego smarów, jako „indeksu viskozowego“ zawdzięczamy amerykańskiemu badaczom Dean'owi i Davis'owi (3).

Oznaczanie indeksów viskozowych szybko przyjęło się i rozpowszechniło, przy czym wielkości tych spólczynników posłużyły w Ameryce za podstawę systemu klasyfikacji olejów smarowych.

System ten jest oparty na umownie przyjętych indeksach viskozowych dla dwóch skrajnych gałunków ropy, które oznaczono, jako V.I. = 0 dla serii olejów o dużym spólczynniku zmienności viskozy wraz z temperaturą i V.I. = 100 dla serii olejów, mało zmieniających viskozę wraz ze zmianą temperatury (zmianę viskozy bada się w dwóch temperaturach: 100° i 210°F.).

Im wyższy indeks viskozowy posiada dany olej, tym lepsze są jego własności, wielkość tego spólczynnika charakteryzuje bowiem nie tylko zmienność viskozy oleju w badanych temperaturach, ale pozwala sądzić i o innych jego właściwościach w sposób następujący:

1. oleje o wysokich V.I. posiadają bardziej nasycony charakter chemiczny i są za tym bardziej odporne na rozmaite czynniki fizyczne i chemiczne, niż oleje o niskich V.I.

2. z dwóch olejów o tej samej viskozie w da-

nej temperaturze, a o różnych V.I., olej o wyższym V.I. posiada zazwyczaj niższy ciężar właściwy, oraz wyższe granice wrzenia, niż olej o niższym V.I.

Drugą z wymienionych właściwości, jakie powinny posiadać dobre smary jest mała liczba Conradsona. Za pomocą tej liczby wyraża się zawartość koksu, oznaczonego metodą Conradsona, czyli ilość zwęglonych części, pozostających po odparowaniu oleju i wyprażeniu pozostałości bez dostępu powietrza, w określonych warunkach badania.

Inne wymienione we wstępie właściwości olejów nie wymagają dodatkowego omówienia.

Podstawą do podjęcia prac nad syntezą wysokowartościowych olejów smarowych były prowadzone od całego szeregu lat badania nad ustaleniem budowy chemicznej węglowodorów, wchodzących w skład naturalnych olejów mineralnych i stwierdzeniem wpływu, jaki ta budowa molekularna wywiera na własności fizyczne smarów.

Zainteresowanie chemików składem olejów naftowych datuje się od początku istnienia tego przemysłu. Już w latach 1862 — 1880 Pelouze Warren i inni (4) stwierdzili, że oleje, pochodzące z różnych źródeł różnią się między sobą własnościami. Warren ustalił również istnienie dwóch rodzajów węglowodorów C_nH_{2n} i C_nH_{2n+2} w niżej wrzących frakcjach oleju pensylwańskiego.

Muller i de la Rue (5) pierwsi stwierdzili obecność węglowodorów aromatycznych w amerykańskiej ropie naftowej; Markownikow i Oglobin (6) zauważyli obecność związków aromatycznych w ropie kaukaskiej i oni byli też pierwszymi, którzy wprowadzili termin „naftenowy“ dla określenia charakteru ropy, zawierającej nasycone, niearomatyczne węglowodory, wykazujące odchylenia od wzoru C_nH_{2n+2} .

Bardziej nowoczesne badania nad budową chemiczną olejów smarowych prowadzone były różnymi drogami:

1. na drodze bezpośredniej, która polega na rozdzielaniu mieszaniny węglowodorów przez systematyczne frakcjonowanie za pomocą destylacji, krystalizacji, rozpuszczalności i adsorpcji.

2. na drodze pośredniej, opartej na porównywaniu własności fizycznych syntetycznie otrzymanych związków z własnościami olejów naturalnych.

3. na drodze analitycznej:

a) metodą Watermana (7), która pozwala określić procentową zawartość pierścieni aromatycznych, naftenowych i łańcuchów parafinowych. Analiza ta jest prowadzona bez jakiegokolwiek chemicznego, lub fizycznego rozdzielenia węglowodorów: na poszczególne grupy i polega na całkowitej hydrogenacji olejów. Ilość zużytego w czasie hydrogenacji wodoru jest miarą zawartości pierścieni aromatycznych w badanym oleju. Otrzymany przez hydrogenację olej, który składa się już tylko z węglowodorów nasyconych — poddany zostaje następnie analizie na drodze oznaczenia własności fizycznych.

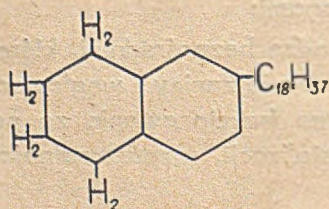
b) metodą, służącą do identyfikowania poszczególnych węglowodorów na podstawie porównania ich rozpuszczalności w nitrometanie (8).

Związki aromatyczne mieszają się, a niearomatyczne nie mieszają z równą ilością nitrometanu w pewnej temperaturze, zależnej od ciężaru cząsteczkowego i temperatury wrzenia badanych węglowodorów. Wykres sporządzony na tej zasadzie i obejmujący 42 różne węglowodory ułatwia szybkie przydzielenie badanego węglowodoru do jednej z wymienionych klas.

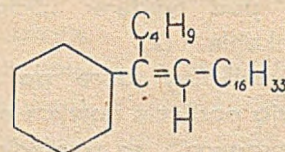
Duże zasługi na polu przytoczonych wyżej badań położyli Mikeska i współpracownicy (9); przeprowadzone przez nich doświadczenia pozwoliły wykazać wpływ budowy chemicznej na własności fizyczne węglowodorów w sposób następujący:

1. Wpływ budowy pierścienia na własności fizyczne węglowodorów:

a) dla węglowodorów o tym samym ciężarze cząsteczkowym związku, zawierające większą liczbę pierścieni, mają wyższą wiskozę od związków o mniejszej liczbie pierścieni np:



Wzór empiryczny $C_{28}H_{48}$
 Wiskoza SUV sek. 117,2/100°F
 Wiskoza SUV sek. 43,2/210°F
 Indeks wiskozowy V. I. = 150.

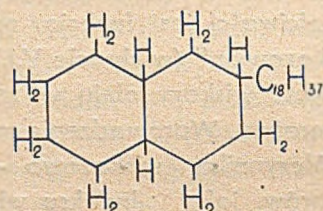


Wzór empiryczny $C_{28}H_{48}$
 Wiskoza SUV sek. 79/100°F
 Wiskoza SUV sek. 38,8/210°F
 Indeks wiskozowy V.I. = 150.

b) redukcja pierścieni aromatycznych do naftenowych wywołuje wzrost wiskozy, lecz nie ma widocznego wpływu na V.I. np:



Wzór empiryczny $C_{28}H_{44}$
 Wiskoza SUV sek. 113,5/100°F
 Wiskoza SUV sek. 42,5/210°F
 Indeks wiskozowy V.I. = 140.



Wzór empiryczny $C_{28}H_{54}$
 Wiskoza SUV sek. 148,0/100°F
 Wiskoza SUV sek. 46,3/210°F
 Indeks wiskozowy V.I. = 144.

2. Wpływ zmiany stosunku ilościowego łańcuchów bocznych do pierścieni aromatycznych, lub naftenowych.

a) ze wzrostem długości cząsteczek, wywołanym przedłużeniem długości łańcuchów bocznych, V.I. węglowodorów wzrasta.

b) wpływ łańcuchów bocznych na V.I. uzależniony jest od rodzaju pierścienia, do którego są przyłączone.

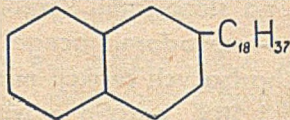


Wzór empiryczny $C_{30}H_{46}$
 Indeks wiskozowy V.I. = 131
 Wzór empiryczny $C_{34}H_{54}$
 Indeks wiskozowy V.I. = 141.

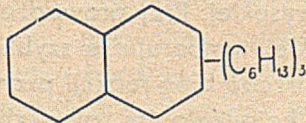
3. Wpływ długości łańcuchów bocznych:

a) długi parafinowy łańcuch boczny więcej wpływa na wzrost V.I., niż kilka krótkich łańcuchów o tej samej liczbie atomów węgla.

b) liczba bocznych łańcuchów ma wyraźny wpływ na wartość wiskozy; krótkie i liczne łańcuchy silniej podwyższają wiskozę, niż pojedynczy łańcuch o tej samej liczbie atomów węgla.



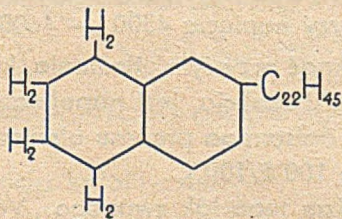
Wzór empiryczny $C_{28}H_{44}$
Wiskoza SUV sek. 113,5/100°F
Wiskoza SUV sek. 42,8/210°F
Indeks wiskozowy V.I. = 140.



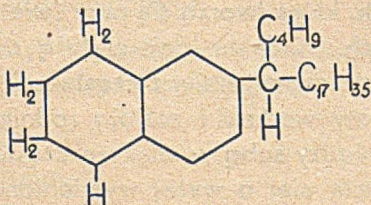
Wzór empiryczny $C_{28}H_{44}$
Wiskoza SUV sek. 155,3/100°F
Wiskoza SUV sek. 44,0/210°F
Indeks wiskozowy V.I. = 109.

4. Wpływ rozgałęzienia łańcuchów bocznych:

a) przy tej samej liczbie atomów węgla, proste łańcuchy mają większy wpływ na wzrost V.I., niż łańcuchy rozgałęzione.



Wzór empiryczny $C_{32}H_{56}$
Indeks wiskozowy V.I. = 145.



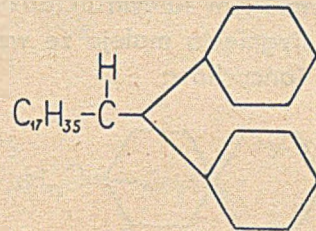
Wzór empiryczny $C_{32}H_{56}$
Indeks wiskozowy V.I. = 109.

b) nie można określić wpływu rozgałęzienia łańcuchów na wiskozę, w niektórych wypadkach ze wzrostem stopnia rozgałęzienia ulega ona podwyższeniu, w innych obniżeniu.

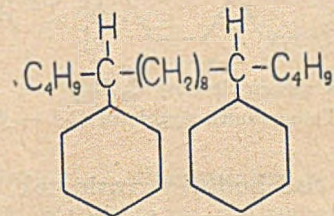
5. Wpływ położenia łańcucha bocznego w cząsteczce:

a) położenie łańcucha bocznego wywiera wpływ na ciężar właściwy, wiskozę i refrakcję związku.

b) V.I. zależy tylko w małym stopniu od miejsca podstawienia łańcuchów bocznych.



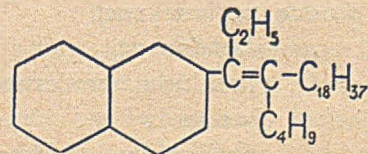
Wzór empiryczny $C_{30}H_{46}$
Wiskoza SUV sek. 132,5/100°F
Wiskoza SUV sek. 41,8/210°F
Indeks wiskozowy V.I. = 96.
Spółczynnik refrakcji 1,5138.



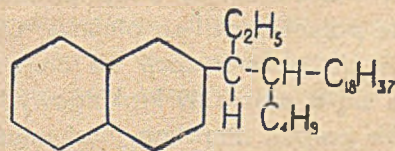
Wzór empiryczny $C_{30}H_{46}$
Wiskoza SUV sek. 160,0/100°F
Wiskoza SUV sek. 43,5/210°F
Indeks wiskozowy V.I. = 92.
Spółczynnik refrakcji 1,5110.

6. Wpływ podwójnych wiązań w łańcuchach bocznych:

Objawia się on wyraźnym zmniejszeniem wiskozy przy małych i nieregularnych zmianach V.I.



Wzór empiryczny $C_{30}H_{50}$
Wiskoza SUV sek. 271,0/100°F
Wiskoza SUV sek. 51,9/200 F
Indeks wiskozowy V.I. = 109.



Wzór empiryczny $C_{36}H_{60}$
Wiskoza SUV sek. 300/100°F
Wiskoza SUV sek. 53/210°F
Indeks wiskozowy V.I. = 102.

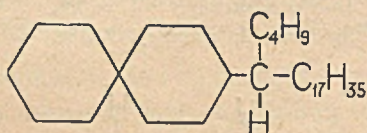
7. Wpływ budowy chemicznej na temperaturę stygnięcia:

a) przy długich łańcuchach prostych punkt stygnięcia jest wyższy, niż przy rozgałęzionych łańcuchach o tej samej liczbie atomów C.

b) dla węglowodorów o tym samym ciężarze cząsteczkowym i tym samym układzie pierścieni, temperatura stygnięcia maleje ze wzrostem liczby bocznych łańcuchów:



Wzór empiryczny $C_{34}H_{54}$
Temperatura stygnięcia 82 — 84,5°C



Wzór empiryczny $C_{34}H_{54}$
Temperatura stygnięcia 41,5 — 43°C

Badania nad budową cząsteczek węglowodorów, wchodzących w skład olejów smarowych oraz wyciągnięte z tych badań wnioski umożliwiły w znacznej mierze przystąpienie do przyrządzania syntetycznych smarów o wymaganych przez przemysł własnościach.

Zdobyte chemii ostatnich dziesiątków lat, pozwoliły poznać bliżej związki średnio i wielko-cząsteczkowe, oraz ich metody otrzymywania.

Smary syntetyczne możemy dzisiaj wytwarzać na drodze następujących procesów:

1. na drodze polimeryzacji
2. " " kondensacji
3. " " rozkładu termicznego węglowodorów
4. " " rozkładowej hydrogenacji
5. " " estryfikacji

I. Polimeryzacja

Głównym surowcem do otrzymywania smarów na drodze polimeryzacji są olefiny. Olefiny odpowiednie do polimeryzacji na oleje smarowe otrzymuje się z procesów krakingowych rozmaitych typów parafin. Parafina musi mieć budowę prostolańcuchową i musi być krakowana w stanie pary.

Odpowiednim materiałem do krakowania jest parafina, otrzymywana z procesu Fischera-Tropscha,

prowadzonego pod ciśnieniem atmosferycznym. Parafina z syntezy Fischera-Tropscha, zachodzącej przy 20 atmosferach stanowi natomiast nieodpowiedni surowiec, powodu rozgałęzionych łańcuchów.

Parafina z destylacji węgla brunatnego nadaje się do produkcji wymaganych typów olefin, wosk ziemny zaś, nie może być od razu kierowany do procesu, lecz dopiero po przekształceniu, które polega na stosowaniu kombinacji procesu „krakingowo - uwodorniającego”, dającego w wyniku zachodzących reakcji mieszaninę 50% oleju Diesle'a i 50% parafin o typie prostolańcuchowym.

Reakcja polimeryzacji węglowodorów olefinowych należy do typu reakcyj egzotermicznych i jako taka przebiega łatwiej w temperaturze niskiej niż wysokiej. Przy prowadzeniu jednak reakcji w niskiej temperaturze szybkość jej znacznie spada i trzeba bieg reakcji przyspieszyć przez stosowanie katalizatorów, albo ciśnienia.

W związku z tym reakcje polimeryzacji olefin podzielić można na dwa typy: 1. polimeryzację termiczną 2. polimeryzację katalityczną. Odrębnym typem reakcyj polimeryzacji jest polimeryzacja przy pomocy wyładowań elektrycznych. Strona technologiczna tego procesu polega na tym, że zrasza się olejem wirujące elektrody i poddaje się w temperaturze 60 — 80°C działaniu wyładowań o częstotliwości 1000 okresów na sekundę przy napięciu 4300 — 4600 volt.

Aby uniknąć przy tym utleniania, kocioł, w którym zachodzi reakcja, jest napełniany wodorem. W wyniku opisanego procesu otrzymuje się oleje o viskozie 100°E/100°C.

Mechanizm tego tak zwanego „Voltöl” procesu nie jest jeszcze dokładnie zbadany. Według Nernsta (10) zachodzić muszą zderzenia jonów (?) gazowych, które tworzą się przy świetlnych wyładowaniach. Gdy te jony z dużą siłą zderzają się z cząsteczkami oleju, z cząsteczek tych wypadają atomy wodoru i zostają rodniki, które łączą się między sobą w większe cząsteczki i dają w rezultacie olej o wyżej wymienionej viskozie.

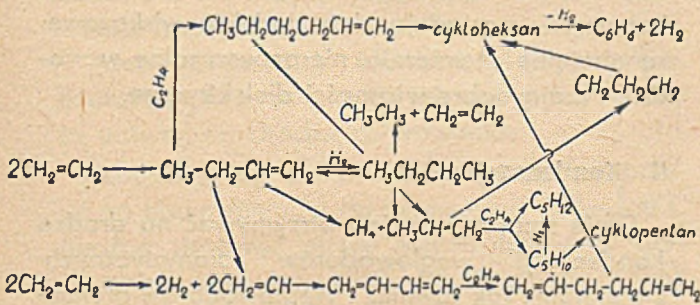
Wracając do podanych dwóch typów polimeryzacji, w pierwszym rzędzie omówiona zostanie polimeryzacja termiczna.

Węglowodory szeregu olefin odznaczają się łatwością wiązania w łańcuchu wielu cząsteczek w czasie polimeryzacji. Gdy reakcja ta prowadzona jest bez katalizatora wymaga zastosowania ciśnienia (70 atm.) i wysokiej temperatury (300 — 600°C). W wyniku polimeryzacji prowa-

dzanej w tych warunkach otrzymuje się mieszaninę płynnych węglowodorów, która według Ipatiewa (11) w niżej wrzących frakcjach zawiera parafiny i olefiny, podczas gdy w wyżej wrzących przeważają nafteny. Proces polimeryzacji termicznej można prowadzić i bez zastosowania zwiększonego ciśnienia, ale wtedy trzeba stosować o wiele wyższą temperaturę. W wyniku tak prowadzonej reakcji otrzymuje się głównie węglowodory aromatyczne.

Niestety nie ma jeszcze dotąd zadowalającego wyjaśnienia mechanizmu biegu reakcji polimeryzacji olefin, w zależności od wpływu ciśnienia i temperatury.

Trudności polegają na tym, że przy badaniu produktów polimeryzacji rzadko można ustalić z całą pewnością, czy nowoutworzone substancje są produktami pierwotnej polimeryzacji, czy też powstały, jako bardziej trwała postać wtórnej polimeryzacji. Niemniej jednak niektórzy autorzy próbowali przedstawić schematycznie przebieg takiej reakcji, czego przykładem jest podany przez Egloff'a i Wilsona (12) schemat polimeryzacji etylenu:



Polimeryzacja katalityczna:

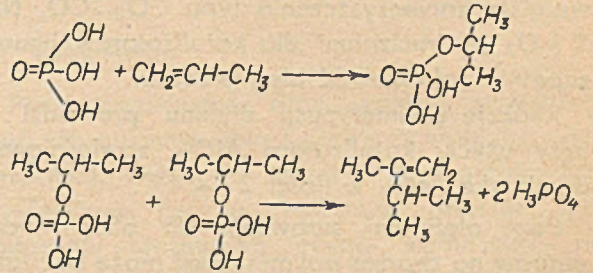
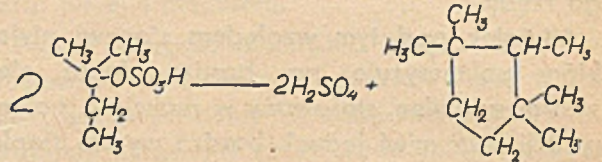
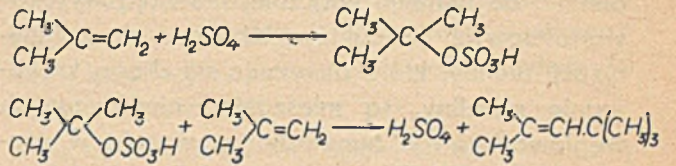
Gdy w procesie polimeryzacji olefin używa się katalizatory, zbędne jest wtedy stosowanie ciśnienia i wysokich temperatur.

Katalizatory, używane w omawianych reakcjach podzielić można na dwie kategorie:

- 1) kwasy;
- 2) chlorki metali.

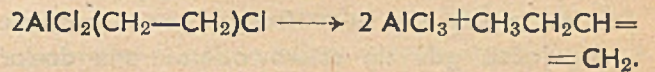
Z kwasów z dobrym wynikiem stosowany był kwas siarkowy, a ostatnio przyjął się także kwas fosforowy. Jak wynika z badań Ipatiewa (13) mechanizm reakcyj polimeryzacji, przebiegających w obecności H_2SO_4 , czy H_3PO_4 polega na tworzeniu się najpierw estrów tych kwasów, które reagują następnie z innymi cząstkami olefin, tworząc nowe cząsteczki olefin, względnie naftenów przy czym następuje regeneracja kwasów.

Schemat tych reakcyj, podany przez Ipatiewa (13) przedstawia się, jak następuje:



Z chlorków metali, stosowanych w charakterze katalizatorów w reakcjach polimeryzacji olefin, największe zastosowanie znalazł bezwodny AlCl_3 , poza tym BF_3 i ZnCl_2 .

Zdolność AlCl_3 do działania polimeryzującego została wyjaśniona tworzeniem się związków addycyjnych z olefinami, które przy rozpadzie kompleksu łatwo ze sobą „in statu nascendi” reagują:



(zaznaczyć należy, że dla przebiegu tej reakcji konieczna jest obecność małej ilości HCl , co można tłumaczyć w ten sposób, że najpierw ma miejsce przyłączenie się HCl do C_2H_4 , przy czym powstaje $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, który z dalszymi cząsteczkami C_2H_4 reaguje w myśl reakcji Friedla i Crafts'a).

Nowoutworzony przy rozpadzie kompleksu olefin reaguje dalej, tworząc coraz większe cząsteczki, aż do wytworzenia takiego węglowodoru, który nie ma już możliwości tworzenia z AlCl_3 żadnych związków kompleksowych.

Działanie BF_3 , jako katalizatora jest pod względem chemicznym bardzo podobne do działania AlCl_3 . Działanie ZnCl_2 natomiast jest o wiele słabsze, bo wymaga stosowania ciśnienia i wysokiej temperatury.

Przy otrzymywaniu syntetycznych smarów drogą polimeryzacji olefin zauważono, że lekkie olefiny, do pentenu włącznie, nie dają wysoko-wartościowych produktów. Używane do polimeryzacji olefiny, które otrzymuje się drogą krakowania parafiny, są mieszaniną nienasyconych węglowodorów o temperaturze wrzenia w granicach 40 — 300°C, a więc są olefinami wyższego rzędu.

Wyjątek pod tym względem stanowi etylen, który polimeryzuje na bardzo dobre oleje smarowe; etylen, stosowany w reakcjach polimeryzacji musi mieć jednak bardzo wysoki stopień czystości, wynoszący conajmniej 95%, gdyż wszelkie zanieczyszczenia typu CO₂, CO, NH₃, S i O₂ są truciznami dla katalizatorów i mogą zupełnie zahamować bieg procesu.

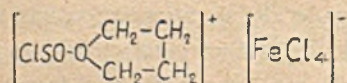
Reakcję polimeryzacji etylenu prowadzi się przy użyciu katalizatora AlCl₃, zawierającego domieszkę FeCl₃ w ilości 2 — 4%.

Poza olefinami, surowcem do otrzymywania smarów na drodze polimeryzacji może być także czterowodorofuran.

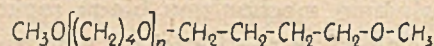
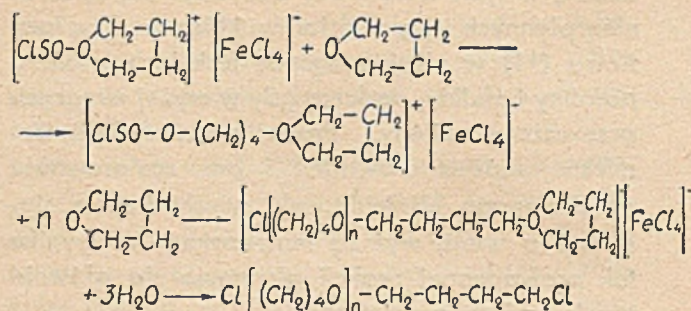
Czterowodorofuran można otrzymać z 1,4 butadiolu, który powstaje, jako produkt pośredni w procesie wyrobu butadienu z acetylenu. Zdolność czterowodorofuranu do polimeryzacji tłumaczy się tym, że w czasie reakcji otwiera się pierścień czterowodorofuranu, co powoduje powstanie łańcucha z tlenem w postaci wiązania eterowego. Zauważono, że czterowodorofuran polimeryzuje łatwo w obecności soli oksoniowych. Sól oksoniowa, która służy jako katalizator, tworzy się bezpośrednio w mieszaninie reagującej, gdy do czterowodorofuranu dodać FeCl₃ i SOCl₂.

Schemat polimeryzacji czterowodorofuranu w obecności FeCl₃ i SOCl₂ można przedstawić następująco:

1. reakcja czterowodorofuranu z FeCl₃ i SOCl₂ prowadzi do utworzenia soli oksoniowej o takiej budowie:



2. związek ten reaguje z czterowodorofuranem według następującego schematu:
3. Aby wyeliminować obecność chloru w cząsteczce, polimer poddajemy reakcji z metanolem, co prowadzi do otrzymania końcowego produktu o następującej budowie:



Polimery czterowodorofuranu mogą znaleźć zastosowanie, jako oleje maszynowe. Lepsze smary typu olejów transformatorowych otrzymuje się, stosując kopolimeryzację czterowodorofuranu z tlenkiem etylenu.

Najnowszym wynalazkiem w dziedzinie syntezy olejów smarowych na drodze polimeryzacji jest stosowany w Ameryce proces, polegający na polimeryzacji estrów kwasu krzemowego.

Otrzymane tą drogą oleje, zwane olejami silikonowymi, posiadają duże indeksy viskozowe, są obojętne chemicznie, nierozpuszczalne w wodzie i mają dobre własności dielektryczne.

II Kondensacja

Oleje smarowe można otrzymywać na drodze kondensacji węglowodorów aromatycznych z olefinami, jak również i węglowodorów aromatycznych z parafinami, przy czym najczęściej stosowanym katalizatorem jest bezwodny AlCl₃ poza tym BF₃, Al metaliczny i sproszkowany cynk.

Reakcja zachodząca między aromatycznymi węglowodorami i olefinami w obecności AlCl₃ od czasu jej wynalezienia (1879 r.) była przedmiotem licznych badań i jak się okazało zdradza ona daleko idące podobieństwo do reakcji alkilowania aromatycznych węglowodorów za pomocą chlorków alkilów wobec AlCl₃.

Kilkanaście lat temu reakcja ta dzięki badaniom Ipatiewa (14) uzyskała nowe znaczenie, jako przykład reakcji destruktywnej.

Podobnie i reakcja alkilowania aromatycznych węglowodorów za pomocą parafin w obecności AlCl₃, polegająca, jak stwierdzono, na rozpadzie węglowodorów parafinowych na cząsteczki parafinowe i olefinowe, które „in statu na-

scendi" alkilują aromatyczne węglowodory, została określona w świetle badań Ipatiewa, jako reakcja „destruktywnego alkilowania“.

Przedstawienie jasnego obrazu prawdziwego przebiegu wyżej omówionych reakcji sprawiałoby wiele trudności, gdyż okazało się że katalizatory typu $AlCl_3$, czy BF_3 w tych samych warunkach mogą wywoływać jednocześnie różne reakcje, a więc poza alkilowaniem zachodzić jeszcze może polimeryzacja i izomeryzacja.

Pogląd ten znajduje dalsze wyjaśnienie w tym, że, jak stwierdzono, sama parafina w obecności wymienionych katalizatorów już w pokojowej temperaturze doznaje skomplikowanych przemian, które zostały przez Ipatiewa określone, jako „autodestruktywne alkilowanie“.

III. Termiczny rozkład węglowodorów

Większość badań prowadzonych w kierunku otrzymania smarów drogą termicznego rozkładu węglowodorów, oparta jest na chlorowanej parafinie, jako produkcie wyjściowym.

Surowcem jest więc tutaj parafina, otrzymywana zarówno z ropy naftowej, jak i z syntezy Fischera-Tropscha.

Ażeby z parafiny otrzymać oleje smarowe, trzeba najpierw cząsteczki jej uaktywnić; można to uczynić na drodze chlorowania.

Termiczny rozkład chlorowanej parafiny polega na ogrzewaniu jej do temperatury 250—350°C (można stosować niższą temperaturę przy użyciu katalizatora typu $AlCl_3$, lub Al metalicznego). Ogrzewanie trwa kilka godzin a reakcja polega na tym, że wydziela się HCl , a powstałe nienasycone cząsteczki ulegają polimeryzacji, lub cyklizacji, dając jako produkt końcowy mieszaninę węglowodorów o wiskozie, odpowiadającej olejom smarowym.

IV. Rozkładowa hydrogenacja

Proces hydrogenacji, stosowany na skalę przemysłową do otrzymywania lekkich paliw typu benzyny, może również prowadzić do otrzymywania smarów i, jak już wspomniano we wstępie, był pierwszym historycznie procesem, jaki w technice znalazł zastosowanie przy produkcji smarów syntetycznych.

Oleje smarowe otrzymywać można drogą hydrogenacji zarówno z ropy naftowej, jak i innych produktów węglowych.

Zaletą procesu uwodorniania jest jego wielostronność.

Korzystając z tych samych urządzeń, można przerabiać węgiel brunatny, węgiel kamienny i ich smoly, tak samo, jak ropę naftową i oleje ciężkie, przy czym zmieniając ciśnienie, temperaturę i katalizatory można wpływać na własności końcowych produktów.

Do katalizatorów najczęściej stosowanych przy otrzymywaniu smarów drogą hydrogenacji należą: nikiel i molibden.

Proces hydrogenacji można też prowadzić bez stosowania katalizatorów, daje on wtedy w wyniku reakcji produkty bardziej nienasycone, niż produkty otrzymane przez uwodornianie z katalizatorem.

V. Estryfikacja

Przy poszukiwaniu dróg syntezy, prowadzących do otrzymywania smarów o wysokich własnościach, zwrócono uwagę na węglowodory zawierające tlen w cząsteczce. Spośród tych związków szczególną uwagę skierowano na estry i zauważono, że wybitne właściwości smarowe posiadają dwuestry o cząsteczkach, w których dwa ugrupowania estrowe rozdzielone są prostym łańcuchem parafinowym.

Zauważono również, że symetryczna budowa cząsteczki estru powoduje podwyższenie punktu stygnięcia smaru. Odnosnie alkoholów stwierdzono, że estry alkoholów drugorzędowych są nietrwałe; przeprowadzono więc poszukiwania wyłącznie wśród alkoholów pierwszorzędowych.

W wyniku tych poszukiwań opracowano metodę otrzymywania smarów na drodze estryfikacji kwasu β -metylo-adypinowego za pomocą alkoholu *n*-oktylowego, lub izooktylowego.

Okazało się, że smary tą drogą otrzymane mają wybitne własności zarówno pod względem niskiej temperatury stygnięcia ($-36^\circ C$), jak i wysokiego V.I. (228).



Ogólne zasady otrzymywania syntetycznych olejów smarowych, których krótki przegląd dokonany został na łamach niniejszego artykułu, były tą fundamentalną podstawą, na jakiej zbudowano i rozwinęto wielki przemysł smarów syntetycznych w Ameryce, Anglii, Rosji i w Niemczech.

Chociaż więc z punktu widzenia nowoczesnej teorii elektronowej budowy związków, przytoczona wyżej teoria polimeryzacji olefin (zesta-

wiona na podstawie prac, wykonanych w latach 1931—1937) może wydawać się przestarzała, sam fakt, że na drodze podobnie prowadzonej polimeryzacji otrzymano produkty o własnościach olejów smarowych, jest dostatecznie ważny, gdy weźmie się pod uwagę, że większą część obecnej produkcji syntetycznych smarów, dokonywana jest metodą polimeryzacji olefin.

Przejęcie od teoretycznej strony badań do technologicznego opracowania procesów, nie było rzeczą łatwą; szybkie rozwiązanie problemu produkowania smarów o wybitnych własnościach na skalę techniczną nastąpiło na skutek konieczności, spowodowanej II-gą wojną światową.

Począwszy więc od roku 1914-go, kiedy w Anglii zaczęto produkować pierwsze smary syntetyczne, jako produkty uboczne w procesie przeróbki węgla na materiały pędne, przechodząc przez cały okres 20 lat pokoju, w którym pracowano nad opanowaniem metod otrzymywania smarów syntetycznych o możliwie najlepszych i z góry przewidzianych własnościach, dochodzimy do ostatecznego rozwiązania tego problemu w okresie ostatniej wojny.

Szczegóły technicznej produkcji smarów syntetycznych w Niemczech w latach 1939 — 1945

podane zostaną w jednym z następnych numerów „Przemysłu Chemicznego“.

S u m m a r y :

A theoretical part is given on the structure of lubricating oils and its influence on their properties.

The principal chemical processes by which synthetic lubricants of high value can be obtained are discussed.

LITERATURA

- 1) „Peroleum“ 8,383, 1918/19.
- 2) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 1917, I Band.
- 3) Dean i Davis — Chem. Met. Eng. 36,618 (1929).
- 4) Pelouze, Warren i inni — Compt. rend. 54,1241 (1862).
- 5) Muller i de la Rue — Proc. Roy. Soc. (London) 8,221, 1856).
- 6) Markownikow i Oglobin — Bull. Soc. Chim. 41,258 (1884).
- 7) Waterman, Vlugter, Western — Journ. Inst. Petr. Techn. 21,651 (1935).
- 8) Mulliken, Wakeman — Ind. Eng. Chem. Anal. 7,275, (1935).
- 9) Sachanen — The Chemical Constituents of Petroleum, 242-249, New-York, 1945.
- 10) Luid — The Chemical Effect of Particles and Electrons, New-York 1928.
- 11) Ber. 44,2978 (1911).
- 12) Ind. Eng. Chem. 27,917, (1935).
- 13) Ind. Eng. Chem. 27,1067 — 1077, (1935).
- 14) Ipatiew, Grosse, Ind. Eng. Chem. 28,461—464, (1936).

Sprawozdanie z XXI Kongresu Chemii Przemysłowej

Inż. Witold Gerlicz

XXI Kongres Chemii Przemysłowej, który odbył się w Brukseli, w czasie od 11 — 19 września 1948 r. zgromadził przedstawicieli świata chemicznego 22 państw, celem zapoznania się z ostatnimi zdobyczami chemii czystej i stosowanej, jak również jej zagadnieniami ekonomicznymi. Belgowie i Francuzi, najliczniej reprezentowani, byli zarazem organizatorami i gospodarzami Kongresu.

Obrady poprzedziło uroczyste powitanie uczestników Kongresu przez władze komunalne Brukseli na ratuszu w dniu 11.IX.48 r. Dnia następnego w Pałacu Akademii nastąpiło uroczyste otwarcie Kongresu przez przewodniczącego M. Solvay'a połączone z wykładem prof. M. Baudhuin na temat: „Rola Przemysłu Chemicznego w Belgii“. Właściwe prace Kongresu rozpoczęły się dnia 13.IX. w 24-ch sekcjach oraz na zgromadzeniach plenarnych, gdzie były poruszane zagadnienia ogólniejsze. Referaty, wygłoszone na zebraniach sekcji, były krótkimi spr-

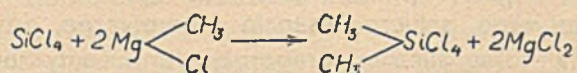
wozdaniami i komunikatami (15 — 20 min.) z postępów w różnych dziedzinach chemii. Po referatach przeznaczony był krótki czas na dyskusję. Wobec ograniczonego czasu wygłoszenia referatów, były one w wielu wypadkach odczytywane i uzupełniane wyświetlaniem tablic, diagramów i rysunków.

Na uwagę zasługują następujące referaty z działy chemii organicznej:

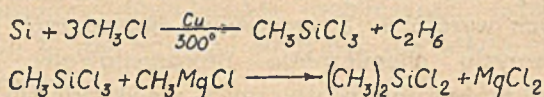
„L'utilisation industrielle des silicates organiques“ przez H. G. Emblem.

Wygłoszony referat poświęcony był nowej grupie połączeń krzemoorganicznych, należących do grupy materiałów plastycznych, podobnych do kauczuku, odznaczających się jednak bardzo szeroką granicą temperatur, w których zachowują elastyczność (-50°C — $+ 300^{\circ}\text{C}$). Materiały te wytwarzane technicznie, znajdują zastosowanie jako szczeliwa odporne na wysokie i niskie temperatury. Krzemiany organiczne są

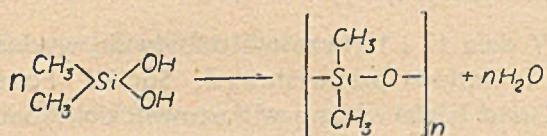
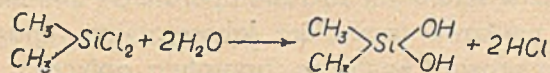
otrzymywane przez traktowanie czterochlorkiem krzemu alkoholi lub fenoli wg. reakcji Grignard'a



lub



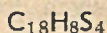
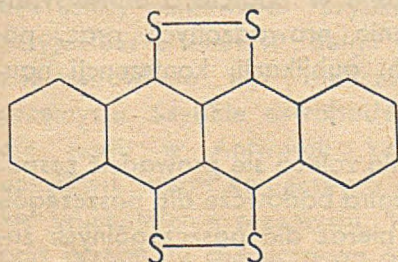
otrzymany krzemochlorek daje produkt ulegający łatwo polimeryzacji



Pierwsze powodzenie techniczne powyższych reakcji otrzymano przez stosowanie hydrolizy przy pomocy katalizatorów w środowisku kwaśnym. Otrzymane roztwory okazały się jednak mało trwałe, co doprowadziło do poszukiwań katalizatorów prowadzących hydrolizę w środowisku alkalicznym. Stwierdzono, że przez przyłączenie jakiegokolwiek aminy pierwszorzędowej można prowadzić polimeryzację w rozcieńczonym alkoholu etylowym.

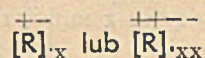
„Matière colorante verte d'un type nouveau” przez Ch. Marschalk.

W wygłoszonym komunikacie autor przedstawił możliwość otrzymania nowego typu barwników wychodząc z „tetrasulfure de tetracène”



powyższa substancja, której wzór został ustalony może być zamieniona w związek o charakterze soli przez przyłączenie jednego lub dwu anionów.

Otrzymaną sól można schematycznie napisać



R = „tetrasulfure de tetracène”

X = Anion Cl^- , CH_3COO^- , SO_3H^- , ClO_4^- , NO_2^-

Sole otrzymane są rozpuszczalne w wodzie, mają dobre powinowactwo do włókna (jedwab, wiskoza). Wyfarbowania różowe lub bordo, mogą być zamieniane na włóknie na pigment zielony, przez zanurzenie w kąpieli redukcyjnej (hydrosulfit) lub alkalicznej. W alkaliach otrzymuje się zieleń bardziej niebieską. Wybarwienia powyższe odznaczają się dużą odpornością na światło i pranie.

Prace obecnie prowadzone, idą w kierunku otrzymywania różnych soli, ustalenia ich budowy i wytłumaczenia powstawania nierozpuszczalnego pigmentu.

„Recherches sur la fabrication de formaldéhyde en récupérant l'hydrogène de déshydrogénation” przez M. Baccaredda. Metoda fabrykacji formaldehydu z metanolu przez równoczesną oksydację i dehydrogenizację na katalizatorach bez dostępu powietrza, jest dziś równie dobrze stosowana jak metoda amerykańska, pracująca na katalizatorach molibdenowych i wanadowych w obecności nadmiaru powietrza.

Metoda pierwsza może być zmodyfikowana przez regenerację wodoru otrzymanego z dehydrogenizacji, jak również z częściowego rozkładu formaldehydu, co zawsze ma miejsce.

Regenerowany wodór zawiera CO i może być stosowany do syntezy metanolu. Prowadząc dehydrogenizację metanolu, przez zwykłe przepuszczanie produktu przez ogrzane elektrycznie (ciepło Joule'a) rury miedziane, otrzymuje się wydajność formaldehydu ca 30% licząc na metanol wprowadzony, 80% w stosunku do metanolu zużytego. W tym wypadku na każdy kg metanolu zużytego można regenerować 1m^3 gazu zawierającego 90% CO i H_2 . Próbowano prowadzić oksydację i dehydrogenizację w obecności tlenu, na różnych katalizatorach (miedź, miedź posrebrzana, miedź platynowana, srebro platynowane). W obecności katalizatora z miedzi posrebrzanej, otrzymano wydajność 85% i $0,3 - 0,4\text{m}^3$ wodoru regenerowanego na każdy kg metanolu zużytego, zużywając $0,4 - 0,7\text{m}^3$ fle-

nu. Należy przypuszczać, że otrzymane w laboratorium rezultaty ulegną polepszeniu na dużej aparaturze, w związku z mniejszymi stratami termicznymi.

„Fabrication de dioxane anhydre” przez I. Lebrun i M. Warlet. Dioxan surowy zawierający 70% wody otrzymany przez rozkład katalityczny glikolu, poddany odwodnieniu azeotropowemu daje produkt praktycznie bezwodny. Wykonanie techniczne tego procesu jest proste i daje wydajności ilościowe.

„Sur quelques cas d'azéotropisme entre phénols du goudron de houille” przez A. Parant.

W czasie studjów nad fenolami smoły pogazowej, zauważono, że przy pewnych związkach fenolu przyrosty temperatur wrzenia, przy ciśnieniu 10 mm są kierunku odwrotnego niż przy tych samych związkach przy ciśnieniu atmosferycznym. Znaczący to, że temperatury wrzenia różniące się znacznie przy pewnych ciśnieniach, przy innych są identyczne lub bardzo bliskie siebie. Innymi słowy, krzywe prężności par przecinają się w punkcie (point de Bancroft), którego istnienie świadczy o zjawisku azeotropji. Prześtudjowano 10 systemów podwójnych o różnych punktach azeotropowych (point de Bancroft) wykreślono krzywe dla ciśnień między 10 a 760 mm. We wszystkich przypadkach stwierdzono zjawisko azeotropji, które zdaje się być regułą dla pochodnych fenoli.

Na kongres zgłoszone zostały następujące referaty autorów polskich:

Inż. T. Zamojski: „Les principes de la statistique internationale de la production chimique”,

Dr. J. Marchlewska - Szrajnerowa: „Méthode de contrôle du lessivage au bisulfite d'après la viscosité de la lessive”.

Z odczytów wygłoszonych na zebraniach plenarnych ciekawsze były: wykład prof. M. Ch. Dufrasse na temat znaczenia procesów utleniania w życiu człowieka oraz referat dr H. L. Marton'a na temat: „Aperçu sur le développement scientifique aux U.S.A.”

Dzień 14.IX. poświęcony był na zwiedzanie wystawy chemii przemysłowej w Charleroi. Wystawa obejmowała stoiska kilkudziesięciu przedsiębiorstw belgijskich i zagranicznych. Ciekawe schematy produkcyjne prezentowały: I.C.I. (Imperial Chemical Industries), Établissement Kuhlmann, E. I. Dupont de Nemours U.S.A. Belgian Shell Company, Société Solvay, Société Belge de l'Azote.

Stoiska belgijskiego przemysłu prezentowały nawozy sztuczne, cementy, wyroby szklane i ceramiczne, preparaty do walki ze szkodnikami, preparaty owadobójcze, lakiery, pigmenty, masy plastyczne, sztuczne esencje aromatyczne, artykuły fotograficzne, preparaty farmaceutyczne, barwniki, materiały wybuchowe itp.

Przedsiębiorstwa trudniące się produkcją aparatury chemicznej nie wystawiały zasadniczo swych wyrobów. Z wyrobów pomocniczych dla przemysłu chemicznego reprezentowany był dział materiałów plastycznych z wykazaniem ich szerokiego zastosowania, jak armatura, pompy, zbiorniki z wewnętrzną wykładziną z masy plastycznej (żywice winylowe) wyroby ceramiczne dla przemysłu chemicznego, wyroby emaliowane oraz w skromnym zakresie aparatura i instrumenty naukowe (aparatura laboratoryjna, aparaty pomiarowe i kontrolne, aparatura optyczna, mikroskopy, kolorymetry, refraktometry itp., potencjometry, fotometry).

W dniu 17 i 18 września odbyły się wycieczki do zakładów przemysłowych Société Fabela w Gand (cięte włókno wiskozowe), do Wondelgen. — Société Union Chimique Belge (kwas siarkowy metodą kontaktową, litopon, siarczan baru) do — Usines de la Société Belge de l'Azote w Liège oraz w laboratoriach przy Uniwersytecie w Liège.

Przemysł belgijski, kroczący w wielu działach na czele postępu został na skutek wojny wyprzedzony przez inne kraje. Celem osiągnięcia poziomu ogólnego postępu są czynione ze strony przemysłu i państwa duże wysiłki, celem zapalenia powstałej luki. W czasach, kiedy indywidualne metody badań naukowych należą do przeszłości, powstają w Belgii instytucje mające na celu organizowanie i popieranie prac badawczych. F.N.R.S. „Fonds National de la Recherche Scientifique” ma za zadanie popierać prace badawcze, prowadzone w oparciu o uniwersytety przez subsydiowanie prowadzonych prac, podróży naukowych, publikacji, konferencji naukowych itp.

Wszelkie badania zaleca się prowadzić zespołowo. Powstają centra badawcze dla poszczególnych dziedzin, a nieraz dla poszczególnych zagadnień (turbina gazowa), cieszące się poparciem finansowym I.R.S.I.A. (Institut de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture) subsydiowanym przez państwo i przemysł. Cen-

fra badawcze powstają z inicjatywy prywatnej, prace jednak muszą być zgłaszane do Ministerstwa Koordynacji Ekonomicznej.

Laboratoria zwiedzane w Uniwersytecie w Liège są właściwie instytutem badawczym (Faculté des Sciences Appliquées du Val Benoit). Zniszczone w czasie działań wojennych (przez V₁) są odbudowane i bogato wyposażone we wszelkie pomoce naukowe. W Instytucie zostały pokazane laboratoria poświęcone: spektroskopii, promieniom X, spektroskopii emisyjnej, mikroskop elektronowy.

- 2) badaniom makromolekularnym i proteiny
- 3) spektroskopii molekularnej, katalizie, laboratorium niskich temperatur (Laboratoire de Froid)
- 4) Studium wody
- 5) Inżynierii lądowej
- 6) badaniom hydraulicznym.

Belgijski Przemysł Chemiczny.

Belgijski Przemysł Chemiczny datuje swój rozwój od roku 1918 i zajmuje w ogólnym potencjale przemysłowym kraju poważniejsze stanowisko. Przede wszystkim powstaje przemysł azotowy zaspakajający nie tylko potrzeby rolnictwa na nawozy azotowe, ale będący punktem wyjściowym dla produkcji szeregu artykułów organicznych. Druga wojna światowa zahamowała rozwój belgijskiego przemysłu chemicznego. Władze okupacyjne nie dopuszczały do rozwoju przemysłu, mogącego konkurować z przemysłem niemieckim. Produkcja kwasu siarkowego, która w roku 1939 wynosiła 870.000 ton, w latach 1941/43 utrzymywała się w skali rocznej około 150.000 ton. Całe działy przemysłu chemicznego zostały skazane na zagładę (przemysł barwnikarski). Poważny odsetek fabryk został zdemonstrowany i wywieziony do Niemiec. Prace badawcze ustały całkowicie. Szybka ewakuacja nieprzyjaciela z terenów Belgii nie zezwoliła na zdemontowanie lub zniszczenie pozostałego przemysłu. Szybkie oswobodzenie i uruchomienie portu w Antwerpii i kontakt z zagranicą umożliwił import koniecznych artykułów i szybkie uruchomienie przemysłu. W roku 1947 eksport przemysłu chemicznego osiągnął 96% eksportu przedwojennego. Udział belgijskiego przemysłu chemicznego w ogólnym eksporcie krajowym ilustruje następujące zestawienie:

Średnia roczna	Eksport prod. chem. w tonnach	% ogólnego eksportu	Wartość w milionach franków	% wartości ogólnego eksportu
36/38	1.414,611	6,1	1815	8,1
rok 1949	367,770	7,6	2720	9,2
rok 1947	1.230,177	9,6	6466	10,5

Można przyjąć, że belgijski przemysł chemiczny eksportuje ca 50% swoich wyrobów. Na potencjał przemysłu chemicznego składają się:

I. Przemysł nieorganiczny obejmujący produkcję kwasu siarkowego, wytwarzanego w 24 zakładach przemysłowych; 8 zakładów pracuje metodą kontaktową, wytwarzając również kwas chlorosulfonowy. Produkcja kwasu siarkowego, największa na całym świecie (w przeliczeniu na głowę mieszkańca). Na produkcji kwasu siarkowego oparty jest przemysł soli nieorganicznych produkujący siarczany: sodu, potasu, miedzi, amonu, glinu oraz przemysł superfosfatowy. Produkcja soli miedzi zdobyła sobie rynki światowe. Na pierwszym miejscu obok siarczanów należy wymienić octany, borany, żelazocjanki i tlenki miedzi. Z innych soli produkuje się chlorek baru, wapnia, cyrku, amonu oraz sole kobaltu i uranu. Silnie rozwinięta produkcja sody daje podstawę przemysłowi szklarskiemu. Karbid, którego produkcję można uważać za belgijski przemysł narodowy, zostaje przerabiany na cjanamid, częściowo zużywany w zakładach opierających swoją produkcję na acetylenie, częściowo zaś eksportowany.

II. Przemysł Organiczny. Konieczność stałego rozwijania przemysłu koksowego, celem zabezpieczenia dostatecznej ilości koksu dla przemysłu metalurgicznego jak i zapotrzebowanie na gaz, przeznaczony dla potrzeb ludności, daje stałe rosnące ilości smoły pogazowej, będącej podstawą przemysłu organicznego. Wysiłki przemysłu organicznego idą w następujących kierunkach:

1. Otrzymywanie pochodnych z destylacji smoły pogazowej. W tym sektorze wielkim popytem cieszą się fenole i krezole, będące w znacznych ilościach zużywane do produkcji sztucznych mas plastycznych, konsumowanych w znacznej mierze przez przemysł elektrotechniczny. Zapotrzebowanie na fenol rośnie. Fabryki nylonu domagają się coraz większych ilości, ponadto

zaś, fenol poszukiwany jest przez przemysł barwnikarski i farmaceutyczny (kwas salicylowy). Należy się spodziewać w najbliższym czasie powstania fabryk fenolu syntetycznego, które pokryją nie tylko potrzeby przemysłu belgijskiego ale i częściowo niedobór rynków światowych. Naftalen zostaje użytkowany w zakładach produkujących bezwodnik ftalowy, konieczny do fabrykacji mas plastycznych (gipfale) i lakiernictwa. Pochodne bezwodnika ftalowego znajdują zastosowanie jako plastyfikatory żywic syntetycznych. Poza tym naftalen znajduje zastosowanie w budującym się przemyśle barwnikarskim.

2. Zużytkowanie produktów gazowych otrzymywanych w piecach koksowniczych i gazowniach.

Należy wymienić tu fabrykację produktów opartych na etylenie jak glikol, etanoloaminy i pochodne. Tlenek węgla jest używany do syntezy metanolu, która prowadzi do produkcji formaliny i hexametylenotetraminy.

3. Wytwarzanie pochodnych acetyleny. Przemysł ten będący w rozbudowie ma ambicję dotrzymać kroku przemysłowi amerykańskiemu i niemieckiemu. Produkcja tego działu obejmuje kwas octowy, aceton, octany organiczne (roz-

puszczalniki), aldehyd octowy, alkohol butylowy, butadien i estry winylowe, będące punktem wyjściowym do produkcji materiałów plastycznych, szkielec organicznych, tkanin kwasoodpornych i materiałów izolacyjnych dla przemysłu elektrotechnicznego.

4. Zabezpieczenie przemysłowi tekstylnemu artykułów pomocniczych niezbędnych przy aperturze i uszlachetnianiu wyrobów włókienniczych. Ta dziedzina produkcji wraz z przemysłem barwników organicznych zapełnia lukę wytworzoną przez usunięcie z rynku przemysłu niemieckiego. Wysiłki prowadzone w tym sektorze mają nie tylko zaspokoić potrzeby krajowe, ale stworzyć nową dziedzinę eksportu.

5. Rozwój przemysłu farmaceutycznego i fotograficznego. Przemysł fotograficzny, specjalnie silnie rozwinięty a reprezentowany przez zakłady Gevaert'a zdobywa sobie renomę światową od 50-ciu lat. W przemyśle fotograficznym jest obecnie zatrudnionych około 5.000 ludzi. Poza tym przemysł belgijski wytwarza materiały wybuchowe dla górnictwa, zapalki, kleje i żelatynę, pigmenty, lakiery, sykatywy itp. W oparciu o surowce kolonialne istnieją zakłady przerabiające tłuszcze roślinne.

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

W. BRYTANIA

Nowe źródła alkoholu etylowego dla przemysłu

The Chemical Age, 25 września 1948, nr 1524

Wielki amerykański koncern naftowy Shell Chemical Corporation rozpoczął produkcję alkoholu etylowego z etylenu. Etylen zmieszany z innymi olefinami w gazach z katalitycznego krakowania olejów znajduje tu zastosowanie. Po starannym oddzieleniu i oczyszczeniu od substancji towarzyszących etylen jest bezpośrednio poddawany hydratacji. Fabryka zaczęła pracować na początku 1947 roku.

Pozatem produkuje się też ketony metylowoetylowy, metylowo - izobutyłowy, drugorzędowy alkohol butylowy, alkohol allyłowy, różne chlorohydryny i pochodne.

Niedługo zostanie także uruchomiona fabryka gliceryny syntetycznej. Zapotrzebowanie alkoholu ze względu na jego różnorodne zastosowania jak przy fabrykacji lakierów i farb, otrzymywaniu witamin, w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, mas plastycznych, jest olbrzymie. Jednocześnie koncern uruchamia przerób etylenu w kierunku chlorku etylu, który jest obecnie używany jako ważny półprodukt dla przemysłu mas plastycznych.

Pozatem fabryka ma w planie rozbudowę w kierunku produkcji wielu różnych związków organicznych.

H. B.

Bacitracina – nowy antybiotyk

Schweizerische Apotheker Zeitung

19 czerwca 1948, nr 25.

W r. 1945 udało się badaczom amerykańskim z podległej rozpadowi tkanki zainfekowanych ran wyodrębnić substancję o działaniu bakterio-bójczym. Nazwano ją bacitraciną. Chemicznie bacitracina jest polipeptydem o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, glikolu propylenowym. In vitro preparat wykazuje działalność przeciw organizmom

gramododatnim. In vivo działa na pewne streptokoki.

Bacitracina produkowana jako ciało stałe, jest dość trwała, natomiast w roztworach wodnych, nawet w chłodzie, nie można jej przechowywać dłużej, jak trzy tygodnie.

H.B.

KANADA

Azot syntetyczny w Kanadzie

Przedstawienie produkcji wojennej na potrzeby rolnictwa

The Chemical Age, 9 października 1948, nr 1526

Kanada była pionierem w zakresie produkcji sztucznych nawozów azotowych z powietrza. Niski koszt siły wodnej nad Wodospadem Niagary był przede wszystkim przyczyną zainstalowania tamże w roku 1909 fabryki cjanamidu wapnia; instalacje do wytwarzania azotu i nawozów sztucznych w Trail, B.C. i w Sandwich, Ont. już w roku 1930 były na wysokim poziomie. Z chwilą wybuchu drugiej wojny światowej Kanada produkowała około 10.000 ton azotu jako produktu ubocznego przy wytwarzaniu koksu. Ilość ta łącznie z 110.000 ton syntetycznego azotu, stanowiła całą produkcję Kanady, tj. około 120.000 ton, z czego około 90% było eksportowane.

Wiosną 1940 roku Wielka Brytania zwróciła się do Kanady z inicjatywą wzmożenia wytwórczości azotu, ponieważ jej własne źródła dostaw były w zasięgu bombardowania i wskutek tego należało przygotować zapasy azotanu amonu. Powstały więc cztery nowe fabryki, dwie w Trail, B.C., jedna — w Calgary, Alta, i wreszcie największa z nich w Welland, Ont.

W ten sposób zapoczątkowana została produkcja tego artykułu i azotan amonu przyczynił się w znacznej mierze do produkcji żywności z chwilą zakończenia działań wojennych. Istniejąca fabryka w Trail została rozszerzona, co umożliwiło wytwarzanie dodatkowych 50 ton amoniaku dziennie, równocześnie zaś amoniak był produkowany w nowej fabryce w Trail, któ-

ra używała amoniaku koksowniczego do wytwarzania 250 ton azotanu amonu dziennie.

W roku 1941 zdolność Kanady produkowania syntetycznego azotu wzrosła więcej niż dwukrotnie. Przy tej zdolności produkcyjnej zapotrzebowanie na nitropochodne materiały wybuchowe mogło być pokryte. Ponieważ angielskie fabryki ciągle jeszcze pracowały dla wojska, zwiększone dostawy w roku 1942 postawiły zagadnienie zużycia wyprodukowanego azotanu amonu, co pociągnęło za sobą konieczność wykorzystania w rolnictwie azotanu amonu, wyprodukowanego przez fabryki materiałów wybuchowych.

Azotan amonu, wyprodukowany na cele wybuchowe, był materiałem wysoce absorbującym wodę z powietrza, wskutek tego był w stanie stałym i trudnym do użytkowania. Cechy te sprawiały, że nie bardzo nadawał się w tym stanie do użytku w fabrykach nawozów sztucznych, trudno więc było go sprzedać. W celu rozwiązania tego zagadnienia, stworzono wspólny program władz kanadyjskich i departamentu rolnictwa Stanów Zjednoczonych dla ustalenia metod fabrykowania takiego azotanu amonu, któryby nadawał się dla rolnictwa jako nawóz sztuczny. Pewnemu chemikowi w fabryce w Calgary udało się z powodzeniem rozwiązać zagadnienie polepszenia własności fizycznych tego produktu. Służony roztwór azotanu amonu przepuszczał on kroplami przez powietrze, używając do tego celu puszki z podziurawionym dnem, przez które przelewał kroplami roztwór azotanu amonu z wy-

sokości budynku 4-ro piętrowego w fabryce Calgary. Ku swemu niezmiernemu zadowoleniu zauważył, że kropelki spadające na podłogę były kształtu białych zaokrąglonych koralii podobnych do tapioki. Proces („prilling”) został szybko zastosowany przede wszystkim w fabryce w Calgary, a następnie również przez inne fabryki rządowe w Kanadzie.

Produkt ten pakowano w nieprzemakalne worki. Jako nawóz sztuczny wysokoprocentowy, zawierający 33 procent azotu był on bardzo poszukiwany na rynku.

Wysoki gatunek nawozów sztucznych

Nieustające eksperymenty doprowadziły do wyprodukowania nawozu sztucznego wysokiej jakości. Obecnie cała produkcja kanadyjska nawozu azotowo-amonowego jest właśnie wytwarzana w tej ulepszonej formie, tj. w postaci małych ziarnistych kulek azotanu amonu obsypanych jakimś neutralnym proszkiem. Przeciwdziała to skawaleniu się produktu, który pozostaje w stanie miękkim i wyjątkowo łatwym do bezpośredniego zastosowania na glebie.

Gwarantowana zawartość azotu wynosi 33½%. Azotan amonu szeroko stosowany w Kanadzie jest bezpieczny w użyciu i przechowywaniu pod warunkiem, że zostaną zachowane specjalne środki ostrożności. Produkt ten jest wytwarzany przez dwie fabryki pod nazwami handlowymi: Acropolis i Nitraprills. Nawóz ten pakowany jest w Kanadzie w pięcio- lub sześciokrotne worki papierowe, w czym znajdują się conajmniej dwie warstwy papieru asfaltowego nieprzemakalnego; tego rodzaju opakowanie chroni z jednej strony przed pochłanianiem wilgoci, z drugiej zaś — przeciwdziała skawaleniu się nawozu.

Przepisy transportowe kwalifikują nawóz amonowo-azotowy jako materiał utleniający się. To też specjalne środki ostrożności muszą być przestrzegane podczas przewożenia tego nawozu lądem i wodą. Jest również łatwo zapalny podobnie jak azotan sodu i podsyca palenie wskutek wydobywania się tlenu przy umiarkowanie niskich temperaturach.

Zużycie nawozów azotowych w Kanadzie wzrosło z 11.000 ton w roku 1940 do około 27.000 w 1947 r. Należy zauważyć, że Kanada w stosunku do swego zaludnienia i obszarów

uprawnych zużywa proporcjonalnie mniej azotu, niż inne kraje. Około 90% tego produktu używa się jako składnika nawozów mieszanych, — 5% głównie do nawożenia pod warzywa (kapusta, itp.).

Ocena zużycia związków azotowych na cele nawozowe za rok handlowy, kończący się 1 lipca 1948 r. przedstawia się następująco:

azotan amonu	28.455 ton
siarczan amonu	36.174 „
cyjank azotu	9.654 „
fosforan amonu 16 - 20	4.385 „
fosforan amonu 11 - 48	40.250 „
azotan sodu	620 „
roztwory sodu	7.210 „
bezwodny amoniak	510 „

W roku handlowym 1946/47 zużyto w Kanadzie, według danych Kanadyjskiego Biura Statystycznego, ogółem 657.782 ton wszystkich nawozów sztucznych, z czego 561.474 ton stanowią mieszanki. Charakterystycznym jest fakt, że z ogólnej liczby zużytych mieszanek nawozowych 176.647 ton stanowi typ 2—12—6, a 164.986 ton stanowi typ 4—8—10. Typ nawozów 2—12—6 jest najbardziej używany do nawożenia zboża, typ zaś 4—8—10 jako nawóz ogrodniczy i pod ziemniaki. Inne kraje używają więcej azotu na ten cel, ale Kanada, jak dotychczas, nie potrzebuje podwyższać swego zużycia. Eksport azotu z Kanady zgodnie z alokacją przyznaną przez International Emergency Food Council na rok handlowy 1947/48 ocenia się na 132.422 ton azotu, podczas gdy całkowite zużycie krajowe wynosi 27.000 ton.

Charakterystyczną zmianę w eksporcie w porównaniu z czasami przedwojennymi stanowi fakt, że Północna i Południowa Ameryka obecnie korzystają ze znacznie większej alokacji w światowym eksporcie. W latach przedwojennych Niemcy np. były krajem o nadwyżkę eksportowej azotu, podczas gdy obecnie muszą go importować. Należy zwrócić uwagę, że nadwyżki eksportowe azolu na rok 1948/49 nie są wystarczające na pokrycie zapotrzebowania krajów importujących.

H.Z.

Z. S. R. R.

Badanie kinetyki wymiany wodoru w benzynach w zależności od składu katalizatorów glinowo-krzemowych

Dokł. Ak. N.Z.S.S.R. t. IV. 6, 509, 1947:

K. W. Topczijewa i G. M. Panczenkow

S. S. Nametkin i L. N. Abakumowskaja pierwsi zwrócili uwagę (1936) na zmniejszanie się węglowodorów nienasyconych w rezultacie wymiany wodoru w mieszaninie węglowodorów w obecności kwasu siarkowego. Wymiana wodorowa ma miejsce również w obecności glinokrzemianów syntetycznych, jak to wynika z pracy F. H. Gayer'a²). A. W. Frost i współpracownicy³) wykazali, że obniżanie się zawartości węglowodorów nienasyconych w benzynach poddawanych uszlachetnianiu krakującemu, w obecności katalizatorów glinokrzemowych, zachodzi na skutek uwodorniania benzyn. Wodór zużywany przy tym wydziela się podczas stopniowego tworzenia się na katalizatorze coraz uboższych w wodór ciężkich polimerów w procesie (zesmalania) skoksowania pewnej części benzyny.

A. W. Gрязнов, W. W. Korobow i A. W. Frost⁴) stwierdzili, że wymiana wodoru w obecności tych katalizatorów przebiega w przybliżeniu jako reakcja pierwszego rzędu. Z pomocą teorii zespołów Kobozewa⁵) ci sami autorzy wykazali, że w wypadku glinokrzemowych katalizatorów, otrzymywanych drogą osadzania glinu na silicagelu, ośrodek aktywny składa się z 2 atomów glinu.

Celem przedstawionej pracy było wyjaśnienie wpływu składu i sposobu przygotowania katalizatora na jego aktywność w reakcji wymiany wodorowej benzyny, pochodzącej z termicznego krakowania oraz zbadania kinetyki procesu. Glinowo-krzemowe katalizatory stosowane w tej pracy przygotowano nie przez adsorbcję jonów glinu na silicagelu, jak to miało miejsce w pracy Frosta, lecz drogą wymieszania gelu glinu i kwasu krzemowego.

Różnym stosunkom wagowym tlenku glinu i tlenku krzemu odpowiadają podane w tabelicy 1 różne numery katalizatorów.

Aktywność katalizatora w reakcji wymiany wodorowej (uszlachetnianie benzyny) oceniano na

T a b l i c a 1.

Katalizator	zawartość % wag	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃
I	100	0
II	90	10
III	94	16
IV	70	30
V	50	50
VI	0	100

podstawie obniżenia liczby jodowej benzyny po przepuszczeniu jej nad katalizatorem.

Do badań użyto frakcji benzynowej 100° — 150°C.

Frakcję tę wydzielono z normalnej benzyny samochodowej, pochodzącej z krakowania. Skład benzyny został ustalony w poprzednich pracach.

Porównawcze próby przeprowadzono przy 400°, 350° i 260°C.

Okres pracy katalizatora pomiędzy dwoma regeneracjami wynosił 1 godzinę.

Szybkość objętościowa zasilania substratem reaktora wynosiła 0,7 obj. benzyny na 1 obj. katalizatora na godzinę. Wyniki badań zestawiono w tabelicy 2.

T a b l i c a 2.

Liczby jodowe benzyny po przepuszczeniu nad katalizatorem np. dla V = 0,7

Katalizator	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura °C						
260	81	62	51	44	58	77
350	81	48	31	22	49	73
400	82	41	24	16	38	65—66

Dla wyjaśnienia kinetyki procesu uszlachetniania benzyny przeprowadzono se-

rię tego rodzaju doświadczeń, ilustrujących wpływ zmiany szybkości objętościowej doprowadzania surowca do reaktora na zmianę liczb jodowych otrzymanej benzyny.

Okazało się, że szybkość reakcji wyrazić można równaniem reakcji pierwszego rzędu.

Równanie dla rozpatrywanego wypadku można zapisać w następującej postaci:

$$K = V \cdot 2,303 \cdot l \cdot g \frac{J_0}{J_x} \dots (1)$$

gdzie: V — szybkość objętościowa (zasilania benzyną); J_0, J_x — liczby jodowe benzyny przed i po próbie uszlachetniania. Wielkość liczby jodowej proporcjonalna jest do stężenia węglodorów nienasyconych w benzynie. Wyniki przeliczeń danych doświadczalnych wg równania (1) dla doświadczeń w temp. 400° podano w tablicy 3:

Na podstawie danych tablicy 3 widać, że stała szybkości zachowuje dobrze swą stałą wartość w badanym przedziale szybkości objętościowych. Pewne różnice wartości K dla szybkości 1,5 objaśnić należy trudnościami charakteru doświadczalnego, a mianowicie niemożnością utrzymania stałej temperatury. Przy wyliczaniu średnich wartości K , wielkości odnoszące się do szybkości 1,5 nie były dlatego brane pod uwagę.

Tablica 3.

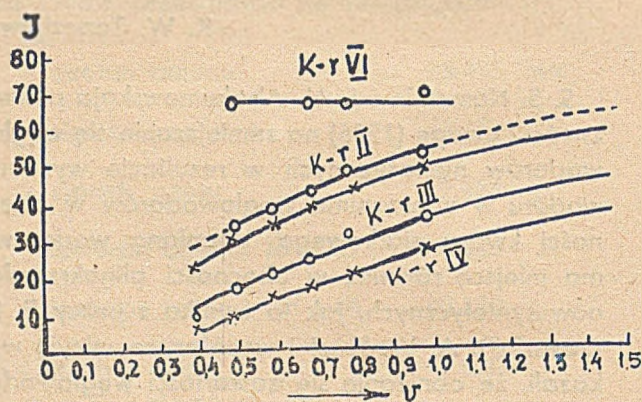
Stałe szybkości przy 400°C dla badanych katalizatorów

Katalizator	I	II	III	IV	V
Szybkość objętościowa					
0,4	—	—	0,850	0,995	0,5167
0,5		0,443	0,799	1,087	0,5208
0,6		0,4628	0,832	1,046	0,5157
0,7		0,4635	0,847	1,127	0,5256
0,8		0,443	0,788	1,147	0,5156
1,0		0,4503	0,807	1,126	0,5320
1,5		—	0,894	1,202	0,5087
K średnio		0,4526	0,821	1,088	0,5192

Tego samego typu równanie było przyjęte przez A. W. Frosta, W. M. Giaznowa i W. W.

Korobowa dla procesu uszlachetniania benzyny nad katalizatorami, otrzymanymi przez hydroлизę zaabsorbowanego siarczanu glinu na silica-gelu.

Podano krzywe zmiany liczb jodowych benzyn w zależności od szybkości zasilania dla badanych katalizatorów przy temp. 400°C (rys. 1).



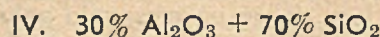
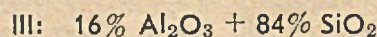
rys. 1

Krzywe zmiany liczb jodowych benzyn w zależności od szybkości zasilania dla wszystkich próbek katalizatorów, za wyjątkiem katalizatora VI, przebiegają sympatycznie, podlegając równaniu (1).

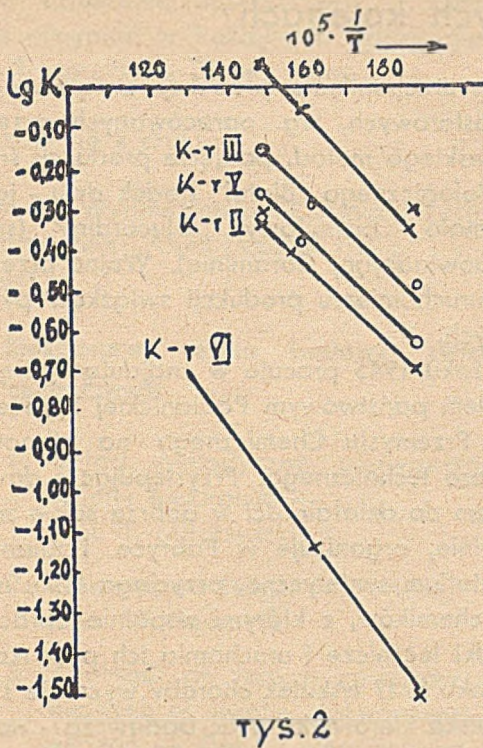
Należy specjalnie podkreślić, że czysty SiO_2 jest katalitycznie nieaktywny, podczas gdy Al_2O_3 (katalizator VI) obniża liczbę jodową wyjściowej benzyny przy temp. 400°C z 80 do 65, co pozwala twierdzić, że czysty tlenek glinu jest aktywny.

Zbadanie kinetyki wymiany wodorowej nad czystym Al_2O_3 , przez przeprowadzenie doświadczeń w przedziale szybkości 0,5 — 1,0 wykazało, że liczba jodowa (65—66) praktycznie nie ulega dalszej zmianie, co wyłącza możliwość zastosowania równania (1) do tego procesu. Kinetyka wymiany wodoru nad czystym Al_2O_3 wymaga dodatkowego zbadania.

Z przebiegu krzywych wynika, że najbardziej aktywne są katalizatory IV i III, składające się:



Najbardziej aktywny jest katalizator IV, który przy szybkości 0,5 obniża liczbę jodową 9 razy. Katalizatory II i V, mimo dużych różnic w zawartości Al_2O_3 i SiO_2 , bardzo są zbliżone pod względem aktywności.



tys. 2

Jak widać na podstawie rys. 2, zależność szybkości reakcji od temperatury podlega równaniu van Hoffa.

$$\log. K = H - \frac{A}{4,574} \cdot \frac{1}{T}$$

gdzie:

- A — energia aktywacji
H — wykładnik częstości zderzeń, prowadzących do aktywacji.

1

Otrzymane punkty zależności $\log K$ od $\frac{1}{T}$

dają prostą. Układając dwa równania dla każdej prostej, można obliczyć energię aktywacji reakcji w obecności badanych katalizatorów. (Przyp. flum.)

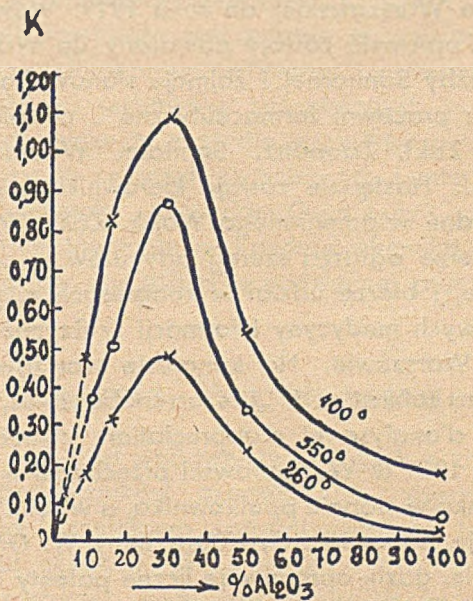
Wielkość energii aktywacji, obliczona na podstawie tych prostych średnio waha się około 4300 kal. i nie zależy od składu katalizatorów, za wyjątkiem katalizatora VI (Al_2O_3), wobec którego wielkość energii aktywacji równa jest ok. 7000 kal.

Rysunek 3 przedstawia zmianę K — stałej szybkości w zależności od procentowej zawartości Al_2O_3 w katalizatorze. We wszystkich izotermach zwraca na siebie uwagę fakt, że optimum aktywności odpowiada katalizatorowi IV (tj. 30% Al_2O_3 i 70% SiO_2). Obliczenia wskazują, że stó-

sunek ten odpowiada związkowi $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ wg składu, bliskiemu minerałowi typu montmoryllonitu i jemu właśnie należy przypisać aktywność katalityczną. W literaturze⁶⁾ istnieją pewne wzmianki o możliwości częściowego powstania montmoryllonitu w podanych wyżej warunkach.

Wracając do analizy krzywych zależności aktywności katalizatorów od ich składu (rys. 1 i 3) łatwo objaśnić przyczynę zbliżonych własności katalizatorów parami II, V i III, IV.

Oczywistym jest, że w wypadku katalizatorów II i V istnieje nieduża liczba aktywnych cząsteczek o składzie $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, tj. stopień zapelnienia powierzchni cząsteczkami aktywnymi jest nieduży.



tys. 3

Naodwrot w wypadku katalizatorów III i IV liczba aktywnych cząsteczek na powierzchni jest duża.

E. T.

Literatura

- 1) S. S. Nametkin i L. N. Abakumowskaja *Z. Obszcz. Chim.* 6,8,1166 (1936);
- 2) F. H. Gayer, *Ind. Eng. Chem.* 25,1122 (1933);
- 3) A. A. Michnowskaja i A. W. Frost, *D.A.N.* 37, 7-8,252 (1942) A. F. Nikolajewa i A. W. Frost, *Z. Obszcz. Chim.* 13, 9-10,733 (1943);
- 4) W. M. Griaznow, W. W. Korobow i A. W. Frost, *D.A.N.* 48, 36 (1945);
- 5) N. J. Kobozew, *Z. Fiz. Chim.* 13, 1 (1939);
- 6) I. D. Siedleckij *D.A.N.* 17,371 (1937); Noll, *Chemie der Erde* 10,129 (1937).

Ze wspomnień o naszych kolegach

Dnia 22 września 1948 r. zmarł ś. p. dr Władysław Popławski, zasłużony pracownik dziedziny przemysłu chemiczno - farmaceutycznego. Urodzony 24 września 1896 w Mirczy, po ukończeniu gimnazjum w Hrubieszowie uzyskał W. Popławski w roku 1901 dyplom mgr farmacji w Warszawie. W roku 1903 dyplom inż. chem. w Karlsruhe, w roku 1908 dyplom dr fil. w Bazylei. Ponadto specjalne studia odbywał w Wyższej Szkole Chemicznej w Milhuzie. Po zdobyciu tak gruntownego wykształcenia pracował przed pierwszą wojną światową w łódzkim przemyśle włókienniczym jako chemik kolorysta, następnie pełnił obowiązki asystenta na Politechnice Warszawskiej do roku 1919. Wówczas dr W. Popławski zostaje powołany do Wojskowej Służby Sanitarnej i zajmuje stanowisko kierownika pracowni farmaceutyczno - chemicznej Wojsk. Zakł. Zaopatr. Sanitarn. Wądzawa-Powązki. Następnie zostaje kierownikiem Instytutu Badań wspomnianego Wojsk. Zakł. W tym charakterze ogłasza szereg artykułów w prasie fachowej i bierze udział w kongresach międzynarodowych medycyny i farmacji w Rzymie, Paryżu i Warszawie. Na kongresie warszawskim wygłasza referat p. t. „Les arsenobenzoles, methodes d'analyse et d'appréciation chimique”. W roku 1929 dr W. Popławski przechodzi w stan spoczynku w stopniu ppułkownika, a w roku 1931 obejmuje stanowisko dyrektora firmy W. Gręsecki i S-owie, gdzie opracowuje liczne patenty i metody produkcji środków leczniczych. Wśród ważniejszych osiągnięć tego okresu można wy-

mienić: uruchomienie produkcji związków inozyto-fosforowych, wg. opracowanych przez dr Popławskiego metod, podjęcie produkcji środka dermatologicznego „Biotol” (jodek dwu - jodo - dwutymolo - bizmutowy), „Glucordiny” (specyfik odpowiadający Coraminie). Wojna przeszkodziła uruchomieniu produkcji związków pyrazolonowych.

Od roku 1945 pracuje w znajdującej się pod zarządem państwowym Pabianickiej Spółce Akcyjnej Przemysłu Chemicznego na stanowisku dyrektora technicznego. Przystępując z dawnym zapałem do działalności w dobrze sobie znanej dziedzinie, organizuje w Fabryce Pabianickiej laboratorium syntetyczne, przyciąga kilku młodszych chemików, z którymi wspólnie opracowuje środki lecznicze i uruchamia ich produkcję.

W roku 1947 wskutek choroby wycofuje się na stanowisko kierownika prac badawczo - naukowych, chętnie współdziałając z Wydziałem Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Prowadzi prace dyplomowe studentów, opiekując się i pomagając im w trudnym powojennym okresie. Za działalność na tym polu otrzymuje podziękowanie Rektora Politechniki.

W pamięci licznych przyjaciół i wychowanków pozostanie dr Władysław Popławski jako realizator ścisłej współpracy nauki z przemysłem, jako jeden z pionierów polskiej wytwórczości chemiczno-farmaceutycznej, jako doświadczony chemik, chętnie użyczający swej rozległej wiedzy młodszym i najmłodszym kolegom.

K O M U N I K A T Y

Między 19-tym a 25-tym sierpnia roku 1949 odbędzie się w Cambridge

I Międzynarodowy Kongres Biochemiczny.

Program Kongresu przewiduje prace, zwiedzanie stacji doświadczalnych oraz odczyty w 11 następujących sekcjach:

1. Żywnienie zwierząt i ogólna przemiana materii;
2. Chemia mikrobiologiczna;
3. Enzymy i przemiana tkanki;
4. Proteiny;

5. Biochemia kliniczna;
6. Struktura i synteza substancji biologicznych;
7. Cytochemia;
8. Pigmenty biologiczne;
9. Hormony i steroidy;
10. Chemoterapia i immunoterapia;
11. Biochemia roślinna.

Autorzy prac zgłoszonych na Kongres proszeni są o nadesłanie streszczeń swych prac, obejmujących nie więcej niż 400 słów w formie nadającej się do druku w specjalnie na ten cel wydawanej publikacji.

Karty zgłoszenia uczestnictwa w Kongresie można otrzymać w każdym z Oddziałów Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Ukazały się z druku:

1. **Tom I.** Wydawnictwa „Chemia i Technika” pod tytułem „Atom i cząsteczka”.

Treść:

a) **Elektronowa teoria budowy związków chemicznych**

1. Układ periodyczny pierwiastków w świetle elektroniki — Prof. T. Miłobędzki;
2. Elektronowa teoria wiązań — Doc. W. Tomassi;
3. Zdolność do reakcji związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań — Doc. Z. Macierewicz;

b) **Zagadnienia fizyki i chemii jądra atomowego**

1. Jądro atomowe — Prof. A. Dorabalska;
 2. Promieniotwórczość naturalna — prof. A. Dorabalska;
 3. Promieniotwórczość sztuczna — prof. A. Dorabalska;
 4. Bomba atomowa — Prof. A. Dorabalska;
- Cena 1 egzemplarza . . . 260 zł.
Dla abonentów 200 zł.
2. Aktywność w termodynamice chemicznej — Doc. W. Tomassi, część tomu IV.
Cena 1 egzemplarza . . . 120 zł.
Dla abonentów 90 zł.

W grudniu ukaze się tom II tegoż wydawnictwa: „Współczesna synteza środków lekarskich”.

Zgłoszenia na wydawnictwo „Chemia i Technika” należy kierować pod adresem: Mgr. W. Minorska — Warszawa, ul. Lwowska 17 Delegatura C.Z.P.Chem., wpłaty zaś wnosić do P.K.O. 1-2101 Warszawa, właściciel r-ku Kasa i Urzędu Skarbowego — Warszawa na r-k bieżący 329.

W lutym 1949 roku wyjdzie z druku

„KALENDARZ CHEMICZNY”

wydawany przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, Oddział w Łodzi.

Nowe wydanie „Kalendarza Chemicznego” zostało znacznie rozszerzone w porównaniu do poprzedniego. Zawarte w nim dane oparte są na najnowszych dostępnych źródłach naukowych i technicznych.

„Kalendarz Chemiczny” ukaze się w formacie znormalizowanym (B₆) i zawierać będzie około 750 do 800 stron druku, w tym około 70% tablic i rysunków.

Jak i poprzednie wydanie, „Kalendarz Chemiczny” pomyślany jest przede wszystkim jako podręczny informator techniczny i naukowy dla inżynierów i techników, zatrudnionych w przemyśle chemicznym oraz dla wszystkich osób studiujących w szkołach technicznych i interesujących się chemią. „Kalendarz Chemiczny” jest nieodzownym towarzyszem każdego chemika, dającym nieocenione usługi w codziennej pracy.

Chemia Współczesna

Taki jest tytuł wydawnictwa książek o charakterze podręczników akademickich, zaprojektowanego i częściowo zorganizowanego jeszcze podczas okupacji (1941) przez profesorów i docentów chemii szkół akademickich warszawskich, poznańskich i częściowo lwowskich. Obecnie wydawnictwo to pozostaje pod patronatem i zarządem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

„Chemia Współczesna” zgodnie z pragnieniem organizatorów, a potrzebą ogółu chemików polskich ma utrzymywać ten ogół teraz i stale w przyszłości na wysokim światowym poziomie naukowym. Wydawnictwo będzie tedy zbiorem opracowań takich wykładów, jakie się miewa z chemii czystej dla kończących studia, dla dyplomantów i osób już pracujących zawodowo, ale przecież pragnących dokształcać się przez uprawianie samouctwa w najszlachetniejszym znaczeniu tego słowa. Rozmiar każdego opracowania (oddzielnego tomu) ma odpowiadać 7—15 arkuszom druku. To ograniczenie rozmiaru książek pociągnie za sobą ich taniość; również i nakład będzie musiał być ograniczony, aby wydane książki znalazły pokup, prędko się rozchodzi-

ty, a więc, aby mogły być często na nowo wydawane. „Chemia Współczesna” będzie tym sposobem podążała za postępem wiedzy i nauki, o co przecież głównie chodzi!

W roku przeszłym Zarząd P.T.Ch. zaprosił do Łodzi na konferencję tyjącą się „Chemii Współczesnej” głównie tych chemików, którzy już uprzednio podczas okupacji zostali dla tego wydawnictwa pozyskani. Ograniczenie liczby osób zaproszonych zostało wywołane trudnościami natury finansowej i lokalowej. Rzecz pewna, że krąg autorów będzie się rozszerzał w miarę jak wydawnictwo zacznie działać, zdobywszy przedtym na to odpowiednie środki.

Te środki udało się właśnie uzyskać dopiero w tym roku dzięki łaskawemu poparciu Wydziału Nauki Ministerstwa Oświaty. Na razie będą mogły być wydane już gotowe do druku dwa opracowania: prof. W. TRZEBIATOWSKIEGO „Struktura i konstytucja metali i ich związków” oraz prof. A. DORABIALSKIEJ „Promieniotwórczość i izotopia”. Z kolei ukazą się: prof. W. TOMASIEGO i prof. T. MIŁOBĘDZKIEGO: „Powstawanie cząsteczek w świetle ich struktury i konstytucji” i prof. W. ŚWIĘTOSŁAWSKIEGO „Oczyszczanie substancji chemicznych” i inne już obiecane lub przecież mogące być jeszcze obiecane przez Kolegów, choćby nawet dotąd nie należących do grona współautorów wydawnictwa. Nie można jednak spodziewać się w obecnych warunkach wydawniczych, aby w pierwszym roku udało się wypuszczać w świat więcej niż po jednej książce na kwartał. Zapoznanie się Kolegów z tymi pierwszymi książkami niewątpliwie pociągnie za sobą zainteresowanie się następnymi, więc pociągnie za sobą rozwój tego naukowego poczynania, a wskutek tego, być może, większą nań subwencję.

Na konferencji łódzkiej ustalone zostało właściwe przeznaczenie „Chemii Współczesnej”: mają to być utrzymane na wysokim poziomie opracowania wykładów akademickich, ale bynajmniej nie naukowe monografie. O tym niech

świadczą omawiane na konferencji tytuły opracowań treści tak ogólnej, jak: termodynamika chemiczna, statyka i kinetyka, stany skupienia materii, struktura ciał, koloidowość, termochemia, fotochemia, elektrochemia, magnetochemia, polarografia i polarometria; związki kompleksowe, barwniki naturalne, substancje organiczne wielocząsteczkowe, wolne rodniki organiczne, architektura i dynamika cząsteczek substancji organicznych, witaminy, hormony...

Została na tejże konferencji ustalona teza, że całe grono autorów powinno ręczyć za dobór, wartość treści i formy wydawanych książek w ten sposób, że każde opracowanie będzie przeglądane przez najlepiej znających się na temacie kolegów i w zgodnym porozumieniu z autorem, w razie gdyby zaszła tego potrzeba, korygowane — nie tylko co do treści, ale również co do sposobu ekspozycji i języka.

„Chemia Współczesna” stanowi obecnie przy Zarządzie P.T.Ch. sekcję, posiadającą swój odrębny budżet i swego w jednej osobie głównego redaktora i administratora. Mianowicie, konferencja Łódzka w tajnym głosowaniu kartkami zaproponowała na głównego redaktora — administratora prof. TADEUSZA MIŁOBĘDZKIEGO, a do komitetu redakcyjnego prof. prof. OSMANA ACHMATOWICZA, ALICJĘ DORABIALSKĄ, WIKTORA KEMULĘ i TADEUSZA URBAŃSKIEGO. Wybór tych osób do kierownictwa „Chemii Współczesnej” i plan działania tego wydawnictwa zostały przez Zarząd Główny P.T.Ch. zaakceptowane.

Przystępując do pracy kierownicy „Chemii Współczesnej” zwracają się do ogółu Kolegów — Chemików z gorącą prośbą o życzliwe poparcie ich usiłowań; ale również z prośbą o łaskawe uwagi co do organizacji tej nowej placówki.

Adres wydawnictwa: Warszawa, Koszykowa 75 Gmach Technologii Chemicznej. Sekretariat Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

W imieniu Komitetu Redakcyjnego
Prof. Tadeusz Miłobędzki

Wskazówki dla autorów

1. Pisząc artykuł lub referat, należy uwzględnić obok przedwojennej — również nowszą (wojenną) i najnowszą (powojenną), literaturę polską i obcą, oraz ewentualne patenty. Zwraca się szczególną uwagę na celowość korzystania z angielskich opracowań dotyczących przemysłu niemieckiego.

2. W końcu artykułu należy podać pełny spis literatury, z której korzystał autor, przy czym należy używać skrótów i oznaczeń, opracowanych przez Amer. Chem. Soc. (stosowanych w „Chemical Abstracts”).

3. Należy zwracać uwagę na poprawną polszczyznę, unikając w szczególności barbarzyzmów

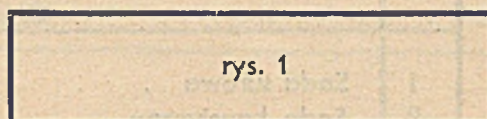
językowych i niewłaściwego, (przestarzałego lub nie polskiego) słownictwa. Należy pisać zdaniami krótkimi, bez nadmiernej ilości zdań wtrąconych.

4. Do każdego artykułu powinno być dołączone streszczenie, możliwie krótkie (np. 2 — 3 zdania).

5. Tytuł, oraz streszczenie należy przetłumaczyć na język angielski lub francuski, albo rosyjski. Jeśli autor nie zna żadnego z tych języków, powinien podać w jednym z nich, przynajmniej nomenklaturę techniczną tytułu i streszczenie.

6. Maszynopis (w 2-ch egzemplarzach) powinien być pisany jednostronnie z podwójnym od-

stępem między wierszami i marginesem ok. $\frac{1}{4}$ szerokości strony. Miejsca na rysunki należy zaznaczyć:



7. Rysunki powinny być wykonane tuszem na oddzielnych kartkach kalki lub białego rysunkowego papieru w skali 3 : 1. Najmniejsza wielkość cyfr i liter na rysunkach (wykresach) wynosi 6 mm.

8. Artykuł musi być podpisany pełnym imieniem (nie tylko pierwszymi literami) i nazwiskiem oraz winien być podany adres autora.

Przemysł chemiczny w październiku 1948 r.

W miesiącu październiku br. produkcja przemysłu chemicznego osiągnęła najwyższy dotychczas notowany poziom.

Ogólna wartość wyrobów wg. cen podstawowych przekroczyła cyfrę 94,7 milj. zł., co stanowi 122% planu.

Znaczna poprawa w dostawach energii elektrycznej, a także dokonanie kilku ważnych usprawnień technicznych w **Państwowej Fabryce Związków Azotowych w Mościcach** — pozwoliła na uzyskanie wysokiej produkcji w dziale syntezy azotu, a zwłaszcza w saletraku.

Szczytowy poziom osiągnięto w październiku również w produkcji tak zasadniczego artykułu jak kwas siarkowy.

W Zjednoczeniu Przemysłu Nieorganicznego zaznaczył się poważny wzrost nieomal w całym asortymencie wytworzanych wyrobów, szczególnie wysoki w produkcji szkła wodnego, minii i glejty, farb suchych i ultramaryny. W dziale sodowym na skutek opóźnienia w dostawie materiałów inwestycyjnych i remontów w obu głównych fabrykach (Fabryka Sody „Solvay” w Mątwach i Fabryka Sody „Solvay” w Borku Fałęckim) nie udało się jeszcze osiągnąć cyfr zaplanowanych — mimo wzrostu produkcji.

W Zjednoczeniu Przemysłu Koksochemicznego zaznaczył się również wydatny wzrost po uru-

chomieniu Koksowni w Zaborzu i to zarówno w produkcji koksu (o 14%), jak i wyrobów smołowych (zwłaszcza paku) i częściowo benzolowych. Z innych ważniejszych wyrobów podkreślić należy również wydatne zwiększenie produkcji siarczanu amonu i elektrod węglowych.

W pozostałych Zjednoczeniach produkcja podstawowych artykułów wzrosła również nader poważnie.

W Zjednoczeniu Przemysłu Organicznego produkcja barwników i kwasu octowego.

W Zjednoczeniu Przemysłu Gumowego produkcja opon motocyklowych, dętek samochodowych i rowerowych, tkanin gumowych i ceraty.

W Zjednoczeniu Przemysłu Przetwórczo - Tłuszczowego produkcja proszku do prania, gliceryny, stearyny, kleju kostnego i skórniego.

W Zjednoczeniu Przemysłu Farb i Lakierów produkcja farb suchych i minii.

Z dokonanych w październiku poważniejszych prac inwestycyjnych na czołowe miejsce wysuwa się uruchomienie odbudowanej całkowicie od podstaw koksowni „Zaborze”.

Współczynniki wykonania planu ważniejszych artykułów wzgl. ich grup przytoczono w zamieszczonej poniżej tablicy.

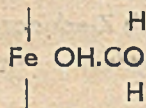
PRODUKCJA WAŻNIEJSZYCH ARTYKUŁÓW

L. p.	A r t y k u ł	% wykonania planu
1	Soda surowa	83,6
2	Soda kaustyczna	99,0
3	Karbid (ogółem)	119,2
4	Kwas solny	118,6
5	Sól glauberska	125,3
6	Superfosfat	118,2
7	Azotniak	117,1
8	Saletrzak	119,7
9	Tlen	129,7
10	Produkty benzynowe	108,6
11	Produkty smołowe	126,1
12	Barwniki	135,3
13	Mydło do prania	104,7
14	Proszek do prania	120,6
15	Farby olejne i lakiery (ogółem)	109,4
16	Ultramaryna	122,1
17	Dętki wszelkie	116,8
18	Opony wszelkie	125,0

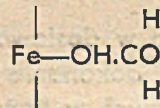
Errata

Nr 4 kwiecień 1948 r.

str. 201 zamiast



winno być



Nr 7 — 8 lipiec — sierpień 1948 r.

str. 411 II szpalta, wiersz 7 od góry zamiast: „całkowicie” winno być: „końcowo”.

Prenumerata roczna 2000.— zł., 1/2 roczna 1000. —

Cena numeru 200.—zł

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian,
Prof. Leśniński Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamoycki Tadeusz,

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.02. Konto w P. K. O. Nr 1-4680. Redaktor Inż. F. Wajngol

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 40.000 zł., 1/2 strony 25.000 zł., 1/4 strony 15.000 zł.

Nr 985. Spółdz. Wydawn. „WIEDZA” Druk. Nr 8, W-wa, ul. Piusa XI Nr 15. B-66915