

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (26) III



T R E Ś C:

C O N T E N T S:

	Str.		Page
Chemia Pirydoksyny (Witaminy B 6) — <i>prof. T. Urbański</i>	193	Chemistry of Pyridoxine (Vitamin B 6) — <i>by Prof. T. Urbański</i>	193
Porównanie benzoli surowych z gazowni i koksowni — <i>inż. J. Gepner-Szapkowski</i>	200	Comparative Analysis of Crude Benzol from Gasoven and Coke-oven — <i>by J. Gepner-Szapkowski</i>	200
Zagadnienie rozbudowy przemysłu olejarskiego — <i>dr S. Namysłowski</i>	209	Problems of Development of the Polish Oil and Fats Industry — <i>by Dr S. Namysłowski</i>	209
<i>Ze świata</i>		<i>From the World</i>	
Stan obecny Przemysłu Chemicznego w niektórych krajach — <i>prof. T. Trepka</i>	214	State of the Chemical Industry of to-day in Different Countries — <i>by Prof. E. Trepka</i>	214
Tyloza w przemyśle mydlarskim — <i>dr I. Bursztyn</i>	217	Tylose in the Soap - Industry — <i>by Dr I. Bursztyn</i>	217
<i>Przegląd technicznej prasy zagranicznej.</i>		<i>Review of Technical Foreign Press.</i>	
W. B r y t a n i a		G r . B r i t a i n .	
Nowsze zdobycze z zakresu syntezy środków leczniczych — <i>inż. H. Bojarska</i>	219	Some new achievements in synthetic therapeutics by <i>H. Bojarska</i>	219
U. S. A.		U. S. A.	
Australia, Meksyk — <i>W. P.</i>	221	Australia, Mexico — <i>by W. P.</i>	221
U. S. S. R.		U. S. S. R.	
Rola „Dispatcher” w przemyśle chemicznym — <i>Z. R.</i>	222	„Dispatcher's” Role played in Chemical Industry — <i>by Z. R.</i>	222
Wysoko temperaturowa piroliza mazutu — <i>E. T.</i>	223	High Temperature Pyrolysis of Tar — <i>by E. T.</i>	223
<i>Przegląd patentów.</i>	225	<i>Patents Review</i>	225
Komunikaty	227	Notices	227
Statystyka	228	Statistics	228

LABORATORIUM CHEMICZNE
Z. Krzemiński

Kraków, Św. Sebastiana 7, tel. 56-04

poleca

FOSFORANY SODOWE, AMONOWE

== oraz inne preparaty chemiczne, czyste i „pro analysi” ==

Chemia Pirydoksyny

(Witaminy B 6)

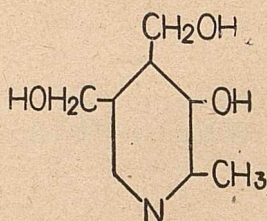
T. URBĄŃSKI



W s t ę p.

Pirydoksyna, inaczej Adermina, czyli Witamina B 6 jest jednym z najmłodszych członków wielkiej rodziny, obejmującej grupę witamin B. Mimo to zyskuje coraz większe znaczenie w leczeniu pewnych przypadków anemii i zaburzeń nerwowych. Miara zainteresowania się Witaminą B 6 jest np. fakt, że w 1946 r. firma amerykańska Merck & Co, Inc. buduje w Elkton, Virginia, USA, fabrykę tej witaminy kosztem ok. 1,5 miliona dolarów (Science 104, 54, 1946).

W pracach opisanych niżej udowodniono budowę pirydoksyny jako 2-metylo-3-hydroksy — 4,5-dwuhydroksymetylopirydyny (I).



I.

Jest to więc pochodna β - hydroksypirydyny.

Na fakt pokrewieństwa ogólnie „Witamin B” z β -hydroksypirydyną wskazał po raz pierwszy R. R. Williams już w r. 1921 (J. Ind. Eng. Chem. 13, 1107, 1921), a więc w czasie, gdy jeszcze nie rozdzielono zespołu witamin B na poszczególne człony.

Pierwszą wskazówkę o istnieniu witaminy B 6 w drożdżach, otrębach ryżowych i wątrobie, podaje amerykański biochemik P a u l G y ö r g y i współpracownicy w 1934 — 35 (Nature, 133, 498, 1934; Birch, P. G y ö r g y i H a r r i s. Biochem. J. 29, 2830, 1935).

Autorzy ci określają Witaminę B 6, jako czynnik przeciw pelagrze (co później okaza-

ło się niesłuszne, gdyż czynnikiem tym jest Witamina B 2 i kwas nikotynowy).

Ten sam autor stwierdza w dalszej pracy (B i r c h i P. G y ö r g y, Biochem. J. 30, 304, 1936), że Witamina B 6 ma własności zasady azotowej i tworzy chlorowodorek o temp. topn. 204—206° (z rozkładem). Następnie P. G y ö r g y podaje (J. Am. Chem. Soc. 60, 983, 1939) sposób wyodrębniania witaminy B 6 z otręb ryżowych:

ekstrakt w HCl ($pH = 1,4$) przepuszcza się przez kolumnę z ziemią okrzemkową. Wymywa się z niej wolną zasadę roztworem Ba (OH)₂, roztwór wolnej zasady odsącza i przesącz zadaje się kwasem siarkowym, celem usunięcia Ba. Przesącz od BaSO₄ zobojętnia się Na OH, odparowuje do sucha. Wolną zasadę witaminową ekstrahuje się alkoholem, zadaje eterem, odsącza osad powstający od zamrożenia i przesącz odparowuje.

Witaminę B 6 wyciąga się wodą z osadu.

Budowa i synteza Pirydoksyny.

Prace nad budową Witaminy B 6 podejmuje następnie R i c h a r d K u h n i G. W e n d t. W serii prac (Ber. 71, 780, 1118, 1534, 1938) podają opis pewnych własności chemicznych produktu wyodrębnionego z otręb ryżowych i drożdży. Autorzy ustalają wzór empiryczny chlorowodoru (t. topn. 204—205°) C₅H₁₂ O₃NCl. Substancję tę działaniem bezwodnika octowego przeprowadzili w pochodną acetylową, a działaniem dwuazometanu w eter metylowy. Doświadczeniami tymi stwierdzili obecność 3 grup OH, z czego jedna grupa ma charakter fenolowy, a dwie pozostałe alkoholowy.

Dalszym poważnym krokiem naprzód było stwierdzenie przez tychże autorów (R. K u h n i W e n d t. Ber. 72, 305, 1939) na podstawie widma absorpcji w ultrafiolecie, że Witamina B 6 jest pochodną β - hydroksypirydyny.

Utlenienie eteru metylowego witaminy B 6 daje według tych autorów kwas trójasadowy, który przez silne ogrzewanie tworzy bezwodnik, tracąc jednocześnie 1 mol. CO_2 . Kwas trójasadowy daje z FeSO_4 krwiste zabarwienie, charakterystyczne dla kwasów pirydyno-karbonowych z grupą karboksylową w pozycji α .

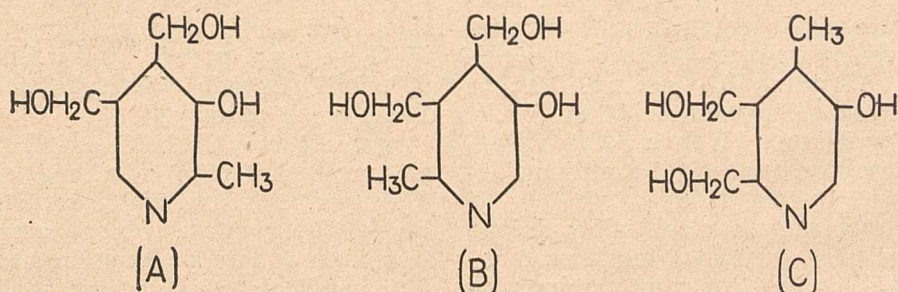
Po utracie jednej grupy karboksylowej (przez sublimowanie) tworzący się kwas dwuzasadowy reakcji tej nie daje, co dowodzi, że odszczepiona grupa CO_2 zajmowała pozycję α . Z faktu, że kwas dwuzasadowy tworzy bezwodnik, należy wnioskować, że obydwie pozostałe grupy zajmują pozycję *orto* względem siebie.

Kuhn i Wendt podają nast. możliwe trzy wzory witaminy B 6, oparte na tych spostrzeżeniach (II A, B i C):

dowego, posiadający wzór III A, identyczny z produktem otrzymanym poprzednio z witaminy B 6. Tą drogą udowodnili tę właśnie budowę (III A).

Następnie publikacja R. Kuhna z Wendtem i K. Westphalem. (Ber. **72**, 310, 1939) podaje, że ostrożnie utlenienie metylowego eteru witaminy, w czasie którego metylowa grupa pozostaje niezmienną, tworzy kwas dwuzasadowy (IV), który nie daje barwnej reakcji z FeSO_4 . Stąd wniosek, że grupa metylowa jest w pozycji α . Wobec tego mogą być brane pod uwagę tylko wzory (II A) i (B). Natomiast wzór (C) odpada.

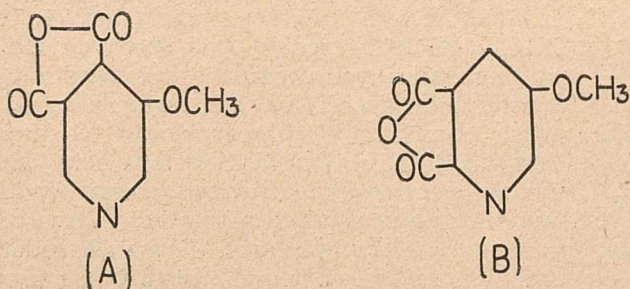
Kwas dwuzasadowy został przyrządzony syntetycznie. Na podstawie syntezy ustalili, że ma on budowę (IV), z czego wypływa,



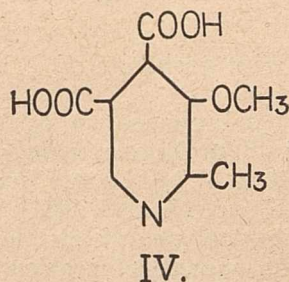
II.

Bezwodnik kwasu dwuzasadowego może zaś mieć wzór III A lub B:

że budowa Witaminy B 6 odpowiada wzorowi (II A).



III.

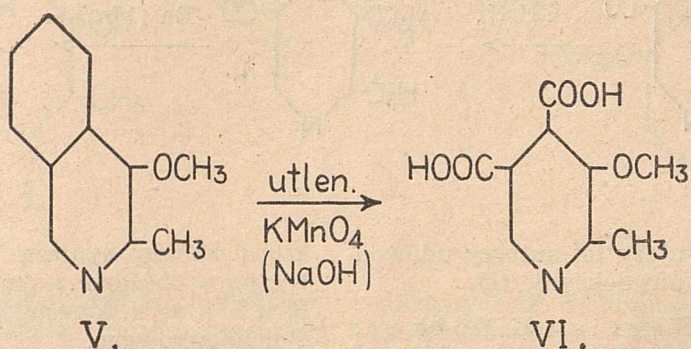


W następnej pracy R. Kuhn, Andersag, K. Westphal, Wendt (Ber. **72**, 309, 1939) podają, że przyrządzili syntetycznie metylowy eter bezwodnika kwasu dwuzasa-

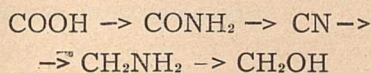
Dalsze potwierdzenie budowy Pirydoksyny zostało dostarczone przez R. Kuhna, K. Westphala, Wendta i O. Westphala. (Naturwiss. **27**, 469, 1939) w drodze

następujących przemian 3-metylo 4-metoksy — izochinoliny (V) jako substancji wyjściowej:

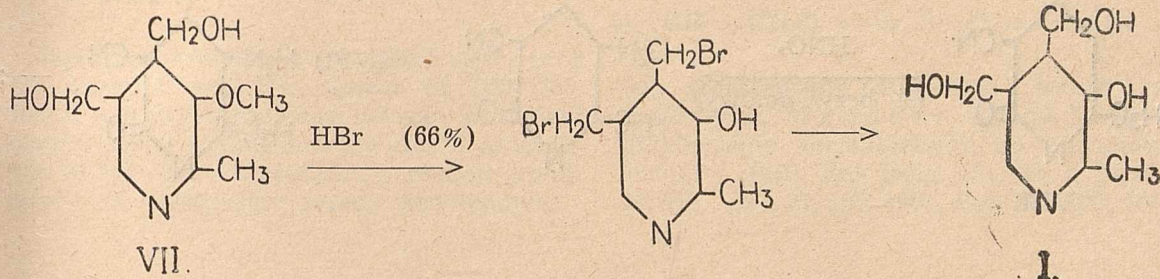
W tym samym czasie amerykańscy autorzy (z laboratorium badawczego Mercka w USA) — S. A. Harris, E. J. Stiller,



Tworzy się pochodna kwasu cynchomerowego (V), w której grupy karboksylowe można przeprowadzić w grupy hydroksymetylowe w drodze nast. szeregu przemian:



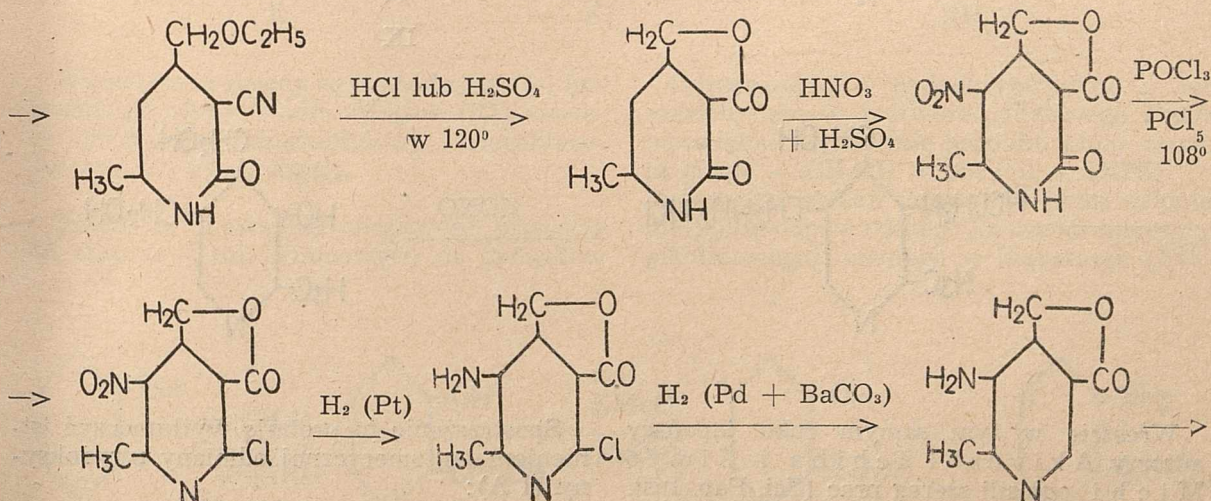
K. Folkers (J. Am. Chem. Soc. **61**, 1242, 1939; również E. J. Stiller, J. C. Keresztesy, J. R. Stevens, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1237, 1939) podali inny dowód budowy kwasu dwuzasadowego (IV) otrzymanego przez utlenienie eteru metylowego pirydoksyny:

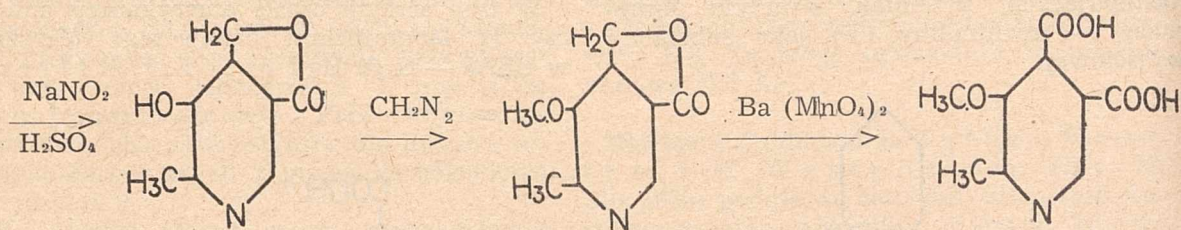


Utworzony eter metylowy witaminy B₆ (VII) może być poddany hydrolizie stęż. HBr i daje właściwą witaminę: (również R. Kuhn i Wendt, Ber. **72**, 311, 1939).

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 +$
etoksyacetyloaceton

+ $\text{CNCH}_2\text{CONH}_2$ $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{piperydyna}}$
cyjano-acetamid



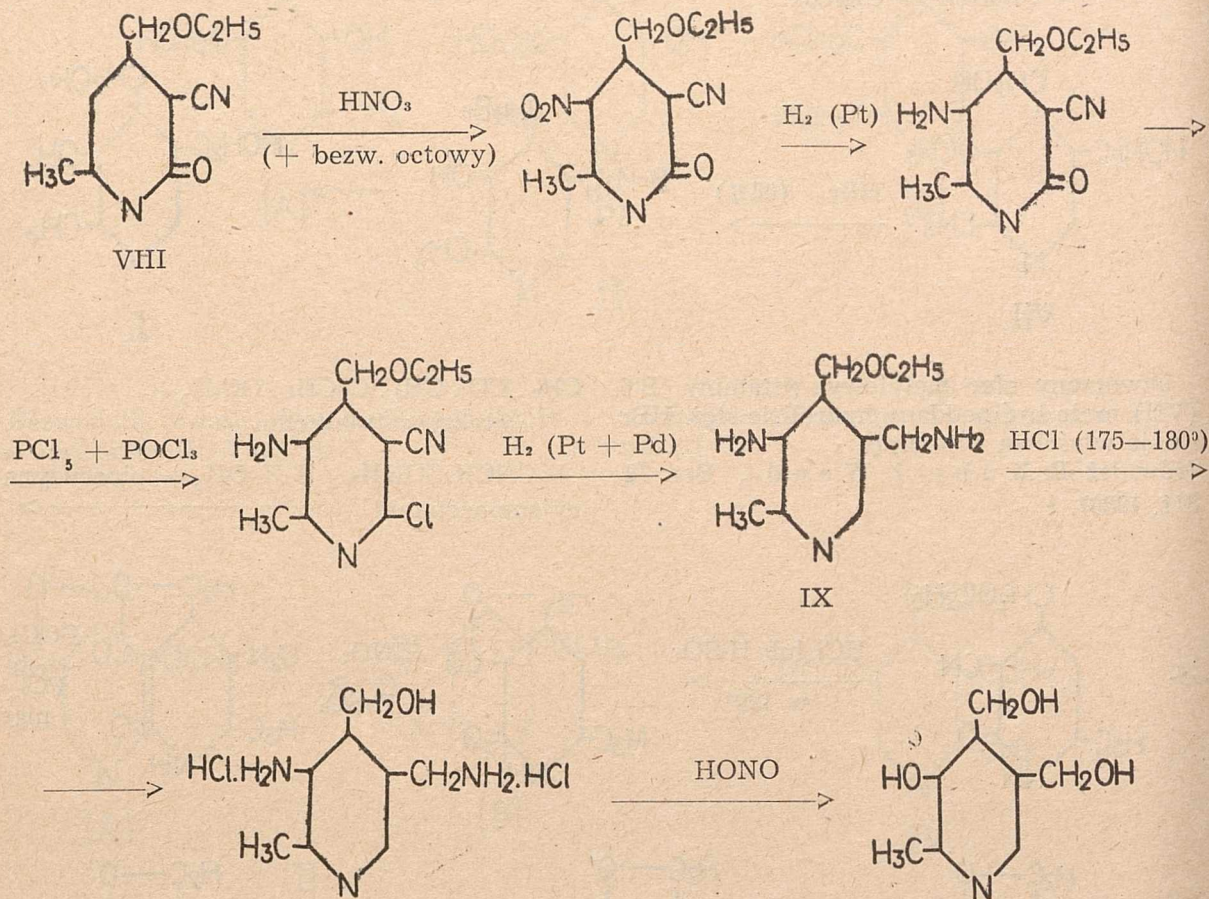


Na podstawie syntezy tej autorzy udowodnili więc budowę pirydoksyny (I).

Następnie S. A. Harris i K. Folkers ogłaszają prace nad syntezą tej substancji (J. Am. Chem. Soc. **61**, 1245, 3307, 1939), wychodząc z przyrządzonego przez siebie poprzednio: 3-cyjano-4-etoksymetylo-5-nitro-6-metylo-2-pirydonu (VIII). Oto synteza tych autorów w postaci przez nich udoskonalonej:

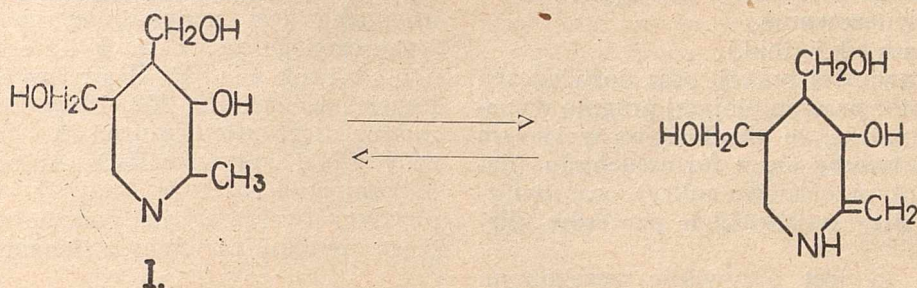
które kończą syntezą Witaminy B₆, identyczną w zasadzie z syntezą, dokonaną przez K u h n a z kwasu 2-metylo-3-metoksycynchomerowego.

Autorzy japońscy spostrzegają nadto ciekawe zjawisko: metylowanie pirydoksyny dwuazometanem prowadzi nie tylko do utworzenia się eteru, lecz również pewnej ilości N-metylowej pochodnej.



Wreszcie w tym samym roku japońscy autorzy Akivosshi Ichiba i Kimyo Michi ogłosili szereg prac (Sci. Pap. Inst. phys. chim. Res. **35**, 73, 1938; **36**, 1, 173, 1939),

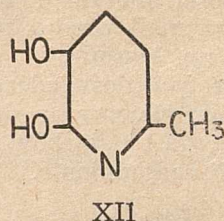
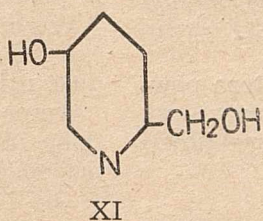
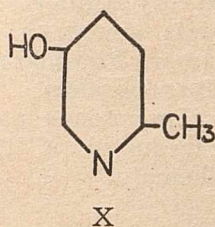
Spostrzeżenie to próbują wytłumaczyć istnieniem tautomerycznej odmiany pirydoksyny (I A):



Nie wydaje się, aby pogląd ten był słuszny. Natomiast spostrzeżenie autorów japońskich nabiera specjalnego znaczenia w świetle nowszych prac nad tzw. Ψ - Pirydoksyną, czyli Pirydoksamina, o której mowa dalej. Możliwe, że autorzy mieli pewną ilość pirydoksaminy w pirydoksynie. Grupa aminowa pirydoksaminy ulec może z metylowaniem pod wpływem dwuazometanu.

Biosynteza Pirydoksyny.

Japoński badacz K. A s o ogłosił szereg prac (J. Agric. Chem. Soc. Japan **16**, 249, 253, 1940), w których rozmaite heksozy poddawał ogrzewaniu z solami amonowymi w autoklawie w 150—160°. Z produktów reakcji wyodrębnił on następujące zasady pirydynowe:

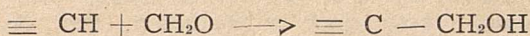


Wszystkie te zasady są pochodnymi β - hydroksy-pirydyny. Nadto związek (XI) zawiera grupę hydroksymetylową, charakterystyczną dla pirydoksyny.

Praca ta udowadnia możliwość przejścia od cukrów i soli amonowych do związków

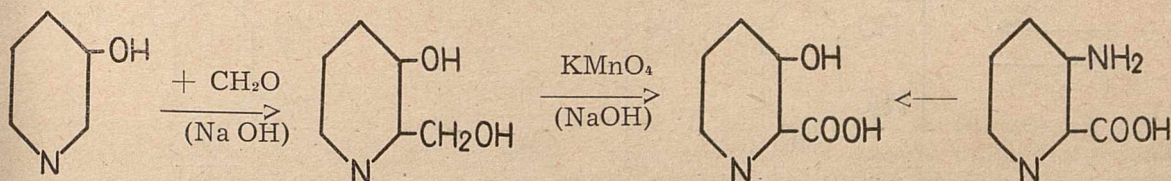
zblizonych do Witaminy B 6 i poddaje myśl, że właśnie tego rodzaju synteza zachodzi w żywych organizmach, produkujących tę Witaminę.

Autor artykułu niniejszego w pracy swej (T. U r b a ń s k i J. Chem. Soc. 1946, 1104) wyszedł z założenia, że grupy — CH_2OH mogą tworzyć się przez przyłączenie formaldehydu do węgla, związanego z ruchliwym wodorem:



(np. powstawanie saligeniny z fenolu i formaldehydu, M a n a s s e. Ber. **27**, 2409, 1894, przyłączenie formaldehydu do nitrometanu H e n r y, Bull. Roy Belg. (3), **32**, I, 36, 1896, **33**, 412, 1897; **37**, 162, 1901; Ber. **38**, 2027, 1905).

Ogrzewając β - hydroksypirydynę z formaldehydem w roztworze 10%-wego NaOH wyodrębnił on istotnie produkt, który zawiera grupę — CH_2OH w pozycji α (XIII). Budowę substancji udowodnił przez utlenienie jej do odpowiedniego kwasu (3-hydroksypikolinowego), znanego w literaturze (XIV)



przyrządzonego z kwasu 3-aminopikolinowego przez dwuazowanie.

(T. Urbanśki *ibid.*).

Na podstawie tej reakcji oraz doświadczeń K. Aso autor pracy niniejszej pragnie wypowiedzieć hipotezę, że **pirydoksyna w żywym organizmie tworzy się z formaldehydu** (dającego ewent. przejściowo **cukry**), oraz **związków azotu przy współdziale procesów utlenienia**.

Hipoteza ta jest oczywiście szczególnym przypadkiem teorii Alfreda Baeyera (1870) o asymilacji węgla przez redukcję CO₂ z przejściowym utworzeniem formaldehydu.

Szereg autorów rozwija tę teorię w zastosowaniu do przyswajania azotu i biosyntezy związków azotowych. Tak więc Baudisch (Ber. 44, 1009, 1911) przypuszcza, że pierwszym krokiem asymilacji azotu w roślinach jest tworzenie się kwasu formhydroksamowego (z formaldehydu i obecnych w roślinach azotynów).

Kwas formhydroksamowy miałby następnie reagować z formaldehydem, tworząc szereg zasad azotowych, w tej liczbie zasady pirydynowe, występujące w roślinach (Ber. 46, 113, 1913; 49, 1159, 1167, 1176, 1916; 50, 652, 1917; 51, 793, 1918; Z. angew. Ch. 26, 612, 1913).

Doświadczenia te potwierdził E. C. C. Bally ze współpracownikami (Bally, Photosynthesis, p. 131 — 164, London 1940). W szczególności wspólnie z Miss Morrisson stwierdził obecność pirydyny w produktach fotoreakcji formaldehydu z amoniakiem.

W obecności metylo i dwu-metyloaminy autorzy otrzymali produkty bardziej skomplikowane, np. **koniinę**.

W świetle tych doświadczeń hipoteza powstawania **pirydoksyny** w drodze biosyntezy z formaldehydu i związków azotu wydaje się mieć pewne uzasadnienie.

Przypuszczenie współdziału procesów utlenienia jest uzasadnione na podstawie stwierdzonego przez H. Fischera, T. Yoshioaka i P. Hartmanna (Z. Physiol. Chem. 212, 152, 1932) faktu, że pirydyna ulega utlenieniu na β —hydroksypirydynę pod wpływem H₂O₂. Autor pracy niniejszej stwierdził, że ślady β —hydroksypirydyny tworzą się już pod wpływem dłuższego kontaktu pirydyny z tlenem powietrza.

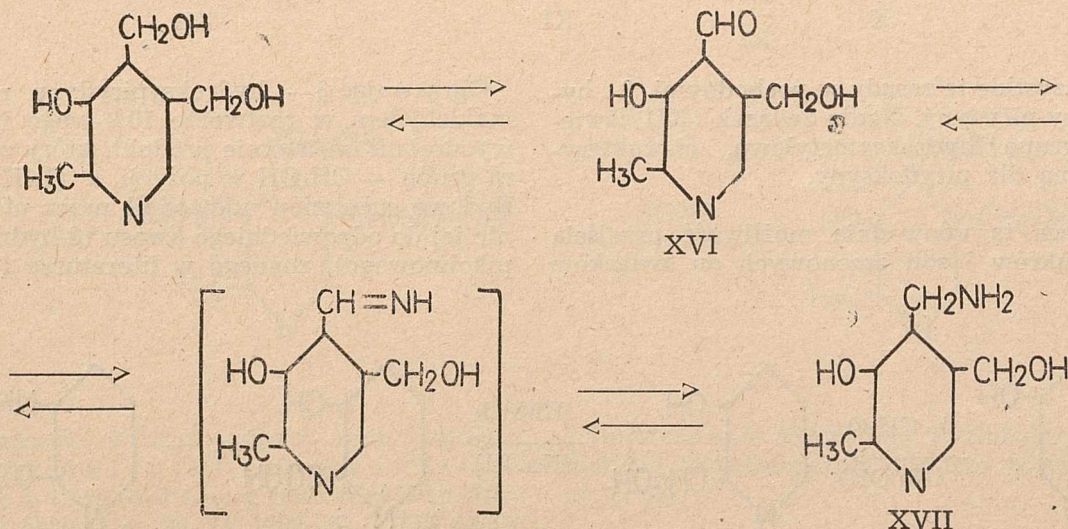
Pirydoksamina, czyli Ψ — Pirydoksyna

Amerykańscy autorzy E. E. Snell, Guirard i R. J. Williams (J. Biol. Chem. 143, 519, 1942) spostrzegli, że **Streptococcus lactis R** rozwija się szybko na pożywce, do której dodano pirydoksynę. Rozwój ten zachodzi jednak znacznie szybciej niż wypływałoby to z obecności pirydoksyny. Podało to myśl, że pirydoksyna pod wpływem bakterii ulega przemianom na inną substancję — Ψ — **pirydoksynę**. Różne organizmy w różnym stopniu wpływają na pirydoksynę np. **Streptococcus lactis R** silnie przemienia pirydoksynę, natomiast **Saccharomyces cerevisiae** przemienia ją znacznie słabiej. Oczywiście komplikuje to biologiczne próby nad samą pirydoksyną.

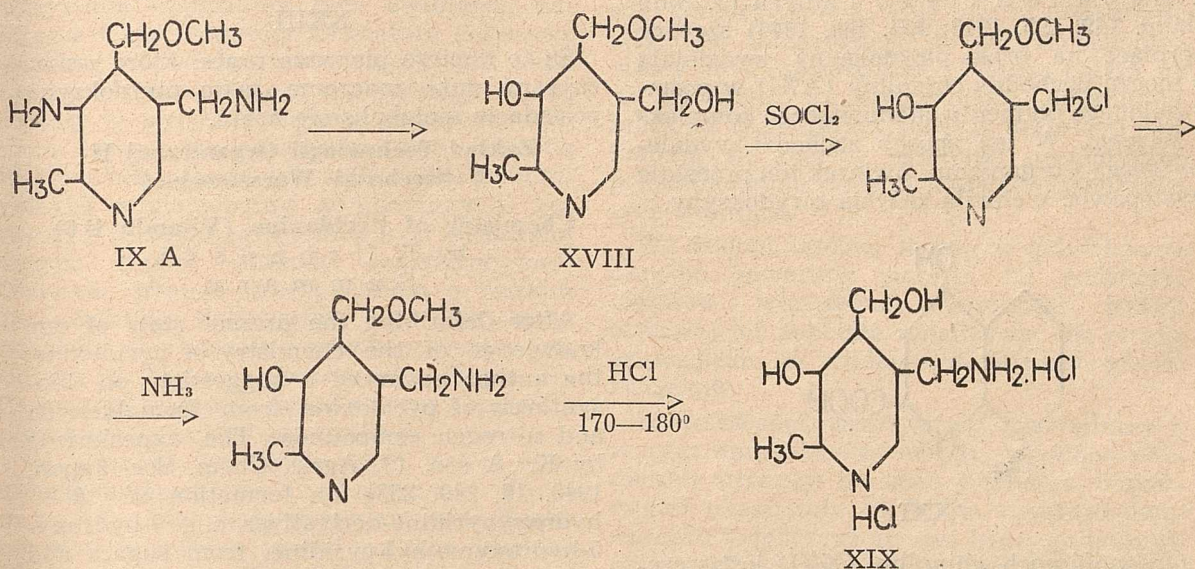
Następnie E. E. Snell znalazł, że ogrzewanie pirydoksyny w autoklawie z amoniakiem powoduje utworzenie się nowej substancji ok. 140 razy aktywniejszej, niż pirydoksyna (J. Biol. Chem. 154, 313, 1944; J. Amer. Chem. Soc. 66, 2082, 1944). Również utlenienie Pirydoksyny (za pomocą MnO₂ daje produkt ok. 50 razy silniejszy.

Produkt działania amoniaku na pirydoksynę Snell nazywa **Pirydoksamina**, a produkt utlenienia **Pirydoksałem**.

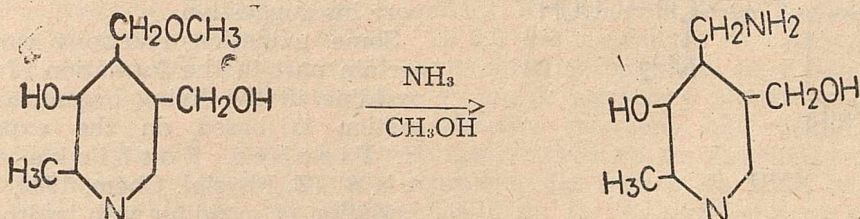
Autor tłumaczy przemianę na Pirydoksamina (XVII) i Pirydoksał (XVI) za pomocą następującego schematu:



Budowę Pirydoksaminy i Pirydoksalu ustalili autorzy amerykańscy: S. A. Harris, D. Heyl i K. Folkers (J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2088, 1944) w drodze następ. syntezy z metylowego homologu substancji (IX) — stanowiącego produkt pośredni w syntezie pirydoksyny:

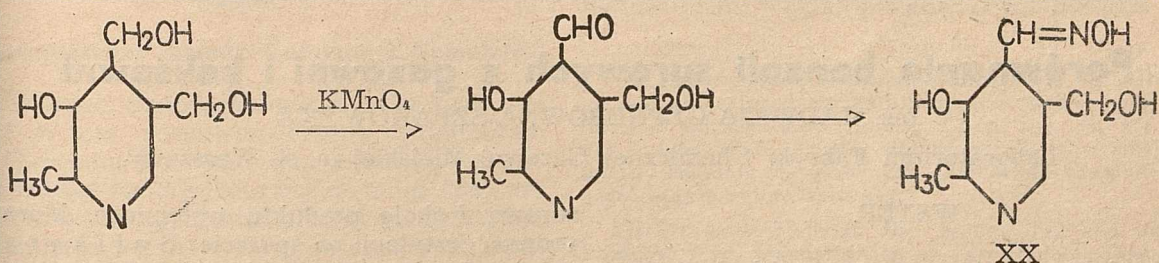


Otrzymany produkt jest izomerem pirydoksaminy, (XVII) którą otrzymano działaniem amoniaku na pirydoksynę:



Substancja ta silnie sprzyja rozwojowi *Lactobacilli casei* i *Streptococcus lactis R* i różni się znacznie od (XIX).

Pirydoksal (XVI) autorzy otrzymali w sposób następujący:



Budowa jest udowodniona w ten sposób, że kontaktowe uwodornienie substancji (XX) dało substancję (XVII).

Niezależnie od tych wyników R. K u h n spostrzegł, że pacjenci leczenia pirydoksyną wydzielają nową, znacznie aktywniejszą substancję w moczu. Badania wykazały, że jest to pirydoksamina. Okazuje się więc, że organizm ludzki przerabia pirydoksynę na pirydoksaminy. Budowę pirydoksaminy K u h n

wyjaśnił niezależnie od autorów amerykańskich (według sprawozdania Combined Intelligence Objectives Sub-Committee XXIV-13).

Znaczenie Pirydoksyny w lecznictwie.

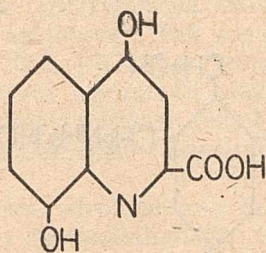
Znaczenie pirydoksyny w przyrodzie było przez długi czas nieznane. Ostatnie badania (1938—41) wykazały, że pirydoksyna odgrywa dużą rolę w metabolizmie żelaza. Dzięki

temu można stosować ją do leczenia pewnych przypadków anemii, których nie można wyleczyć żelazem i miedzią. Są to przy-

padki anemii zbliżone do anemii złośliwej, jednak charakteryzujące się tym, że nie reagują na zastrzyk wyciągu wątrobianego.

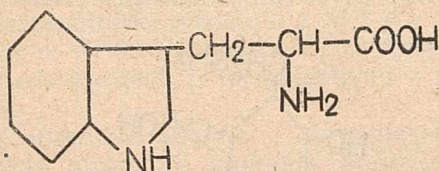
Inne zastosowanie znajduje pirydoksyna w leczeniu pewnych zaburzeń nerwowych.

Ciekawe jest spostrzeżenie szeregu autorów amerykańskich na wpływ pirydoksyny na metabolizm azotu. Według spostrzeżenia S. L e p k o w s k i e g o i innych (J. Biol. Chem. **149**, 195, 1943; **155**, 299, 1944) szczury cierpiące na brak pirydoksyny wydzielają w moczu pochodną chinoliny (XXI) w postaci zielonego pigmentu, stanowiącego kompleks z żelazem. W ten sposób zachodzi wydalenie żelaza z organizmu. Związek ten przestaje występować z chwilą zażycia pirydoksyny.



XXI

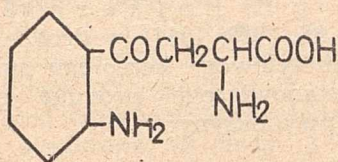
Obecność poch. chinoliny (XXI) jest szczególnie znaczna, gdy w diecie znajduje się tryptofan (XXII) stanowiący źródło pochodnych indolu w wydzielinach zwierząt.



XXII

Pominięcie tryptofanu w diecie ma podobny skutek jak i dodanie pirydoksyny — zespół żelaza z (XXI) przestaje występować w moczu. W braku pirydoksyny, w moczu zwierząt ukazuje się również kinurenina (XXIII) stanowiąca prawdopodobnie jeden z produktów przejściowych w metabolizmie

tryptofanu. Wydaje się, że brak pirydoksyny uniemożliwia dalszy zapas kinureniny.



XXIII

Są to dopiero pierwsze prace, które wskazują na duże znaczenie, jakie pirydoksyna posiada w metabolizmie azotu.

Zakład Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej

Chemistry of Pyridoxine (Vitamin B6)

by T. U r b a ń s k i

S u m m a r y.

After describing the present state of our knowledge of the chemistry of pyridoxine, the author advanced a suggestion on biosynthesis of pyridoxine from formaldehyde and nitrogen compounds. The experiments by K. A s o (J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1940, **16**, 249, 253) on formation of β -hydroxypyridine derivatives, e. g. 3-hydroxy-5-hydroxymethyl-pyridine, from sugars and ammonium salts and the experiments by the author of the present paper (J. C. S. 1946, 1104) on condensation of β -hydroxypyridine with formaldehyde to 3-hydroxy-2-hydroxymethyl-pyridine are quoted to support his suggestion.

Some oxidation reactions can also play certain part in the formation of β -hydroxypyridine in the living organisms. This suggestion is based on the experiment by H. F i s c h e r, Y o s h i o k a and H a r t m a n (Z. Physiol. Chem. 1932, **212**, 152) on oxidation of pyridine with hydrogen peroxide to β -hydroxy-pyridine, and on the observation by the author of the present paper, that certain amount of β -hydroxy pyridine is formed, when pyridine is subjected to an action of the air-oxygen.

2-and Laboratory of Organic Technology,
Institute of Technology, Warsaw.

Porównanie benzoli surowych z gazowni i koksowni

Inż. JADWIGA GEPNERÓWNA-SZPAKOWSKA

Laboratorium Fabryki Chemicznej Gazowni Miejskiej m. st. Warszawy.

WSTĘP.

Produktem wstępnym nazywać będę destylat, otrzymywany przy odsycaniu oleju płuczkowego, służącego do odbenzolowywania gazu węglowego; benzolem surowym —

surową frakcję produktu wstępnego, która podczas destylacji na aparacie S p i l k e r a daje około 95% destylatu, wrzącego poniżej 180°.

Celem badań niniejszych było określenie i porównanie składu benzoli surowych róż-

nego pochodzenia. Należało zatem znaleźć metodę analizy, która by pozwalała na oznaczenie poszczególnych węglowodorów aromatycznych, jako najważniejszych składników badanych surowców, oraz określała zawartość grup związków im towarzyszących.

Analiza związków organicznych, a przede wszystkim mieszaniny tych związków, nastęca wiele trudności. Literatura dotycząca analizy produktów benzolowych jest dość obszerna, jednak metody znalezione przez nas dawały w wynikach bądź to zawartości różnych grup węglowodorów, (np. metodą Kattwinkela), bądź też zawartości poszczególnych węglowodorów aromatycznych, lecz razem z występującymi obok nich związkami innych typów (metody rektyfikacyjne). Wreszcie istnieje szereg metod o wąskim zastosowaniu, dotyczących np. oznaczania benzeny w benzolu wysokoprocentowym, tiofenu w benzolu, dwusiarczku węgla itp. Żadna z powyższych metod nie rozwiązywała postawionego wyżej zagadnienia.

W pewnych granicach czyni zadość tym wymaganiom metoda Colmana i Yeomana¹⁾. Metodę tę podaje angielski Komitet Normalizacyjny metod badania produktów smołowych²⁾. W wyniku analizy Colmana otrzymuje się całkowite zawartości benzeny, toluenu i dwusiarczku węgla, następnie zawartości ksylenów (sumy) i sumarycznie parafin wraz z naftenami we frakcji do 140°, wreszcie w przybliżeniu zawartość związków nienasyconych i składników kwaśnych we frakcji wrzącej poniżej 200°. Zawartość oblicza się w procentach objętościowych.

Dla porównania wyników otrzymanych drogą powyższej analizy badane surowce poddano destylacji, zwykle do ich oceny używanej, na aparacie Spilker'a³⁾, oraz rektyfikacji na aparacie, przyjętym przez Benzol-Verein do analizy benzolu motorowego, a zbudowanym według danych W. J. Podbielnika⁴⁾. Wyniki z dwu ostatnich metod podano również w procentach objętościowych.

CZĘŚĆ I.

Sprawdzenie metody Colmana i Yeomana.

Ponieważ metoda Colmana i Yeomana nie jest u nas rozpowszechniona, przytaczam w skróceniu jej zasadniczy schemat.

Destylat badany, zebrany do temp. 200°, lub poprostu benzol surowy, przemywa się ługiem (usunięcie fenoli) i rafinuje stężonym kwasem siarkowym (usunięcie związków nienasyconych), a następnie rektyfikuje, wyodrębniając frakcje do 90°, 90° — 140°, 140° — 160°, 160° — 200°.

Każdą z tych frakcji poddaje się badaniu oddzielnie.

Skład pierwszej i drugiej frakcji określa się na zasadzie ciężarów właściwych oraz przez porównanie ich destylacji z destylacjami wzorcowych mieszanek czystego benzeny, toluenu i ksylenów. Destylacje te prowadzi się z kolbki Englera w ściśle określony sposób, przy czym dużą rolę gra tu dokładność odczytów temperatury, to też termometry winny być sprawdzone. Metoda opiera się na założeniu, że węglowodory parafinowe każdej z tych frakcji podczas destylacji rozkładają się między składniki aromatyczne proporcjonalnie do procentowych zawartości tych ostatnich.

We frakcji trzeciej można w przybliżeniu określić zawartość parafin na podstawie ciężarów właściwych, natomiast frakcji czwartej już zupełnie zanalizować nie można ze względu na wielką ilość i różnorodność związków.

Do mieszanek wzorcowych, sporządzanych w celu sprawdzenia metody, używano chemicznie czystego benzeny i toluenu, oczyszczonej mieszaniny ksylenów, czystego dwusiarczku węgla oraz czystej benzyny frakcyjnej, z której usunięto przez sulfonowanie węglowodory aromatyczne.

Do destylacji zastosowano aparaturę zbudowaną ściśle wg opisu autorów metody. Temperaturę odczytywano na termometrach firmy W. Siebert & Kühn, Kassel z podziałką co 0,2° kalibrowanych na całkowite zanurzenie, stosując poprawki na ciśnienie barometryczne i wystający słupek rtęci. Ciężary właściwe mierzono na wadze Mohra przy czym zauważono, że najodpowiedniejszą poprawką dla frakcji do 90° i 90° — 140° jest 0,0010 na 1°. Rektyfikację na poszczególne frakcje prowadzono na kolumnie Vigreux.

Wykonano 8 oznaczeń w mieszanekach benzeny i toluenu (frakcja do 90°), 3 — w mieszanekach benzeny, toluenu i ksylenów, odpowiadających frakcji 90° — 140° i jedną w szerszych granicach wrzenia.

W celu sprawdzenia metody oznaczenia dwusiarczku węgla, podanej przez autorów,

¹⁾ Determination of benzene, toluene etc in coal-tar and similar products, and in the intermediate products of tar distillation J. Soc. Chem. Ind. 38, 38T, 57T i 136T, 152T. (1919); dokładny opis powyższej metody znajduje się w redakcji „Przemysłu Chemicznego” oraz u autora artykułu.

²⁾ Standard Methods for Testing Tar and its Products Wyd. Standarisatation of Tar Products Committee, Londyn, 1929, str. 107.

³⁾ Aparatura według PNW/chem-5.

⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 3, 177 (1931) i 5, 172, (1933).

zbadano dwie próby mieszanek, zawierających 1% CS₂.

Nakoniec sprawdzono metodę w obecności różnych ilości parafin, badając oddzielnie frakcję do 90° (6 oznaczeń) oraz 90°—140° (16 oznaczeń). Do mieszanek wzorcowych stosowano odpowiednie frakcje wyżej wspomnianej benzyny.

Wyniki, otrzymane dla mieszanek nie zawierających parafin, osiągają niejednokrotnie wartości teoretyczne, maksymalny zaś błąd nie przekracza 1%. Pod pojęciem „błąd” rozumiem różnicę między zawartością rzeczywistą i oznaczoną.

Obecność parafin, jak zresztą stwierdzają to autorowie metody, ma wielki wpływ na dokładność oznaczeń.

Dla frakcji do 90° błąd metody jeszcze przy 10% parafin jest mniejszy niż 1%, lecz już przy zawartości 15% błąd zaczyna wzrastać, by przy 20% osiągnąć około 3%.

We frakcji od 90°—140° już przy 5% parafin zdarzają się wypadki błędu przekraczającego 1%, a począwszy od 10 do 25%, mimo zachowanych warunków ostrożności, podanych przez autorów metody, błąd wzrasta do 2,3%. Rozpatrując wyniki otrzymane dla tej frakcji, można zauważyć pewien porządek błędów w oznaczeniach. Mianowicie zawartości benzenu wypadają zawsze powyżej ich teoretycznej wartości, toluenu zaś — poniżej. Wskazywałoby to na pewien metodyczny błąd wykresu, podanego przez autorów, tym bardziej, że ten sam rezultat, choć w mniejszym stopniu, otrzymano dla mieszanek wzorcowych bez parafin. Błąd w oznaczeniu ksylenów jest naogół niewielki i dopiero przy zawartości 25% parafin przekracza 1%. Oznaczenia parafin są w dużym stopniu zgodne z ich zawartością rzeczywistą, prawdopodobnie dzięki zastosowaniu parafin o znanym ciężarze właściwym. Naogół można powiedzieć, że dokładność metody jest nieco mniejsza, niż podana przez autorów i dla małych ilości parafin błąd wynosi około 1%, dla dużych zaś przekroczyć może 3%. Do mieszanek o zawartości parafin większej niż 25% metoda, według autorów, nie znajduje zastosowania.

Aby zdać sobie sprawę z dokładności metody w zastosowaniu do analizy benzoli surowych, należy zaznaczyć, że błąd określony powyżej dotyczy oznaczeń składników w poszczególnych frakcjach. Przy przeliczeniu na całkowity surowiec badany różnica między zawartością rzeczywistą a otrzymaną zmniejsza się i to proporcjonalnie do procentowej zawartości danej frakcji. Jeśli np. błąd dla jakiej frakcji wynosi z powodu dużej zawartości parafin 3%, a tej frakcji jest 35%, liczone na benzol surowy, to w ostatecznym oblicze-

niu błąd zmaleje do 1,05%. Stąd można wyciągnąć wniosek, że chociaż wyniki, otrzymane bezpośrednio z oznaczenia, przy większych ilościach parafin mogą być w dość dużym stopniu błędne, to w ostatecznym obliczeniu otrzymujemy wartości nie bardzo odbiegające od prawdy.

Dla zmniejszenia błędu przy bezpośrednim oznaczeniu, przy dużych ilościach parafin należy frakcje od 90°—140° rozcieńczyć przed badaniem czystymi węglowodorami, aby osiągnąć przewidziane w opisie metody optymalne warunki. Rozcieńczenie to powoduje zmniejszenie procentowej zawartości parafin w badanej mieszaninie, a co za tym idzie, zmniejszenie błędu metody.

Do błędu analizy zaliczyć należy jeszcze błąd spowodowany przez straty przy rektyfikacjach, podczas usuwania składników kwaśnych i związków nienasyconych oraz manipulacyjne przy suszeniu i przelewaniu cieczy. Są to straty nieuniknione, które jednak przy zastosowaniu analizy do celów porównawczych i zachowaniu jednakowych warunków pracy nie odgrywają żadnej roli. Aby zmniejszyć ich wpływ na poszczególne wyniki należy poddawać badaniu duże próby, gdyż wtedy błędy powyższe, odniesione do dużej objętości cieczy, będą stosunkowo niewielkie.

W wyniku tych rozważań stwierdzić należy, że analiza metodą Colmana i Yeomana, mimo swych błędów, pozwala na wystarczająco dokładne poznanie składu benzoli surowych z koksowni i gazowni.

CZĘŚĆ II.

Przebieg i wyniki badań.

Badaniu poddano dziewięć olejów pochodzenia koksowniczego, oznaczonych symbolami K₁, K₂, K₃, K₄, K₅, K₆, K₇, K₈ i K₉ oraz cztery pochodzenia gazowniczego o symbolach G₁, G₂, G₃ i G₄. Przed przystąpieniem do badań oleje osuszono bezwodnym siarczanem sodu.

Metoda Spilkera.

Oleje przedestylowano najprzód na aparacie Spilkera i oznaczono za pomocą areometru ich ciężary właściwe w 15,0°. Na tablicy 1 podano zestawienie wyników.

Z tablicy powyższej wynika, że oleje K₇, K₈, G₂, G₃ i G₄ należy uważać za produkty wstępne. W pozostałych ilości frakcji przechodzącej do 100° odpowiadająca w przybliżeniu zawartości benzenu, waha się od 65 do 83%. Najwyższe granice wrzenia posiada benzol G₁, który w 95% przechodzi poniżej 170°.

T A B L I C A 1

Benzol	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	G_1	G_2	G_3	G_4	
C. wł.	0,8906	0,8893	0,8899	0,8874	0,8907	0,8959	0,9285	0,9345	0,8948	0,8674	0,8864	0,8394	0,8912	
początkowa temp. wrzenia	80°	81,5°	79°	79°	81,5°	83°	83,5°	84,5°	80°	80°	82°	80°	86°	
Destylacja Spilkera	90°	73,0 %	59,0 %	56,0 %	41,0 %	44,0 %	26,0 %	5,0 %	3,5 %	44,0 %	36,5 %	5,5 %	9,0 %	0,5 %
100°	83,0	81,5	76,0	66,0	76,0	65,0	32,0	27,5	69,0	73,0	28,0	33,0	5,0	5,0
110°	87,5	86,0	82,5	75,0	81,0	72,0	42,0	38,5	76,5	81,0	40,0	46,0	12,0	12,0
120°	89,0	88,0	85,5	84,0	84,0	76,0	48,5	44,5	80,0	85,0	46,0	54,5	20,0	20,0
130°	89,5	90,0	88,0	83,5	86,0	52,0	49,0	82,5	89,0	51,0	61,0	61,0		
140°	91,0	91,0	90,0	86,0	88,0	81,0	54,5	52,0	84,5	91,5	55,0	66,5	33,5	33,5
150°	91,5	91,5	88,5	89,0	83,0	56,5	55,0	86,0	92,5	58,5	72,5	38,5		
160°	92,0	93,0	93,0	91,0	90,5	84,5	58,5	57,0	87,5	94,0	61,5	78,5		
170°	92,5	94,0	93,5	92,5	91,5	86,0	60,0	59,0	89,0	95,0	65,0	83,0	49,5	49,5
180°	93,0	94,5	94,5	94,0	92,5	88,0	62,5	61,0	90,5		68,0	87,5	55,0	55,0
190°	93,5				93,5	90,0	67,0	64,0	92,0		73,0	90,5	62,5	62,5
200°					94,5	91,5	74,0	69,0	93,5		77,5	92,5	73,0	73,0
95% przechodzi do	204°	189°	187°	187°	203°	215°	244°	247°	205°	170°	243°	207°	234°	234°

Ciężary właściwe zależą z jednej strony od zawartości składników wyżej wrzających: (im jest ich więcej, tym wyższy jest ciężar) z drugiej strony, od pochodzenia; oleje gazownicze bowiem posiadają ciężary właściwe raczej niższe.

Metoda Colmana i Yeomana.

Produkty wstępne K_7 , K_8 , G_2 , G_3 i G_4 przeektyfikowano na kolumnie Vigreux z szybkością 4 cm³ na min., zbierając frakcję do 180°. Operacja ta miała na celu z jednej strony otrzymanie benzoli surowych analogicznych do pozostałych, z drugiej zaś przygotowanie destylatu, któryby odpowiadał wymaganiom metody Colmana i Yeomana. Dla sprawdzenia, czy rektyfikacja dała wynik pożądany, destylaty i pozostałość przedestylowana na aparacie Spilkera i oznaczono ich ciężary właściwe. Wyniki podaje tablica 2.

TABLICA 2.

Benzol	K_7	K_8	G_2	G_3	G_4
C. wł. destylatu	0,8852	0,8853	0,8523	0,8353	0,8449
Dest. do 100°	77%	74%	62%	42%	30%
95% przechodzi do	177°	170°	180°	176°	180°
Ciężar wł. pozost.	1,0063	1,0200	0,9633	0,9068	0,9524
Początek wrz. poz.	191,5°	197°	192°	184°	191°

Należy zaznaczyć, że destylaty powyższe nie są zupełnie jednoznaczne z benzolami surowymi z odpowiednich fabryk, gdyż rektyfikacja fabryczna przebiega zwykle nieco inaczej niż laboratoryjna. W pewnym przy-

bliżeniu jednak, dla celów porównawczych, można je przyjąć za benzole surowe.

Przed przystąpieniem do usuwania składników kwaśnych oznaczono zawartość tych składników w badanych benzolach przez wytrząsanie z ługiem 10%-ym. Wyniki powyższych oznaczeń podano w tablicy 3.

Przy badaniu benzoli surowych, w których nie stwierdzono obecności składników kwaśnych, czynność przemylwania ługiem pomijano.

Następną czynnością było oznaczenie stopnia rafinacji według metody podanej przez Colmana i Yeomana (tablica 3). Wielkość ta charakteryzuje w pewnym stopniu zawartość związków nienasyconych i, opierając się na niej, można przewidzieć ilość kwasu siarkowego potrzebnego do rafinacji. Na ogół używano ilości optymalnej według Colmana, 8 procent obj. 95%-ego H_2SO_4 , liczonych na benzol surowy. W dwóch wypadkach, a mianowicie przy analizie benzolu G_3 i G_4 , trzeba było użyć 11% kwasu siarkowego, gdyż wyżej podana ilość nie wystarczała. Badaniu poddawano każdorazowo 1 litr benzolu surowego.

Ponieważ podczas rafinacji prawie zawsze tworzyła się emulsja, benzole oczyszczone destylowano do $\frac{2}{3}$ objętości bez pary, a następnie z parą wodną. Po oddzieleniu i wysuszeniu destylatu sprawdzano w nim stopień rafinacji. Do osuszenia, czy to po przemylwaniu ługiem, czy też po destylacji z parą wodną używano zawsze 40 g bezwodnego $CaCl_2$.

Rektyfikację prowadzono na kolumnie Vigreux z szybkością 4 cm³ na minutę. Frakcje do 90° i od 90—140° badano, stosując wszy-

T a b l i c a 5.

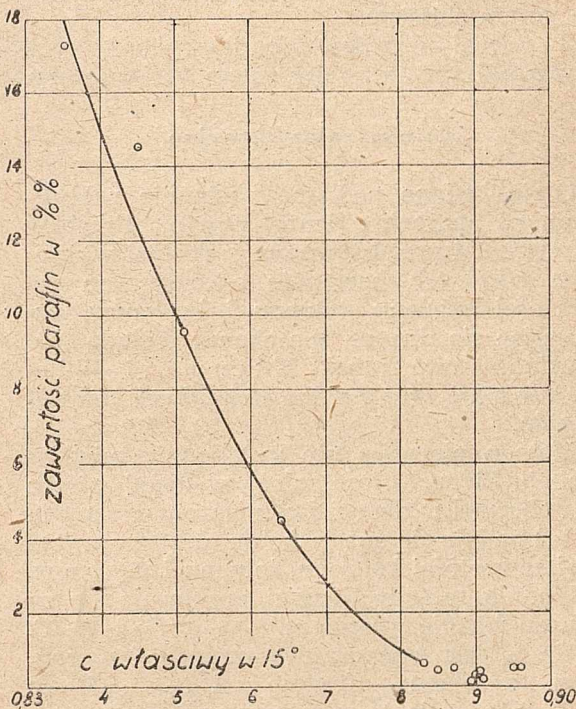
Produkt wstępny	K_7	K_8	G_2	G_3	G_4
w procentach					
CS ₂	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0
Parafiny do 140°	0,4	0,3	5,7	11,5	5,9
Benzen	44,3	41,2	31,9	25,6	15,4
Toluen	7,7	9,6	8,9	10,3	7,9
Ksyleny	1,1	1,8	3,1	4,8	4,0
Parafiny 140° — 160°	0,0	0,0	1,0	3,8	2,4
Solwent-nafta	1,2	1,7	1,8	3,1	2,8
" " ciężka	1,2	1,0	2,6	5,2	3,5
Destylant powyżej 200°			2,4	4,3	2,2
Straty destylacyjne	1,0	0,9	0,8	1,6	0,8
" rafinacyjne	6,4	6,5	10,6	16,3	10,4
Składniki kwaśne	0,0	0,0	1,2	1,9	1,6
Pozostałość po rektyfikacji wstępnej (różnica)	36,5	37,0	29,9	11,6	43,1
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

teryzujące ilość tych związków, a mianowicie stopień rafinacji i straty rafinacyjne. Zestawienie tych dwóch wartości dla poszczególnych benzoli surowych podane na tablicy 3, dowodzi pewnej prawidłowości między nimi. Najwyższe wartości wykazują stojące na końcu zestawienia benzole G_2 , G_3 i G_4 , co świadczy o wysokiej zawartości związków nienasyconych. Czwartemu z benzoli gazownicznych G_1 odpowiadają wartości stosunkowo niskie, co prawdopodobnie spowodowane jest jego wąskimi granicami wrzenia. Uwzględniając to, można powiedzieć że benzole surowe z gazowni zawierają więcej związków nienasyconych niż benzole koksownicze. Co do składu tych związków analiza Colmana nie daje odpowiedzi. Że nie jest on jednakowy, świadczy różnica zachowania się benzoli z gazowni i koksowni podczas rafinacji. Np. spolimeryzowaną pozostałość po oddestylowaniu zrafinowanego benzolu koksowniczego z parą wodną można doprowadzić do stanu wysokiej twardości, podczas gdy pozostałości po benzolach z gazowni występują w najlepszym razie pod postacią dość gęstego oleju.

Z większej zawartości parafin i związków nienasyconych w benzolach z gazowni wynika, że zawierają one z w i ą z k ó w a r o m a t y c z n y c h mniej niż benzole koksownicze. Podkreśla to tablica 7; na której zesta-

wiono zawartości związków aromatycznych we frakcji do 140° w poszczególnych benzolach. Aby zorientować się co do wzajemnego stosunku zawartości poszczególnych węglowodorów aromatycznych w benzolach surowych, zależnie od pochodzenia, obliczono stosunek zawartości toluenu do benzenu (tablica 7).

Okazało się, że stosunek ten dla benzoli gazownicznych jest nieco wyższy. Ponieważ zawartość toluenu we wszystkich benzolach waha się mniej więcej w tych samych granicach, zatem zwiększenie tego stosunku wy-



Rys. 1.

nika z mniejszej zawartości benzenu w benzolach gazownicznych.

Ponieważ oznaczenie dwusiarczku węgla dało wyniki mniejsze od błędu analizy, nie można wyciągnąć żadnych wniosków co do jego zawartości w różnych benzolach.

W wyniku powyższych rozważań musimy stwierdzić, że między benzolami surowymi z gazowni i koksowni zachodzą różnice nie tylko w ilościowej zawartości grup węglowodorów, lecz także w ich składzie. Benzole

T A B L I C A 6.

Benzol	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_n	K_7	K_8	K_0	G_1	G_2	G_3	G_4
Destylat do 90° %	0,3	0,1	0,5	0,7	0,5	0,6	0,7	0,6	0,6	4,4	9,5	17,4	12,6
" od 90-140° %	0,0	0,0	0,1	0,8	0,6	0,8	1,4	0,5	0,4	6,5	15,3	27,3	22,0
" " 140°—160° %	—	—	—	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	21,2	35,1	54,7	45,9

TABLICA 7.

Benzol	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	G_1	G_2	G_3	G_4
Zw. arom. %	88,0	88,0	84,3	78,5	83,5	77,1	83,7	83,6	76,8	76,1	62,7	46,0	47,9
Tol./Benz.	0,11	0,15	0,19	0,26	0,18	0,22	0,17	0,23	0,21	0,33	0,28	0,40	0,51

gazownicze bowiem w porównaniu z koksowniczymi zawierają:

1. mniej związków aromatycznych, przy czym przede wszystkim mniej benzenu.
2. więcej związków nienasyconych o nieco innym składzie.
3. więcej związków parafinowych, których zawartość rośnie ze wzrostem temperatury.

Metoda rektyfikacyjna.

Oleje badane poddano następnie rektyfikacji na aparacie **Benzol-Verein**. Przebieg rektyfikacji przedstawiono w postaci wykresów, z których następnie odczytywano zawartości benzenu, toluenu i ksylenów, posługując się dwoma sposobami: metodą wykreślną na wzór pracy Klinga i Więćka⁵⁾ oraz według wskazówek **Benzol-Verein**.

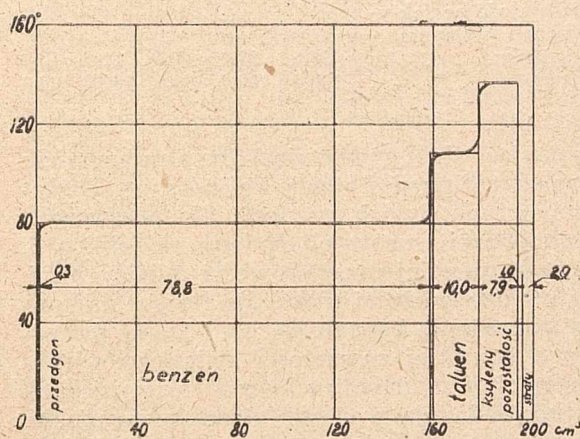
Metoda pierwsza nie uwzględnia międzyfrakcji, których ilość zależy w dużej mierze od obecności związków niearomatycznych, to też nadaje się ona tylko do olejów o wysokiej zawartości benzenu, toluenu i ksylenów.

Według metody drugiej przyjmuje się za benzen frakcję wrzącą od $t_B - 1^\circ$ do $t_B + 1^\circ$, gdzie t_B jest temperaturą wrzenia benzenu, oraz za toluen — frakcję od $t_T - 1,2^\circ$ do $t_T + 0,3^\circ$, gdzie t_T jest temperaturą wrzenia toluenu w danych warunkach. Analogicznie za ksylen przyjmuje frakcję od $t_p - 1^\circ$ do $t_p + 1^\circ$, gdzie t_p jest temperaturą wrzenia para-, a t_o - orto-ksyleny. W wynikach obliczanych wg tej metody trzeba uwzględnić międzyfrakcję. Zaletą jej jest, że daje się ona zastosować do wszystkich benzoli, natomiast wada jej polega na dużym uzależnieniu wyników od wykonania rektyfikacji, ponieważ ilość międzyfrakcji zależy również od szybkości destylacji.

Aby zorientować się w dokładności metody rektyfikacyjnej, przedestylowano na aparacie **Benzol-Verein** mieszaninę chemicznie czystych benzenu, toluenu i ksylenów. Przebieg rektyfikacji ilustruje wykres 2. Wyniki podano na tablicy 8.

Z zestawienia tego wynika, że obydwa obliczenia dają wartości nieco za niskie, przy czym sposób drugi, wskutek uwzględnienia

międzyfrakcji, daje błąd tak duży, że nadaje się tylko do orientacyjnej oceny surowca badanego. Do celów porównawczych winna więc służyć tylko metoda I; ponieważ jednak nie daje się ona zastosować do surowców gazowniczych, podano poniżej zestawienia dla obu metod. Należy tu zaznaczyć, że duży błąd w oznaczeniu ksylenów wynika z nie-



Rys. 2.

możności doprowadzenia rektyfikacji do końca. Błąd ten występuje również w analizach poszczególnych olejów bądź to z powodu zbyt małej ilości pozostałości, bądź też wskutek rozkładu. Dlatego też oznaczonej zawartości ksylenów nie można uważać za całkowitą.

TABLICA 8.

S k ł a d	Rzeczywisty	Oznaczony	
		sposób I	sposób II
w p r o c e n t a c h			
Przedgon		0,3	0,5
Benzen	80 0	78,8	76,5
Międzyfrakcja I			2,7
Toluen	10,0	10,0	6,3
Międzyfrakcja II			3,7
Ksyleny	10,0	7,9	7,3
Pozostałość		1,0	1,0
Straty		2,0	2,0
Razem	100 0	100,0	100,0

Wykonano 26 analiz, to znaczy każdy olej rektyfikowano dwukrotnie. Różnice między oznaczeniami z dwóch odrębnych prób wynosiły przy pierwszym sposobie obliczenia wyników około 1%, a przy drugim — 4%. Tablica 9, podaje zestawienie wyników śred-

⁵⁾ Przemysł chem., 20, 132 (1936).

T A B L I C A 9.

Sposób I.

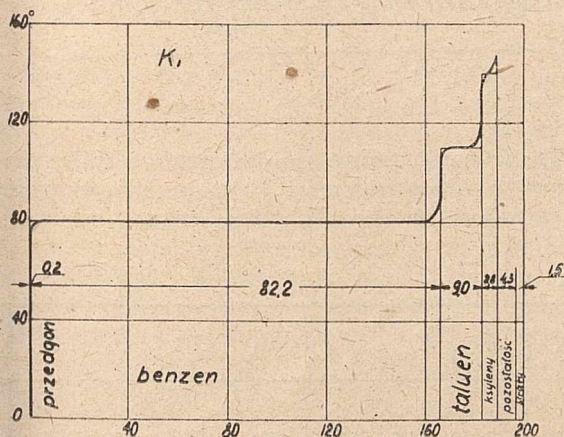
	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	G_1	G_2	G_3	G_4
w p r o c e n t a c h													
Przedgon	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,1	0,2	0,1	0,4				
Benzen	82,3	77,7	73,0	64,9	73,5	67,2	48,1	45,2	68,3				
Toluen	9,0	12,5	14,2	17,4	13,2	14,4	8,9	10,7	13,8				
Ksyleny	2,5	4,2	4,9	8,6	4,8	5,9	3,3	5,1	5,1				
Pozostałość	4,3	3,3	6,1	6,7	6,1	11,2	37,2	37,4	9,0				
Straty	1,7	2,1	1,6	2,0	2,0	1,2	2,3	1,5	3,4				
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0				

Sposób II.

Przedgon	0,9	2,8	7,7	5,2	4,1	3,6	2,7	3,8	10,1	11,7	10,0	13,9	6,7
Benzen	78,9	72,0	62,5	55,2	64,6	56,5	43,1	37,9	54,7	43,1	28,3	19,2	12,3
Międzyfrakcja I	4,0	5,0	5,1	8,1	6,6	10,7	4,1	6,9	5,0	16,1	7,7	14,4	8,7
Toluen	5,6	8,7	10,0	10,2	9,9	9,1	5,7	5,6	10,0	8,3	6,7	5,4	3,3
Międzyfrakcja II	2,3	2,1	2,4	4,4	2,2	2,2	2,1	2,6	2,9	9,1	7,6	13,5	9,5
Ksyleny	2,1	3,1	4,6	7,7	4,3	5,3	2,2	3,9	4,2	3,7	4,7	11,6	7,0
Pozostałość	4,5	4,2	6,1	7,2	6,3	11,5	37,8	37,8	9,7	5,1	33,1	18,6	50,7
Straty	1,7	2,1	1,6	2,0	2,0	1,1	2,3	1,5	3,4	2,9	1,9	3,4	1,8
Razem	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

nich z analizy olejów koksowniczych, obliczonych pierwszym i drugim sposobem.

Różnice między olejami z koksowni i gazowni najdobitniej występują na wykresach. Dla benzoli koksowniczych otrzymuje się w pierwszym przybliżeniu jednakowe krzywe, tworzące trzy stopnie, które odpowiadają benzenowi, toluenowi i ksylenom. Wielkość tych stopni jest proporcjonalna do zawartości poszczególnych węglowodorów.

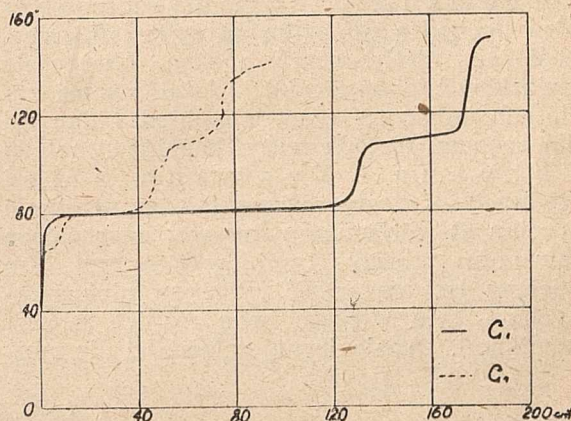


Rys. 3.

Wykres 3 przedstawia jedną z takich krzywych, ilustrującą przebieg rektyfikacji benzolu K_1 .

Krzywe rektyfikacji surowców gazowniczych przedstawiają się nieco inaczej. (Wykresy na rycinie 4 i 5). Węglowodory aromatyczne nadają im wprowadzić ów trzy-

stopniowy charakter, lecz prócz tego występuje w nich szereg zagięć, charakterystycznych tylko dla poszczególnych olejów badanych. (Np. G_3 — frakcja wrząca w 39°). Poza tym cechuje je dość duża ilość przedgonu



Rys. 4.

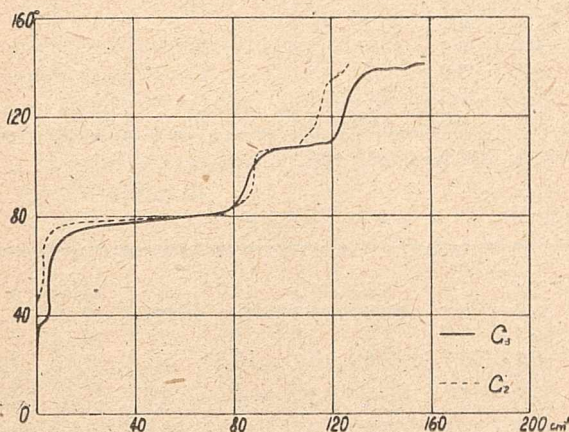
i międzyfrakcji oraz stosunkowo mała ilość benzenu. Powyższy przebieg krzywej rektyfikacji upoważnia do wniosku, że oleje gazownicze posiadają wiele związków niearomatycznych.

Porównanie wyników otrzymanych według różnych metod.

Wyniki otrzymane przy pomocy metod: Spilker'a, Colman'a i Yeomana oraz Benzol-Verein nie są w zasadzie

porównywalne. Do porównania nadają się tylko oznaczenia benzenu wg wszystkich metod i toluenu wg Colmana i Yeomana i metody rektyfikacyjnej. Zestawienie powyższych wyników podano na tablicy 10. Oznaczeń ksylenów nie zamieszczono w zestawieniu, gdyż zarówno metoda

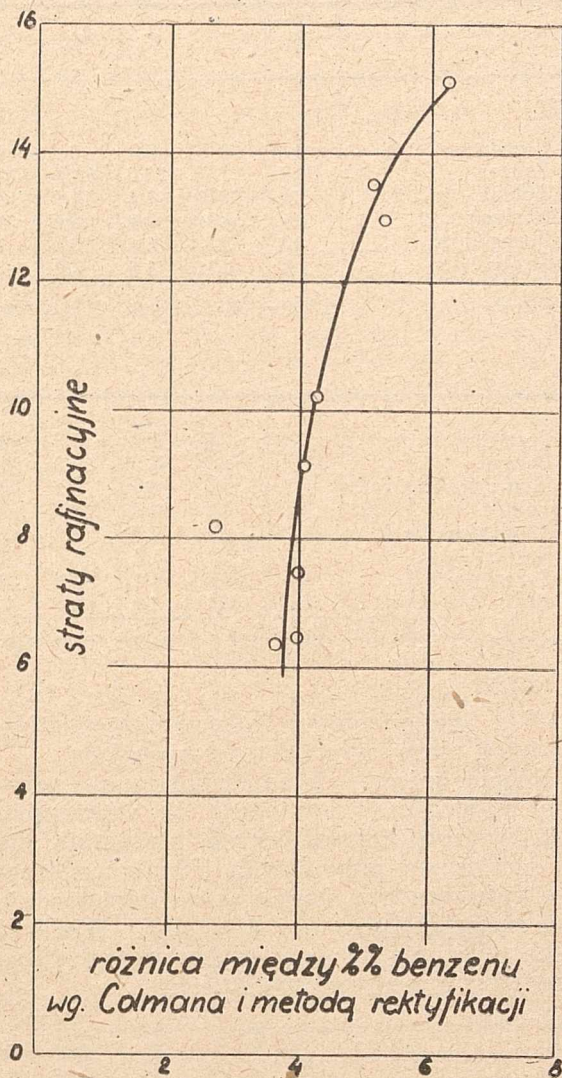
na wykryć dla toluenu, gdyż różnice między wynikami są mniejsze niż błędy oznaczeń.



Rys. 5.

Colmana i Yeomana jak i rektyfikacja nie pozwalają na oznaczenie całkowitej zawartości ksylenów.

Okazuje się, że ilości benzenu i toluenu, otrzymane na podstawie metody rektyfikacyjnej sposobem wykreślnym, są nieco wyższe od wyników z analizy Colmana i Yeomana, przy czym dla benzenu różnice dochodzą do kilku procent. Rozbieżność tę wytłumaczyć można obecnością związków nienasyconych. Jeżeli na osi odciętych odłożymy różnice pomiędzy danymi dla benzenu metodą rektyfikacyjną i metodą Colmana i Yeomana, a na osi rzędnych — straty rafinacyjne, na wykresie (rycina 6) otrzymamy krzywą, wyrażającą zależność między tymi wartościami. Im większa jest zawartość związków nienasyconych — tym większe będą różnice między wynikami. Analogicznej zależności nie moż-



Rys. 6.

Rozważania powyższe odnoszą się tylko do benzoli koksowniczych. Przy analizie benzoli z gazowni w grę wchodzi jeszcze związki

TABLICA 10⁶).

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_6	K_n	K_7	K_8	K_8	G_1	G_2	G_3	G_4
Benzen %													
Spilker . . .	83	81,5	76	66	76	65	32	27,5	69	73	28	33	5
Colman . . .	78,4	74,9	68,8	59,8	69,4	62,0	44,3	41,2	62,1	55,0	31,9	25,6	15,4
B. V. sp. I . . .	82,3	77,7	73,0	64,9	73,5	67,2	48,1	45,2	68,3				
B. V. sp. II . . .	78,9	72,0	62,5	55,2	64,6	56,5	43,1	37,9	54,7	43,1	28,3	19,2	12,3
Toluen %													
Colman . . .	8,9	11,5	13,3	15,5	12,2	13,3	7,7	9,6	12,9	18,1	8,9	10,3	7,9
B. V. sp. I . . .	9,0	12,5	14,2	17,4	13,2	14,4	8,9	10,7	13,8				
B. V. sp. II . . .	5,6	8,7	10,0	10,2	9,9	9,1	5,7	5,6	10,0	8,3	6,7	5,4	3,3

⁶) W zestawieniu umieszczono pod K_7 , K_8 , G_2 , G_3 i G_4 wyniki otrzymane dla odpowiednich produktów wstępnych.

parafinowe, wskutek czego odchylenia są jeszcze większe.

Wyniki otrzymane z metody **Benzol-Verein** drugim sposobem są dużo niższe od oznaczonych metodą **Colmana** i **Yeomana**. Powodem tego jest uwzględnienie międzyfrakcji. Różnice są bardzo duże i dochodzą dla benzenu do 12%, a dla toluenu do 10% liczonych na całość badanego oleju.

Zawartości benzenu oznaczone wg konwencjonalnej metody **Spilker**a są nieco wyższe od wyników otrzymanych z metody **Colmana** i **Yeomana**. Nadwyżka wynika z tych samych powodów, co przy metodzie rektyfikacyjnej, przy czym uwaga powyższa stosuje się tylko do wysokich zawartości benzenu, przy niższych natomiast wszelka proporcjonalność zanika.

Z poprzedniego porównania wypływa wniosek, że metody destylacyjne i rektyfikacyjne dają pozorne oznaczenia zawartości poszczególnych węglowodorów aromatycznych, to jest łącznie ze związkami nienasyconymi i parafinowymi. Wpływ pierwszych można usunąć poddając rektyfikacji benzole rafinowane, natomiast wpływu parafin na wyniki nie da się wyeliminować w prosty sposób. Stąd można wyciągnąć wniosek, że metody

te w zastosowaniu do benzoli surowych o dużej ilości parafin, a więc do benzoli gazownicznych, prowadzą do wyników błędnych. Względnie pewne określenie składu tych benzoli daje więc tylko metoda **Colmana** i **Yeomana**.

Analiza benzoli koksowniczych dzięki niewielkiej ilości parafin nie przedstawia większych trudności.

SUMMARY.

The exactness of **Colman's** and **Yeoman's** method: **Determinations of benzene, toluene etc. in coal tar and similar products and in the intermediate products of tar distillation** was examined. The above method was shortly described in this paper.

A series of analysis of crude benzols from gas-works and coke-works were carried out with the use of the above mentioned method. The same benzols were distilled on the apparatus of **Spilker** and that of **Benzol-Verein** for the yield of motor benzol.

Based on the obtained results, the composition of the examined benzols crude benzols was compared.

Zagadnienia rozbudowy przemysłu olejarskiego

DR STEFAN NAMYSŁOWSKI

Szopienice „Strahl“

Przemysł tłuszczowy w Polsce został podzielony między dwa ministerstwa. Dział olejarski znalazł się w Ministerstwie Aprowizacji, a dział tłuszczowo-przetwórczy w Ministerstwie Przemysłu. Wskutek tego, ich warunki rozwojowe były odmienne. Nie pozwalała to na łączne potraktowanie zagadnienia tłuszczowego, pożądane z punktu widzenia technicznego. Poprzestajemy przeto na naszkicowaniu sytuacji olejarni, pozostawiając bardziej do tego powołanym opis przemysłu tłuszczowo-przetwórczego.

Stan powojenny.

Zastaliśmy przemysł olejarski silnie zdezastrowany. Największa olejarnia, w Szczecinie, przestała istnieć i nie da się nawet odbudować.

W ciągu niespełna dwu lat uruchomiono prawie wszystkie ocalałe olejarnie, rafinerie i jedną margarynownię. Czekają jeszcze na uru-

chomienie jedna margarynownia, trzy utwardalnie, oraz odbudowanie „Woytona“.

Państwowe Zjednoczenie Przemysłu Olejarskiego objęło również i drobniejsze olejarnie o zdolności produkcyjnej powyżej 500 t oleju rocznie. Zostały one unieruchomione, gdyż prowadzenie ich okazało się nierentowne.

Poniżej zestawiamy czynne olejarnie państwowe, zaznaczając ich typ i możliwości przetwórcze.

Zestawienie powyższe nie obejmuje małych olejarni tłocznych. Jest ich w Polsce około 600, o łącznej zdolności przetwórczej około 75.000 t nasion oleistych rocznie. Przerabiają one wyłącznie nasiona krajowe.

Jak z powyższego wynika, całkowita zdolność przetwórcza naszych olejarni krajowych wynosi 180.000 t. Z tego około 160.000 t przypada na olejarnie tłoczne, oraz około 20.000 t na olejarnie ekstrakcyjne.

Miejscowość lub nazwa	Typ olejarni	Zdolność przetwórcza olejarni nasion oleistych ton rocznie	Rafinerii oleju surowego ton rocznie
Gdynia „Union“	tłocznia	58.000	5.400
Gdańsk „Amada“	—	—	18.000
Międzychód	tłocznia	2.100	—
Szamotuły	„	7.500	2.400
Białystok	„	5.400	—
Nowasól	„	4.000	—
Lublin	„	2.700	—
Łódź	„	2.700	—
Lignica	„	2.500	—
B.-Bielskie Z. Tł. ekstrakcja	—	6.500	7.600
Strahl, Szopienice	„	6.300	2.700
Końskatay, Katowice	„	5.000	4.500
Oleo, Gdańsk	„	5.400	—
Woyton, Warszawa	—	—	2.200

Tabela 1. Państwowe olejarnie i ich zdolności przetwórcze w r. 1947.

Zatrudnienie olejarni

W roku 1946 olejarnie państwowe przerobiły 20.000 t nasion oleistych w tym 6.200 t krajowych. Przerób małych olejarni jest oceniany na około 10.000 t nasion.

Z zestawienia tych dwu cyfr widać, że olejarnie duże były zatrudnione w stosunku do 20% swych możliwości. W rzeczywistości sprawa przedstawia się nieco inaczej.

Z powodu braku tłuszczów mydlarskich, w marcu 1946 zaproponowaliśmy przerób makuchów ziarn palmowych. W czerwcu przerobiono pierwsze 100 t u „Strahla“, dając przeszło 6% tłuszczu w stosunku do przerobionego makuchu. Sposób ten okazał się celowy w naszych warunkach i został rozszerzony później na wszystkie makuchy, dostarczając tłuszczów technicznych.

Dzięki temu dodatkowemu przerobowi, zatrudnienie olejarni ekstrakcyjnych wzrosło i były okresy, gdy z trudem nadążały za zapotrzebowaniem.

Plan trzyletni

W związku z niewielkim wykorzystaniem możliwości naszego przemysłu olejarskiego, plan trzyletni nie wprowadza większych zmian. Cele planu trzyletniego są krótkofalowe.

Plan trzyletni zamierzał powiększyć możliwości produkcyjne i przetwórcze olejarni państwowych. Jak podaje inż. L. Schellenberg, zmiany obejmą:

	rok 1946	1949
Wzrost możności:	tysiące ton rocznie:	
przerobu nasion oleistych	100	150
rafinowania ol. surowego	32	45
produkcji tłuszczu utwardzonego	—	20
produkcji margaryny	3,6	28

Tabela 2. Zamierzenia planu trzyletniego. (Przegląd Techniczny 1946, 239-240).

Najpoważniejsze inwestycje przewidziano w Zakładach Portowych, obejmujących rejon Gdynia/Gdańsk. Przemawiają za tym zarówno możliwości produkcyjne tych zakładów, jak i ich położenie geograficzne. Odbudowano olejarnie, rafinerie, w trakcie odbudowy jest utwardzalnia i margarynownia. Są to jedyne w Polsce zakłady, które mogą wykorzystać zarówno drogi kolejowe, jak i wodne, oraz mają największe możliwości rozbudowy. Stroną ujemną jest umieszczenie olejarni w Gdyni, a rafinerii w Gdańsku, co podwyższa kosztą produkcji.

Drugim zakładem, co do wielkości kredytów inwestycyjnych, są Białsko-Bielskie Zakłady Tłuszczowe. Rozbudowa tych zakładów ze względu na położenie, zdala od dróg tranzytowych i od zbytu, była przedmiotem dyskusji. Przewiduje się wybudowanie kombinatu tłuszczowego, obejmującego urządzenia dwu istniejących zakładów. Ma być wybudowana bocznica kolejowa, składnice, utwardzalnia oraz przeniesione do innego budynku rafineria i margarynownia.

W innych zakładach olejarskich zmiany są niewielkie. W Szamotułach odbudowanie spalonej tłoczni, zmierzające do usprawnienia produkcji i kontroli surowcowej.

Na osobną wzmiankę zasługuje rozwiązanie zastosowane we Wrocławiu. Z urządzeń małych olejarni całego rejonu montuje się tam olejarnię tłoczną o możliwości przerobu około 15 t nasion oleistych dziennie. Koncepcja jest oparta na założeniu, że skomasowanie urządzeń i administracji obniży koszt ogólny.

W pierwszym roku planu trzyletniego, osiągnięto poważne rezultaty. Usprawniono produkcję, podniesiono wydajność, w oparciu o raporty techniczne inż. J. Berensa zaprowadzono racjonalną kontrolę olejarni i rafinerii,

Na poważny plus już dokonanych zmian należy również zapisać dążność do tworzenia większych zespołów pod wspólnym kierownictwem. Dotychczas przeprowadzono fuzje rejonowych zakładów. Zebrane już doświadczenia wskazują, że większe zakłady łatwiej mogą sprostać wymaganiom, które stawiają obecne warunki pracy. Tym samym zapoczątkowano warunki, które mają umożliwić zlikwidowanie przerostów administracyjnych i zapewnić państwowym zakładom przemysłowym należytą rentowność.

Przy ustalaniu inwestycji planu trzyletniego zachowano daleko idącą rezerwę, rezygnując nawet z istotnych potrzeb. Tak np. zakup wirówek dla rafinerii pozwoliłby na lepsze wyzyskanie oleju, zawartego w soapstockach. Około 2% ogólnej ilości olejów, przerobionych w rafineriach, mogłoby być skierowane na cele jadalne. W obecnych warunkach poszły one na cele techniczne. Nie uwzględniono również możliwości odkwaszania destylacyjnego, co zmniejszyłoby straty rafinacyjne. Zrezygnowano z zakupu wstępnych pras śrubowych dla olejarni ekstrakcyjnych, co by pozwoliło na racjonalizowanie ich możliwości przetwórczych.

Obok tego inwestycje już zaakceptowane zostały zredukowane wskutek wyższości cen. Plan był oparty na cenach z lutego 1946, a wysokość kredytów nie uległa zmianie.

Wbrew jednak pozorom, fakt zwężenia planu trzyletniego należy uznać za szczęśliwy zbieg okoliczności. Przesunięcie inwestycji aż do czasu opracowania planu długofalowego może być korzystne dla całokształtu gospodarki tłuszczowej. Pogląd ten wydaje się tym słuszniejszy, że długo oczekiwane scalenie przemysłu tłuszczowego w ramach jednego ministerstwa jest podobno już zadecydowane. Może to ułatwić i przyspieszyć opracowanie planu długofalowego z jak największą korzyścią dla gospodarki tłuszczowej.

Plan długofalowy

Plan długofalowy, obok innych zadań, uwzględni prawdopodobnie zagadnienia surowcowe, modernizację przemysłu tłuszczowego, potanień, standaryzowanie i udoskonalenie produkcji, oraz zapewnienie jej konkurencyjności, niezbędnej dla zachowania decydującego wpływu na kształtowanie się cen, bez uciekania się do zarządzeń restrykcyjnych.

Plan nie może być improwizowany. Zainteresowani są nie tylko olejarze, przemysł przetwórczo-tłuszczowy, ale i rolnicy, wło-

kiennicy, garbarze, przemysł ceratowy, gumowy i linoleum.

Minał już rok od czasu, gdy wysunięto konieczność opracowania planu. Miał się tym zająć Komitet Tłuszczowy. Dotychczas nie wiadomo, ani o utworzeniu komitetu, ani o jego pracach.

Brak planu długofalowego może spowodować budowę placówek, które w przyszłości uznamy za nieżyłowe. Może utrudnić planowe zorganizowanie całości przemysłu tłuszczowego.

Należy bowiem pamiętać, że tłuszcze opierały się długo chemicznym badaniom. Był to dział przemysłu, gdzie rutyna była i, niestety, jeszcze często jest czynnikiem decydującym. Badania chemiczne ruszyły dopiero niespełna 30 lat temu, rozpoczynając nową erę przemysłu tłuszczowego. Nie wolno nam przeto odbudowywać zakładów w sposób, odpowiadający poziomowi ubiegłego stulecia. Takim pociągnięciem zamknęlibyśmy sobie możliwości rozbudowy na długie lata.

Zdajemy sobie sprawę, że mimo licznych braków zakłady olejarskie spełniły swe zadanie w okresie powojennym. Spełniły je dobrze. Zasada „produkować za wszelką cenę” została zrealizowana.

Wchodzimy jednak w okres pokojowy. Trzeba produkować tanio, dawać dobre towary i zakłady państwowe winny spełnić wyznaczoną im rolę regulatora cen. Muszą przeto być technicznie konkurencyjne.

Oceniając stan techniczny naszych zakładów olejarskich, dochodzimy do wniosku, że większość ich wymagałaby gruntownej przebudowy. Za nielicznymi bowiem wyjątkami to, co zostało nam po wojnie, było budowane najtańszym sposobem, licząc nietylko na skoordynowanie całości, ile raczej na wykorzystanie chwilowej choćby koniunktury. W rezultacie nie mamy ani jednej nowoczesnej olejarni.

Nadarza nam się okazja do postawienia przemysłu tłuszczowego na nogi. Okazję tę daje scalenie przemysłu w jednym ręku. Jako naczelne zadanie wysunie się na czoło: racjonalna i tania produkcja, sprawna organizacja, oraz prowadzenie badań naukowych dla dotrzymania kroku postępowi w tej dziedzinie. Tym zadaniom może podołać tylko duże przedsiębiorstwo o racjonalnych założeniach technicznych i administracyjnych.

Konieczność rozbudowy

Przemysł olejarski jest wyzyskany zaledwie w drobnej części swoich możliwości produkcyjnych. Możliwość pełnego zatrudnienia nie nastąpi w najbliższym czasie. Czyż wobec te-

go sprawa rozbudowy jest wogóle aktualna? Mimo pozornej sprzeczności, to właśnie zagadnienie wysuwamy na czoło.

Sytuacja tłuszczowa na całym świecie jest trudna. Ceny tłuszczów osiągają zawrotny poziom, co nakazuje nam jak najoszczędniejszą gospodarkę, a więc całkowite wyzyskanie tłuszczu również z nasion oleistych.

Jak już wspomnieliśmy, makuchy są odolejane w olejarniach ekstrakcyjnych. Maksymalna ilość nasion, które mogą być w Polsce odolejone całkowicie, wynosi około 30.000 t rocznie. Gdy przekroczymy tę ilość, nadwyżka nie może być ekstrahowana i tłuszcz zostanie stracony. Już w roku 1946 przerobiśmy około 30.000 t nasion oleistych. W roku bieżącym i następnych będziemy prawdopodobnie prowadzić gospodarkę, umożliwiającą należyte wykorzystanie tłuszczu. Ale spojrzymy na cyfry, aby uprzytomnić sobie o jakie sumy chodzi.

Inż. J. Podraszko („Przegląd Techniczny 1946, 254-257) oblicza, że będziemy musieli przerabiać rocznie 350.000 t nasion oleistych. Przyjęta przez niego stawka dzienna na głowę mieszkańca wynosi około 29 gramów. Obliczenie to wydaje się raczej skromne, gdyż dawka dzienna w naszych warunkach klimatycznych winna wynosić przynajmniej dwa razy więcej.

Po odolejeniu nasion w olejarniach tłocznych pozostają makuchy, zawierające 6 do 10%, a w małych olejarniach do 18% tłuszczu. W olejarniach ekstrakcyjnych pozostają śruty poekstrakcyjne, zawierające 1 do 2% tłuszczu. Przerabiając przeto nasiona oleiste w olejarniach ekstrakcyjnych uzyskujemy, licząc na makuchy, 4 do 9% tłuszczów więcej.

Mając te podstawy obliczeniowe, określmy straty, jakie będziemy ponosić w przyszłości. Za podstawę bierzemy nie 350.000 t, ale cyfrę odpowiadającą naszej zdolności przetwórczej, wynoszącej 180.000 t. Z tej liczby 20.000 t przerobią olejarnie ekstrakcyjne, resztę 160.000 t olejarnie tłoczne, dając 100.000 t makuchów. W makuchu tym pozostanie od 4.000 do 8.000 t tłuszczu. Obecna wartość wynosi od 250 zł/kg tłuszczu odpadowego do 700 zł/kg tłuszczu jadalnego.

Wartość przeto straconego dla przemysłu tłuszczu idzie w miliardy złotych. Możliwość straty choćby tylko miliarda złotych rocznie wydaje się zbyt poważna, aby można było przejść nad nią do porządku dziennego. Przerób nasz będzie stopniowo wzrastać, a z nim rosnać będą straty.

I z tego względu rozbudowa staje się koniecznością. Pobudowanie nowych olejarni potrwa co najmniej około dwu lat. Dlatego nie

można dalej odkładać planu długofalowego, ani decyzji co do typu olejarni, odpowiadającej naszym warunkom.

Wybór typu olejarni

Nie może nim być olejarnia tłoczna, gdyż pracuje nieekonomicznie, pozostawiając zbyt wiele tłuszczu w makuchu. W rachubę wchodzi wyłącznie olejarnia ekstrakcyjna.

W Polsce mamy cztery olejarnie ekstrakcyjne: Bielsko, Szopienice, Gdańsk i Katowice. Z tych tylko Bielsko ma prasy wstępne. Wszystkie olejarnie są typu periodycznego i uzyskanie należytych wyników jest możliwe wyłącznie przy pomocy doskonale wyszkolonego i ambitnego personelu.

Ekstrakcja tego typu wymaga dużo robocizny ręcznej; przy otwieraniu ekstraktów wzrasta niebezpieczeństwo pożarowe, uszczelnienie ze względu na wlezy jest utrudnione, najpoważniejszą trudnością jest niemożność korygowania błędów, spostrzeżonych w śrutch, których zawartość wilgoci i oleju stale ulega zmianie.

Aparatura olejarni wyszła już jednak z okresu ząbkowania i aparaty periodyczne zostały zdystansowane, a równocześnie metoda tak udoskonalona, że nawet Ameryka, uporczywie trzymająca się tłoczni, przeszła na olejarnie ekstrakcyjne, pracujące metodą ciągłą. Przy tym typie olejarni, uszczelnienie jest dobre, niema otwierania wleżów, co zmniejsza niebezpieczeństwo pożarowe. Ilość robocizny jest minimalna, gdyż aparatura została całkowicie zmechanizowana. Produkcja odbywa się w sposób ciągły, umożliwiając wybór i utrzymanie dogodnych warunków pracy. Równocześnie zmniejsza się wybitnie ilość zbiorników pośrednich, co obniża koszt budowy i eksploatacji.

Ekstrakcja opanowała całkowicie przerób soi. Przy innych nasionach racjonalny okazał się system kombinowany, polegający na tłoczeniu wstępnym przy pomocy pras śrubowych i ekstrahowaniu pozostałości. Ten sposób przerobu zmniejsza straty benzyny i umożliwia selekcję olejów, stosowanie do potrzeby.

Licząc na jednostkę przerobu, koszt takiej olejarni jest nacznie niższy od kosztów aparatury olejarni tłocznej i ekstrakcji periodycznej. Dla stosunków polskich zaletą tego systemu jest fakt, że z wyjątkiem pras śrubowych, całe urządzenie olejarni może być wykonane w kraju. Byłoby bardzo wskazane wypróbowanie i ustalenie typu standaryzowanego takiej olejarni. Ułatwiłoby to budowę dalszych olejarni, uzupełnienie urządzeń i zaopatrywanie ich w części wymienne.

Rozważając sprawę wyboru olejarni, nie można pominąć problemów śrutów poekstrakcyjnych. Stanowią one wartościowe pasze. Hodowcy przekonali się, że można podawać bydłu większe dawki śrutu bez obawy ujemnego wpływu na mleko, czy masło. Jest to duża zaleta i przewaga nad makuchami. Ujemną stroną śrutu jest konieczność workowania przy wysyłce.

Wielkość zakładów

Olejarnie ekstrakcyjne mają tę zaletę, że można z nich budować zespoły o bardzo dużej wydajności. Tak np. dawna olejarnia szczecińska mogłaby pokryć potrzeby całej Polski. Budowa jednak zakładu o tej wydajności nie jest dostosowana do naszych warunków. Wydaje się bardziej celowe rozmieszczenie olejarni w kilku punktach kraju, umożliwienie składowania nasion, wykorzystanie taniego transportu wodnego.

Przemawia to za **postawieniem 5 do 8 zakładów tłuszczowych o zdolności przetworzyć od 20 do 60.000 t nasion oleistych rocznie.**

Przy budowie należy uwzględnić, że zależnie od wymiarów produkcja dzienna aparatu ciągłego wynosi od 50 do 150 t/24 h. Odpowiada to 15.000 do 50.000 t rocznie. Z tego względu decyzyjną, co do wielkości aparatu ekstrakcyjnego jest sprawa zasadniczą, gdyż rozbudowa olejarni może następować stopniowo przez dostawienie urządzeń bliźniaczych. Aparty te są tak dalece zmechanizowane, że ten sam personel może obsłużyć 1 do 4 aparatów.

Tak pomyślane zakłady tłuszczowe należałoby łączyć z działami przetwórczymi. Przy takim zespole, zapobiegnięcie przerostowi administracyjnemu wydaje się możliwe. Całość bowiem stanowiłaby samodzielną jednostkę, przerabiającą surowce, półfabrykaty i odpadki we własnym zakresie, nastąpiłaby redukcja formalności biurokratycznych, komplikujących obecnie pracę zakładów. Zakres i kierunek pracy takich zakładów musiałby być z góry ustalony, aby umożliwić zaplanowanie całości urządzeń i uniknąć późniejszych adaptacji technicznych z ich nieimiłymi skutkami.

Rozmieszczenie zakładów

Rozmieszczenie zakładów wymaga szczegółowego przestudiowania terenu i jego warunków. Najbardziej istotny jest obszar uprawy krajowych nasion oleistych i rozwój hodowli bydła i nierogacizny. W związku z migracjami powojennymi, oparcie o przedwojenne

statystyki, dotyczące obsiewu poszczególnych obszarów, wydaje się nieaktualne. Rozplanowanie przestrzenne w obecnej chwili można oprzeć prawie wyłącznie na przesłankach ogólnych, pozostawiając sprecyzowanie miejsca badaniom szczegółowym.

Ze względu na wielkość zakładów, należy się liczyć z manipulacją poważnymi ilościami surowców, opału, śrutów, gotowych produktów i materiałów pomocniczych. Ilości te mogą dochodzić do setek ton dziennie.

Pierwszym przeto warunkiem jest należyte rozwiązanie możliwości taniego transportu. Drugim jest zaopatrzenie w wodę. W myśl tych przesłanek zasadniczych, wydaje się wskazane wykorzystanie sieci naszych dróg wodnych.

PAŃSTWOWY PRZEMYSŁ OLEJARSKI

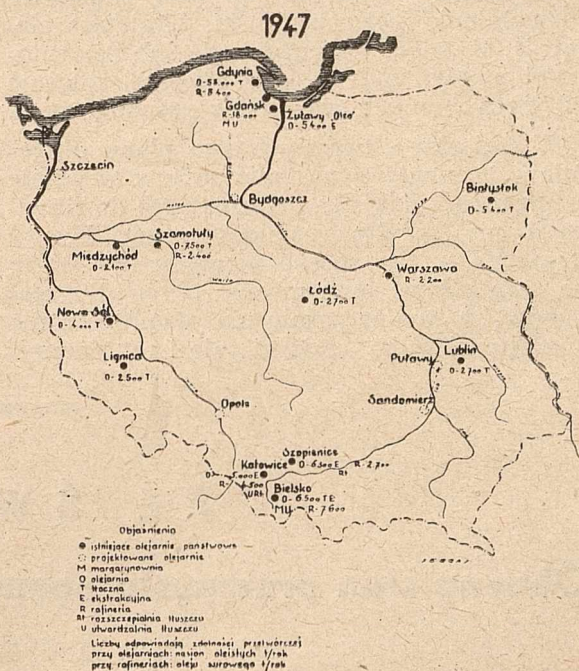


Tabela 3. Państwowy przemysł olejarski i projektowane nowe zakłady.

Załączona mapka podaje projekt rozmieszczenia, do dyskusji. Przewidziane 4 zakłady w dorzeczu Wisły i 3 w dorzeczu Odry. Do rozważania pozostaje umieszczenie olejarni w trójkącie: Warszawa-Gdynia-Białystok.

Nazwy użyte określają rejon, nie przesądza o miejscowości. Tak np. można dyskusyjnie, czy zakład tłuszczowy ma być budowany w Warszawie, czy w Modlinie. Nie można sprecyzować tych spraw bez skrupulatnego zbadania terenu. Przypominamy choćby fakt, że wielomilionowe zapasy Mościc zależały dosłownie od centymetrów poziomu wezbranej rzeki.

Olejarnie w Szczecinie i Gdyni są pomyślane jako olejarnie, pracujące również w obrocie uszlachetniającym. Bydgoszcz obsługuje dorzecze Brdy, Noteci i części Wisły.

Warszawa ma obsługiwać dorzecza Bugu, Narwi i Wisły środkowej. Wątpliwości nasuują się przy wyborze: Sandomierz czy Puławy. Zakład ten obsługiwałby Wieprz, San i dolną Wisłę. Geograficznie lepiej położony jest Sandomierz. Pobudowanie jednak zakładu nad Wisłą pod Sandomierzem, o ile pamiętamy, napotyka na trudności ze względu na charakter brzegu. Trudności tych niema pod Puławami, gdzie plany budowy opracowano w r. 1939.

W dorzeczu Odry, oprócz Szczecina, przewidujemy rejon Nowasól i Opole. W rejonach tych było przed wojną 35 olejarni i hodowla bydła.

Rozbudowę traktuje się jako stopniowe uzupełnianie potrzeb Polski. Istniejące olejarnie, w miarę zużywania się lub nierentownej pracy, byłyby eliminowane, zależnie od wytworzonych warunków gospodarczych.

W związku z opracowaniem planu długofalowego mogłyby nastąpić zmiany w planie trzyletnim. Zakłady przeznaczone do likwidacji nie byłyby rozbudowywane. Kwoty uzyskane w ten sposób mogłyby być użyte na szczegółowe opracowanie planu długofalowego, a równocześnie na wypróbowanie aparatu nie tylko olejarni, ale i rentowniej-

szego typu rafinerii, destylacji i uszlachetniania surowców tłuszczowych.

Chemia tłuszczów kroczy dzisiaj szybko naprzód. Nie wystarczają już kapryśne i niejednolite surowce dotychczasowe. Przemysł przetwórczy żąda standaryzowanych surowców tłuszczowych, wyrabianych już dzisiaj w USA. Stworzenie katedry dla studiów nad tłuszczami i ich technologią mogłoby nam pomóc w rozwiązywaniu tych problemów. Zamiast utwardzania oleju lnianego na namiastkę tłuszczu do mydła, można otrzymać doskonałe surowce dla wyrobu farb, surowce lepsze, niż olej tunga. Dotychczasowe wyniki są bardzo zachęcające. Potrzeba nam do tego ludzi i pracy.

Przed Komisją Tłuszczową leży wiele zagadnień, których opracowanie napewno przyniesie korzyści całemu krajowi.

S U M M A R Y .

Poland has 14 national oil-mills as given in the table 1. and about 600 oil-mills of smaller size. The yearly processing capacity is about 160.000 t of oil-seeds by pressing or expelling, and 20.000 t by solvent extraction.

1946 there are processed about 30.000 t of oil-seeds only. The author accounted the high losses taking place in oil-cake through the high oil content, and proposes to build 8 solvent extraction plants of the continuous type, placed as shown in the map.

Z E Ś W I A T A

Obecny stan przemysłu chemicznego w niektórych krajach

Prof. EDMUND TREPKA

Informacje zostały zaczerpnięte częściowo z odczytu D. Pratta, wygłoszonego 15 kwietnia 1947 r. na zebraniu szwedzkich przemysłowców chemicznych w Sztokholmie, oraz z licznych broszur angielskich, wydanych przez Comb. Intelligence Objectives Sub-Committee (London, H. M. Stationery Office).

Doniosłość przemysłu chemicznego, jako czynnika gospodarki światowej, znajduje coraz szersze zrozumienie. Coraz też głębsze jest przeświadczenie o ważnej roli, jaką ten przemysł musi w przyszłości odegrać w powoływaniu do życia wciąż nowych gałęzi wytwórczości i tworzeniu nowych wartości, w dostarczaniu pracy i zarobków wielkim zastępom ludzkim, w nieustannym dążeniu do podnoszenia poziomu życia najszerzych warstw.

Ta specjalna „twórcza” właściwość przemysłu chemicznego, mocą której odkrywa, wynajduje i tworzy zupełnie nowe substancje, czasami zastępujące naturalne ciała, czasami zaś — posiadające szczególne własności, niespotykane w przyrodzie — nadaje przemysłowi chemicznemu swoistą dynamikę, nieznaną w innych działach wytwórczości. Nie ma granic wykrywania nowych związków chemicznych, zwłaszcza organicznych. Badania naukowe i techniczne przynoszą coraz obfitszy plon; już choćby zdobycze wiedzy w dziedzinie energii atomowej będą potężnym bodźcem dla nowych wysiłków i nowych osiągnięć.

Przemysł chemiczny posiada jeszcze jedną cechę, ważną z punktu widzenia ekonomii

światowej: obliczony na człowieko-godzinę przyrost wartości pomiędzy surowcem, a gotowym produktem jest największy właśnie w przemyśle chemicznym. Zrozumiałe są więc wysiłki licznych państw w kierunku posiadania własnego przemysłu chemicznego, dostatecznie rozwiniętego.

Dwie wielkie wojny, zwłaszcza zaś ostatnia, spotęgowały te dążności.

Gdy dawniej — niektóre kraje ograniczały się do przerobu posiadanych na miejscu surowców — to obecnie tendencja do produkowania obszernego zespołu chemikalií występuje powszechnie. Dotyczy to zwłaszcza „ciężkich“ produktów chemicznych, których transport jest stosunkowo kosztowny. Należy więc przewidywać stopniowe przesuwanie się międzynarodowego handlu chemicznego w stronę zwiększenia obrotów raczej złożonymi i kosztownymi produktami. Zapewne więc obrót pod względem wagowym będzie się zmniejszał, a pod względem wartości — wzrastał. Uprzemysłowienie się różnych krajów azjatyckich i południowo-amerykańskich w zakresie „wielkiego“ przemysłu chemicznego połączone będzie ze zwiększonym zapotrzebowaniem tych krajów na szlachetne produkty: barwniki, leki, odczynniki itp.

PRZEMYSŁ WIELKIEJ BRYTANII

Jak wiadomo — nieorganiczny przemysł chemiczny miał początek w Anglii. Bliskość pokładów surowców (soli, kamienia wapiennego itd.) z jednej, a węgla z drugiej strony — była podstawą tego „ciężkiego“ przemysłu, który nie przestawał się rozwijać, dostarczając innym przemysłom półfabrykatów. Przemysł organiczny miał odmienną historię. Chociaż pierwsze barwniki syntetyczne zostały wynalezione w Anglii, jednak rozwój tej wytwórczości przeszedł prawie całkowicie w ręce Niemiec, które przed rokiem 1914 miały jakby monopol fabrykacyjny nie tylko w zakresie barwników, lecz w pokrewnych działach leków, odczynników i w ogóle produktów syntetycznych. W okresie wojny 1914-1918 przeciwnicy Niemiec dotkliwie odczuli niedorozwój wytwórczości chemicznej, to też po wojnie chemiczny przemysł organiczny został przez angielską opinię publiczną uznany za kluczowy przemysł, któremu zapewniono rozwój przez wydanie specjalnych ustaw ochronnych. Te środki przyniosły oczekiwane rezultaty: w ostatniej wojnie angielski przemysł chemiczny stanął na wysokości zadania. Dla potrzeb wojennych powstał szereg nowych fabryk, przeważnie w oparciu o już istniejące przedsiębiorstwa. Bombardowanie z powietrza dokonało zniszczeń

tylko w okręgu Londynu; poza tym przemysł chemiczny prawie nie ucierpiał. Zresztą — wysiłki w czasie wojny nie sprowadzały się jedynie do wyrobu amunicji i innych artykułów, służących bezpośrednio celom wojennym. Przeciwnie — nawet w czasie wojny Anglia utrzymywała poważny eksport produktów chemicznych. Jako najciekawsze osiągnięcia ostatnich czasów należy wymienić: słynną penicylinę; anty-malaryczny środek Paludrynę; środki do zwalczania owadów (naprz. „Gammeksane“) i niszczenia chwastów; specjalny środek, chroniący materiały wełniane od moli; masy plastyczne obdarzone nowymi i godnymi uwagi własnościami.

Obecnie przemysł chemiczny angielski jest znacznie silniejszy niż przed wojną. Przestawianie się na pracę pokojową i realizacja nowych projektów wymagają wielkich środków. Inwestycje napotykać na trudności przy zdobywaniu materiałów budowlanych, aparatury, pracowników. Ponadto — brak węgla, zaznaczający się od końca 1946 r. ma wydatnie ujemny wpływ nie tylko na bieżącą produkcję, lecz również na plany rekonstrukcji i ekspansji.

Eksport produktów chemicznych (w ścisłym znaczeniu) ma tendencję wzrostu. Gdy wartość wywozu w r. 1938 wynosiła 22¼ mil. funtów, to w r. 1946 wynosiła 66 mil. funtów. Powiększenie nie jest jednak trzykrotnym, gdyż, jeżeli uwzględnić poziom cen, to okazuje się, że eksport chemikalií ma wskaźnik 162, gdy za podstawę weźmiemy cyfrę 100 dla roku 1938. Zamierzenia eksportowe na rok 1947 sięgały wskaźnika 235, jednakże zapewne nie będą zrealizowane, głównie z powodu trudności zaopatrzenia się w węgiel i energię elektryczną. Największy postęp osiągnięto w eksporcie środków leczniczych i barwników. Eksport mógłby oczywiście być znacznie większy, gdyby nie konieczność zaspakajania w pierwszym rzędzie potrzeb krajowych.

AMERYKAŃSKI PRZEMYSŁ CHEMICZNY

jest obecnie największy na świecie. Podobnie do Anglii — również i U.S.A. przed r. 1914 zależały w zakresie barwników i podobnych artykułów od dostaw niemieckich. Te braki zostały dawno wyrównane: Stany Zjednoczone nie tylko pokrywają wewnętrzne (ogromne) zapotrzebowanie, lecz ponadto posiadają potężny potencjał eksportowy, który niewątpliwie da się odczuć na rynkach światowych. Ta tendencja wywozowa, a jednocześnie wysokie bariery celne, broniące przywozu pro-

duktów chemicznych do U. S. A., stwarzają sytuację paradoksalną, a jednocześnie niezupełnie zdrową pod względem gospodarczym.

Energia i szybkość, z jakimi budowano w Stanach Zjednoczonych fabryki w czasie minionej wojny, są dobrze znane i wielokrotnie opisywane. Przykład tworzenia instalacji do produkcji bomby atomowej jest dostatecznie wymowny. Należy dodać, że w razie, gdy jakaś świeżo postawiona fabryka zawodzi nadzieje pod względem wydajności czy poziomu produkcji, — Amerykanie są gotowi do natychmiastowego demontażu i stawiania nowej fabryki, która uwzględni błędy popełnione poprzednio. Zresztą — w szeregu postępów firm amerykańskich panuje przekonanie, że każda fabryka chemiczna po pięciu latach jest już przestarzała, że więc należy budować tylko na taki okres życia fabryki. Jednym słowem — pełna analogia z samochodem Forda, który po paru latach używania przeznaczona się na złom.

Inny charakterystyczny rys świadczy o postępowości amerykańskiego przemysłu chemicznego. Badania techniczne i naukowe doprowadzają wciąż do odkrywania nowych związków, które na pierwszy rzut oka nie wydają się interesujące. Pomimo tego — są one wyrabiane w poważniejszych ilościach i ofiarowywane światu (świadczą o tym ogłoszenia w czasopiśmie amerykańskich) do zbadań i wypróbowania w przemyśle. Tym sposobem — liczne związki organiczne, które jeszcze przed paru laty były rzadkościami laboratoryjnymi, teraz są wyrabiane na wielką skalę na potrzeby przemysłu.

SZWAJCARIA

stanowi ciekawy przykład kraju, który nie posiadając węgla ani surowców, rozwinął dzięki badaniom naukowym i technicznym pierwszorzędną przemysł organiczny chemiczny. Szwajcarskie leki i barwniki są znane i cenione na całym świecie. Można by mówić o eksporcie opartym na energii mózgowej.

FRANCJA

Przed wojną posiadała dobrze rozwiniętą i dobrze zorganizowaną przemysł chemiczny, pokrywający wewnętrzne potrzeby we wszelkich dziedzinach. Ta sytuacja została groźnie naruszona przez niemiecką okupację. Obecnie czyni się we Francji wielkie wysiłki w celu odzyskania utraconej pozycji światowej.

NIEMCY

kroczyły przed wojną na czele chemicznego rozwoju, a do ostatniej wojny były głównym eksporterem produktów chemicznych, zwłaszcza organicznych. Oddawna ustalona bliska współpraca nauki z przemysłem była najważniejszym czynnikiem tego powodzenia.

Przemysł chemiczny dystansował cały świat w szybkości, z jaką oceniał doniosłość nowych wynalazków i stosował je w praktyce. Potężny koncern I. G. Farbenindustrie, z tysiącami wyszkolonych chemików, rzucał się na każdy nowy wynalazek, gdziekolwiek był dokonany. Dzięki systematycznemu, gruntownym badaniom związków analogicznych i pochodnych — zawsze istniała możliwość rozszerzenia zagadnienia i odkrycia podobnych lub ulepszonych związków i reakcji chemicznych. Uzupełniającym ogniwem w łańcuchu poczynił był doskonały system patentowy.

Koncern I. G., produkując i eksportując na wielką skalę, a jednocześnie wytwarzając dla siebie prawie wszystkie niezbędne surowce i półfabrykaty, był w możności występowania z niskimi, a więc atrakcyjnymi cenami na rynkach światowych. Także trzeba bezstronnie stwierdzić, że techniczna obsługa konsumentów była prowadzona przez Niemców sposobem przewyższającym metody innych krajów. Naprz. przepisy, wskazówki i cyrkularze niemieckich fabryk barwników były wzorem dokładności i jasności.

Zależność Niemiec od dostaw z zagranicy w zakresie niektórych artykułów, potrzebnych zarówno w czasie pokoju i wojny, była bodźcem dla poszukiwań środków zastępczych. Opracowanie syntezy amoniaku w czasie poprzedniej wojny, a kauczuku i benzyny — w czasie ostatnich zmagania, były najwybitniejszymi osiągnięciami w dziedzinie namiastek, rozwiniętej w Niemczech na ogromną miarę. Niektóre z tych wynalazków były efemerydami, inne będą trwałym dorobkiem postępu chemicznej techniki. Należy wspomnieć o zastąpieniu acetyleny, jako surowca chemicznego, co otwiera szerokie perspektywy dla krajów, mających rozwiniętą produkcję karbidu.

Jak się przedstawia przyszłość niemieckiego przemysłu chemicznego, który w ostatnich 30-tu latach odegrał tak wielką rolę w gospodarstwie i wojskowym życiu Niemiec?

Jak wiadomo — wyłoniona przez Czworoporozumienie Mocarstw Komisja, obradująca w Berlinie, po długich i trudnych rokowaniach ustaliła w marcu 1946 r. plan przyszłych rozmiarów przemysłu niemieckiego. Plan miał na celu skasowanie lub ograniczenie tych przemysłów, które mają największe znaczenie wojenne, a jednocześnie — pozostawienie

Niemcom takich gałęzi, które pozwoliły by eksportować na pokrycie importu żywności i innych artykułów, które Niemcy muszą kupować zagranicą. Tak więc ograniczono znacznie produkcję stali, a wytwarzanie syntetycznych: benzyny, olejów, kauczuku i amoniaku zostało w zasadzie zakazane. Dodatkowa jednak klauzula pozwala na prowizoryczne wytwarzanie amoniaku dla pokrycia własnych potrzeb, dopóki nie znajdzie się artykuł eksportowy, równoważący przyszły import amoniaku. Zabroniono również wytwarzania wody utlenionej o stężeniu powyżej 50% (środek napędowy dla rakiet), gazów bojowych i produktów mających specyficzne wojenne znaczenie, a także substancji promieniotwórczych.

Pozwolono na produkcję 40%, w stosunku do poziomu z r. 1936, związków azotowych, fosforowych, karbidu, alkali, kwasu siarkowego i chloru. Barwniki mogą być wytwarzane w ilości 20.000 t rocznie na wewnętrzne potrzeby i ok. 16.000 t na wywóz (stanowi to ok. 50% przedwojennego eksportu barwników). Artykuły farmaceutyczne mogą być wytwarzane w 80%, w stosunku do produkcji z r. 1936. Zapewne eksport pozostanie w granicach przedwojennych. Inne produkty chemiczne, jak naprz. farby i zaprawy stosowane w budownictwie oraz masy plastyczne będą wytwarzane w 70% produkcji z 1936 r.

Nie przewiduje się, aby Niemcy mogły osiągnąć wskazany poziom przed 1950 rokiem. Tymczasem produkcja jest mała, głównie z powodu braku paliwa; ale w ostatnich miesiącach czynione są wysiłki w celu rozwinięcia produkcji i eksportu farmaceutyków. Plan powyższy wywołał obszerną dyskusję, zwłaszcza w krajach anglo-saskich. Niektórzy krytycy wskazywali na zbyt dalekie ograniczenia produkcji podstawowych artykułów nieorganicznych, nie liczące się z wewnętrznymi potrzebami Niemiec. Inni wspominali o niebezpieczeństwie, jakie się kryje w pozostawieniu w ruchu przeważającej części przemysłu organicznego, który jest wszak podstawą przemysłu wojennego.

Faktem jest jednak, że prawdziwe niebezpieczeństwo wynika nie z faktu działania tej lub innej fabryki, lecz z istnienia wielkiej armii znakomicie wyćwiczonych chemików, pracujących w nauce lub technice, którzy gotowi będą do natychmiastowej przebudowy przemysłu niemieckiego na potrzeby wojskowe, gdy tylko Niemcy przestaną być kontrolowane. To ludzie — a nie maszyny stanowią potencjał wojskowy.

W każdym razie — nawet obecny plan, poważnie ograniczający produkcję, pozostawia w Niemczech silny przemysł chemiczny, który z czasem niewątpliwie stanie się poważnym czynnikiem międzynarodowych obrotów.

Tyloza w przemyśle mydlarskim

Dr I. BURSZTYN.

W. BRYTANIA

Brak tłuszczów bardzo się dał we znaki w czasie ostatniej tak samo, jak i w czasie przedostatniej wojny. Nie mówiąc już o braku gliceryny, tak bardzo istotnej dla prowadzenia wojny, brak kwasów tłuszczowych dla wyrobu mydła dawał się bardzo we znaki ludności Europy. Jeszcze przed wojną przewidywano grożący głód kwasów tłuszczowych i wiele czasu i pieniędzy wkładano w badania nad metodami karboksylowania parafiny, w znajdowanie namiastek kwasów tłuszczowych, jak np. w rafinowaniu ługów odpadkowych w produkcji celulozy, które nie przedstawiały wielkiej wartości, w produkcji sulfonowanych alkoholi tłuszczowych, które z kolei były ważnym czynnikiem w przemyśle, ale opierały się na kwasach tłuszczowych. W czasie wojny, pomimo wielkiej skali produkcji surogatów, nie umiano sobie dawać rady bez kwasów tłuszczowych i bardziej grun-

towne badania pokazały, że do pewnego stopnia jest możliwym rozciąganie małej ilości kwasów tłuszczowych w mydłach pewnymi modyfikacjami celulozy. Celuloza musiała być traktowana w ten sposób, aby jej molekuly miały zamiast grup hydroksylowych grupy karboksylowe i bodajże najważniejszym produktem była karboksylowana celuloza tzw. Tyloza.

Próbowano używać innych modyfikacji celulozy, jak np. etylowanej czy metylowanej celulozy (obie rozpuszczalne w wodzie), ale te nie miały własności detergencyjnych (usuwających brud). Schemat produkcji Tylozy był dość prosty.

Zastosowanie tylozy HBR w przemyśle mydlanym.

Jak zaznaczono poprzednio, na długi czas przed wojną istniały na rynkach światowych produkty podobne do mydła, produkowa-

ne nie z kwasów tłuszczowych, ale z sulfonowanych alkoholi tłuszczowych lub z sulfonowanych międzyproduktów rafinacji olejów mineralnych. Najstarszym, znanym wiele lat temu (1875), był olej turecki, produkt sulfonowania oleju rycynowego. Około 20-stu lat temu I. G. Farben wyprodukowała 2 typy Igeponów i bezpośrednio przed wojną ostatnią prawie każdy kraj produkował swoje własne „syntetyczne“ mydła, których używano ze zmiennym powodzeniem w przemyśle tekstylnym, kosmetycznym etc. Najważniejszą właściwością tych mydeł była ich niewrażliwość na twardą wodę, często nawet na wodę morską. Te „mydła“ miały wielką siłę zwilżania i pewną zdolność usuwania brudu, ale ta ostatnia pozostawała w tyle za normalnym mydłem, posiadającym 60% kwasów tłuszczowych.

Tłumaczono ten brak mocy detergencyjnej (usuwania brudu) brakiem własności koloidalnych. W roku 1935 dr Voss w Kalle odkrył, że tyloza, która wtedy była znana tylko ze swych własności zgęszczających, albo też jako klej, stosowana wraz z Igeponami lub innymi produktami sulfonowania alkoholi tłuszczowych używa tych cennych własności koloidalnych Igeponom etc. Innymi słowy, że kombinacja sulfonowanych alkoholi tłuszczowych wraz z karboksylowaną celulozą jest dobrą namiastką mydła.

Wiadomo, że po wielokrotnym praniu, szczególnie w twardej wodzie, bielizna żółknie lub szarzeje, co sprawia, że za często i za dużo używa się w pralniach chloru celem bieleńia. To żółknięcie lub szarzenie jest głównie spowodowane osadami mydeł wapiennych, magnezowych, lub ciężkich metali. Wiadomo było, że sulfonowane alkohole tłuszczowe nie są wrażliwe na twardą wodę, Voss wykazał, że tyloza niewrażliwa jest na twardą wodę. Ta kombinacja „syntetycznego“ mydła posiadającego koloidalne właściwości przy jednoczesnej niewrażliwości na metale jest jedną ze zdobyczy technicznych na polu namiastek mydła.

Doceniano możliwości tylozy jako częściowej namiastki kwasów tłuszczowych i planowano w Höchst fabrykę z roczną produkcją 30.000 ton tylozy.

Poniżej podajemy szereg recept praktycznych, wypracowanych w kilku niemieckich fabrykach mydeł:

Sunlicht Gesellschaft A. G. Mannheim-Rheinau robiło puder mydlany według nast. formułek:

7% Mersol (sulfonowany alkohol tłuszczowy),

4% Sody,

8% szkła wodnego,

1,5% Tylozy HB (Tyloza HB tj. HBR bez soli kuchennej),

43,5% wody.

Ta mieszanina była rozpryskiwana i otrzymano suchy puder mydlany, który obecnie jest podstawą racji mydlanej w Niemczech. Każdy obywatel niemiecki otrzymuje 250 gr tego mydła na miesiąc.

Formułka Höchst:

5 % Igepon T.,

35 % sody,

4,5% Tylozy HBR,

5 % szkła wodnego,

do stu% sól glauberska.

Formułka Henkel Co. Düsseldorf:

7 % Mersol,

45 % sody

3 % szkła wodnego,

1 % Relatin (tj. Tyloza ale produkowana przez Henkel Co.),

20 % soli glauberskiej,

24 % wody.

W Anglii produkty podobne do tylozy robi I. C. I. pod nazwą „Cellofas“ a w USA., Hercules Powder Co. pod nazwą Sodium carboxymethylcellulose o różnych lepkościach. Produktów tych używa się w przemyśle spożywczym (majonezy) farmaceutycznym i tekstylnym dla nadawania pół trwałych finishów, i w produkcji klejów od których nie oczekuje się za wielkiej wodoodporności. Dotychczas w Anglii, pomimo dotkliwego braku kwasów tłuszczowych, nie używano „Cellofas“ jako namiastki kwasów tłuszczowych. Być może, że Lever and Unilever (największy trust świata, kontrolujący wszystkie tłuszcze brytyjskiego imperium) niechętnie widziałby ingerencję I. C. I. w jego dziedzinie.

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

W. BRYTANIA

Nowe zdobycze z zakresu syntezy środków leczniczych

Inż. HALINA BOJARSKA.

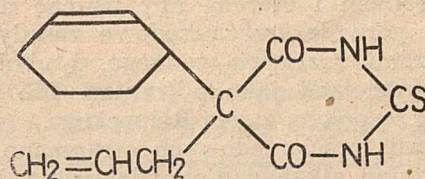
(„The Chemical Age“ January 1947. „Nature“, January 18, 1947).

W okresie, w znacznej części którego byliśmy właściwie odcięci od źródeł literatury zagranicznej, poczyniono za granicą, przede wszystkim w Anglii i w Ameryce dość znaczne postępy w dziedzinie syntezy leków. Uwaga szczególnie skupiona była na środkach anestetycznych i analgetykach, co jest ściśle związane z wojną.

Jeżeli chodzi o środki znieczulające, to w ostatnich dziesiątkach lat wogóle interesowano się przede wszystkim barbituranami i grupą kokainy. Dla przypomnienia zaznaczamy, że pierwszym stosowanym środkiem tej klasy był ewipan (heksabarbiton), a następnie pentotal (tiopenton), który go prawie całkowicie zastąpił. Ten ostatni jest obecnie produkowany w Wielkiej Brytanii trzema różnymi metodami, które dają produkty identyczne pod względem chemicznym, natomiast istnieją podobno drobne różnice farmakologiczne.

W ciągu ostatnich paru miesięcy wprowadzono w Anglii na rynek nowy środek z gru-

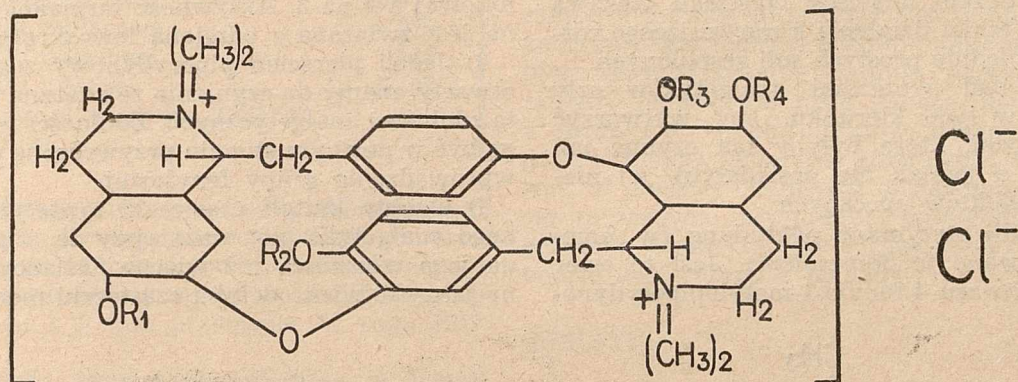
magnezu. Największych trudności należy się prawdopodobnie spodziewać przy wprowadzeniu grupy cykloheksenylowej.



Kemital

W ciągu ubiegłego roku wprowadzono jako środek usypiający czysty alkaloid kurary. Jest to chlorek d-tubokuraryny, wydzielony po raz pierwszy z mieszaniny zasad w kura-rze w r. 1935.

Chlorek d — tubokuraryny: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, z R_3 i R_4 jeden symbol odpowiada H, a drugi CH_3 .



py tiobarbituranów, sól sodową kwasu 5 — cykloheksenylo — 5-allylo — 2-tiobarbiturogół nie podaje bliższych danych dotyczących syntezy, zdaje się jednak, że do związku tego będzie można dojść utartą dla pochodnych kwasu barbiturowego drogą, wychodząc z estru malonowego i kondensując, po podstawieniu jego dwóch wodorów przy środkowym węglu przez odpowiednie grupy, otrzymany ester z tiomocznikiem wobec etylanu sodowego lub odpowiedniej pochodnej

W r. 1940 w Ameryce rozpoczęto otrzymywanie preparatu o pożądanym stosunku składników kurary. Preparat, którego około 50% całkowitej zawartości alkaloidów stanowił chlorek d-tubokuraryny, otrzymał nazwę „Intokostryny“. Intokostrynę otrzymuje się z kory i pnia Chondodendrum tomentosum. Środkiem ekstrakcyjnym jest alkohol. Wyciąg odparowuje się do suchości i wyjałowiony roztwór nastawia na pH 4,6 — 4,8, co odpowiada standartowej mocy 20 jedno-

stek na 1 cm^3 , przy uznaniu za jednostkę $0,15\text{ mg}$ d-tubokuraryny. Do roztworu dodaje się jeszcze przy końcu $0,45\%$ NaCl i $0,05\%$ chlorobutanolu. Kurara występuje w handlu w postaci skoncentrowanego wodnego ekstraktu, posiadającego konsystencję gęstego syropu, barwę brązową, zapach zbliżony do lukrecji i intensywnie gorzki smak. Przechowuje się w postaci proszku po wysuszeniu pod próżnią i zmieleniu.

Aktywną, czwartorzędową zasadę amonową ekstrahuje się 10% roztworem kwasu winowego, następnie roztwór zadaje się zasadowym octanem ołowiu. Roztwór pozbawiony ołowiu po zalkalizowaniu kwaśnym węglanem sodu poddawano ekstrakcji kolejno chloroformem i eterem, aby usunąć niepożądane, głównie trzeciorzędowe zasady. Po zakwaszeniu roztworu wodnego, d-tubokurarynę wydzielano jako pikrynian lub jako związek zespolony z solą Reineckego.

Z zasad trzeciorzędowych otrzymano nieznaną dotąd alkaloid d-chondokurynę, która po zmetylowaniu przy azocie dała czwartorzędową zasadę d-chondokurarynę, która jest fizjologicznie około trzech razy silniejsza niż d-tubokuraryna.

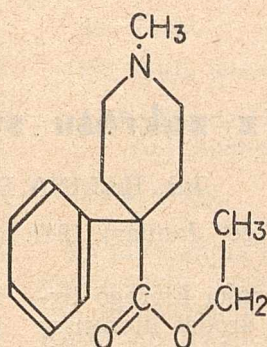
Chlorek d-chondokuraryny można sobie przedstawić wprowadzając w powyżej podany wzór dla chlorku d-tubokuraryny następujące oznaczenia: R_1 i R_2 zachowują znaczenie to samo, R_3 i R_4 oznaczają tak samo H i CH_3 , lecz w ustawieniu odwrotnym niż we wzorze poprzednim.

Interesowano się również związkami prostszymi o działaniu zbliżonym do działania kurary. Uczeń angielski wykonał ciekawą pracę na temat działania kuraryzującego różnych względnie prostych soli zespolonych.

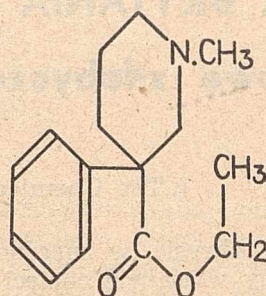
Prace nad syntezami analgetyków szły głównie w tym kierunku, aby wytworzyć nowe środki, które byłyby tak czynne jak morfina, a jednak nie posiadałyby jej niekorzystnych efektów ubocznych.

W Anglii otrzymano pentydynę (w Ameryce nazwano je demerolem). Jest to ester etylowy kwasu 4-fenyl-1-metylopiperydyno-

4-karboksylowego. Otrzymano także izopentydynę.



pentydyna



izopentydyna

Wg. teorii Schumanna (1944 r.) struktura fenylpiperidynowa jest związana z działaniem analgetycznym.

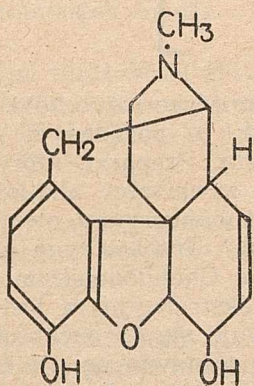
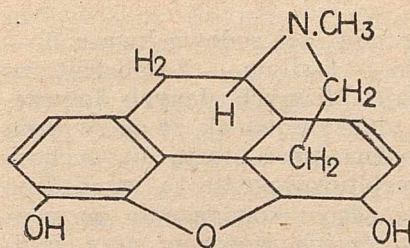
Na podstawie badań analgetyków takich jak morfina, pentydyna, wysnuto parę wniosków, które jednocześnie mogą być pewnego rodzaju wytycznymi przy następnych badaniach i syntezach. Zestawienie ich wygląda następująco:

1) Pierścień hydroaromatyczny w morfinie, który posiada drugorzędową grupę alkoholową i podwójne wiązanie może być zastąpiony łańcuchem otwartym, zawierającym grupę 4-karboksylową, 4-acylową, 4-hydroksyacylową. Dla maksimum działania analgetycznego optimum długości łańcucha wynosi cztery węgle.

2) Działanie analgetyczne nie zmienia się przez zmianę w pentydynie pozycji grupy fenylowej z 4 na 3. Aktywność farmakologiczna jest związana z odmianą lewoskrętną.

3) Jeżeli pierścień piperydynowy zostanie otwarty, mamy do czynienia ze znaczną utratą zdolności analgetycznych. Zdolności te mogą być w pewnym stopniu przywrócone przez wprowadzenie grupy fenylowej.

4) Ogólny kształt cząsteczki syntetyzowanego analgetyka jest ważniejszy ze względu na jego własności, niż wierne naśladowanie na jakimkolwiek odcinku cząsteczki morfiny.

lub
morfina

Na jedno z pierwszych miejsc wśród wynalezionych w czasie wojny środków wysuwa się tzw. „Bal”. Miał on być stosowany w wypadkach zatrucia luizytem, nadaje się w ogóle do leczenia wszelkich zatruc związkami arsenowymi. Dwutiole tworzą z arsenem dość trwałe kompleksy pierścieniowe; najbardziej aktywnym pod tym względem jest właśnie dwutioglicerol, czyli 2:3-dwumerkaptopropanol, czyli Bal.

Dwutiole otrzymać można metodą Cariusa. Chlorohydrynę ogrzewa się z nadmiarem wodorosiarczku potasowego w roztworze alkoholowym. Wydajność jest mała. Zmienia-

jąc jednak niektóre warunki można wydajność podnieść.

Bał otrzymuje się przez działanie w ciągu jednego tygodnia 2 : 3-bromopropanolu na alkoholowy roztwór wodorosiarczku sodowego. Sól strąca się po zakwaszeniu, następnie przesącza, usuwa alkohol i wodę przez dystrylację pod próżnią. Dwutiol ekstrahuje się chloroformem, po usunięciu rozpuszczalnika destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, temp. wrzenia 95°C/1,0 mm. Wydajność 65%.

Przy leczeniu zatruc arsenowych znalazł również zastosowanie etano — 1 : 2-dwutiol.

U. S. A.

AUSTRALIA.

Brak paliwa spowodował zmniejszenie produkcji prawie wszystkich gałęzi przemysłu chemicznego w Australii, w ciągu roku 1946 i nic nie przemawia zatem, aby w 1947 r. sytuacja uległa poprawie, jeśli kopalnie węgla

Produkcja przem. chem. w Australii w latach 1944 — 1945 r.

Kwas solny	3.780 t.
Kwas siarkowy	45.385 t.
Krzemian sodu	7.273 t.
Siarczan sodu	8.756 t.
Siarczan sodu 10 wodny	3.686 t.
Tiosiarczan sodu	6.977 t.
Mydło toaletowe	326 t.
Mydło potasowe	168 t.
Mydło płynne	6.493 t.
O łącznej wartości	2.845.981 dolarów.

nie zostaną powiększone i nie podniosą swego wydobywania. Trudne i nieustabilizowane warunki pracy, które dotąd nie miały wpływu na przemysł chemiczny w Australii, dają się się odczuć i w tym przemyśle. W roku 1947

Australijski Import chemikaliów w latach 1938—39 i 1945—46 według wartości w dol.

	1938—39	1945—46
Kwasy	428.800	640.000
Farmaceutyki	2.307.200	4.051.200
Różne sole sodowe	2.297.600	1.238.400
Argol	70.400	268.800
Cyjanki	982.400	339.200
Olejki	486.400	976.000

Australijski Eksport chemikaliów w latach 1938—39 i 1945—46 według wartości w dol.

	1938—39	1945—46
Lekarstwa	611.200	2.048.000
Kosmetyki	137.600	2.822.400
Chemikalia i specyfiki	1.344.000	9.596.800

zostały założone podwaliny pod nowe fabryki chemiczne. Rząd projektuje założyć w Tasmanii nowe zakłady produkcji glinu o rocznej wydolności 10.000 ton. Surowiec bauksytowy dostarczany będzie z Australii. Powstaną również duże zakłady, produkujące sztuczny jedwab wiskozowy. Nadto angielski koncern papierniczy uruchomi papiernię, wytwarzającą szlachetne gatunki papieru. Te zakłady jednak nie będą mogły korzystać z surowców i półproduktów miejscowych, gdyż istniejący przemysł australijski nie potrafi w obecnej chwili ich dostarczyć. Dotyczy to zarówno chemikalii, potrzebnych do przerobu bauksytu, jak i papierówki, która będzie dostarczana z Kanady.

MEKSYK.

Młody, ale żywotny meksykański przemysł chemiczny, stale walczy z trudnościami zaopatrzenia w surowce i niezbędną aparaturę. Słaba elektryfikacja tego kraju stwarza dodatkowe trudności. Wyłącznym niemal dostawcą aparatury dla Meksyku są U. S. A. Plany uruchomienia wielkich Zakładów dla produkcji sody zwykłej i żrącej, nie zostały urzeczywistnione w roku 1946, spodziewają się jednak uruchomić te Zakłady we wrześniu r. b. Źródłem surowcowym są pokłady wyschniętego jeziora T e x o c o.

Również zaplanowano już budowę wielkich Zakładów dla syntezy nawozów sztucznych, azotowych, wykorzystując do przerobu źródła gazu ziemnego w Poza - Rica. Koszt budowy obliczany jest na 10 mil. dolarów

U. S. A. Kapitał na ten cel dostarczą U. S. A. na dogodnych warunkach. Plany budowy oraz dostawę instalacji powierzono również amerykańskim firmom.

W. P.

Z. S. R. R.

Rola „Dispatchera” w przemyśle chemicznym

A. STROGANOW

(„Chimическая промышленность” Nr 1/47 r.)

Czwarty plan pięcioletni przewiduje szerokie zastosowanie automatyzacji oraz zarząd „dispatchera” w każdym większym zakładzie przemysłowym Z. S. R. R. Dispatcheryzacja fabryki jest aktywnym czynnikiem i nieodłącznym towarzyszem automatyzacji; w prawidłowo zorganizowanym zakładzie prowadzi ona do zwiększenia rentowności produkcji.

Przed wojną Zw. Radziecki zaczął wprowadzać do wielkich fabryk dispatcheryzację, tj. centralizację kontroli i kierowania procesami technologicznymi na odległość.

Po zwycięstwie postanowiono rozwinąć szerzej pracę w tej dziedzinie i objąć nią wszystkie większe zakłady.

W obecnej chwili praca „dispatchera” w fabrykach chemicznych Z. S. R. R. sprowadza się do istnienia grupy pracowników, kontrolujących wypełnienie planu dziennego, dostarczanie surowców i półproduktów oraz usuwanie gotowych wyrobów we właściwym czasie. Tylko część fabryk posiada centralę telefoniczną i połączenia z oddziałami. Należy zaopatrzyć „punkty dispatcherskie” w środki łączności, przyrządy kontrolno-pomiarowe i urządzenia do kierowania na odległość, aby mogły stanąć na wysokości zadania.

W przemyśle dzisiejszym istnieją cztery zasadnicze formy dispatcheryzacji:

1. „Dispatcher” spełnia funkcję organizatora i nie wgląda zupełnie w procesy technologiczne. Zarządza fabryką przy pomocy personelu wykonawczego.
2. „Dispatcher” kontroluje bieg procesów technologicznych przy pomocy urządzeń technicznych; zarządza fabryką przez personel wykonawczy.
3. „Dispatcher” zarządza procesem technologicznym za pomocą urządzeń technicznych b e z personelu wykonawczego, kontroluje i reguluje każdy poszczególny parametr procesu wytwarzania.
4. „Dispatcher” kontroluje proces technologiczny i kieruje nim przy pomocy

urządzeń technicznych, wydając tylko ogólne zarządzenia i nie wnikając w zmiany poszczególnych parametrów.

Wszystkie cztery wyżej wymienione formy dispatcheryzacji mogą i powinny znaleźć zastosowanie w przemyśle chemicznym. Rola ich i znaczenie będą się zmieniały łącznie z udoskonaleniem technicznego wyposażenia i rozwojem procesów automatyzacji i mechanizacji zakładu.

Forma I-sza nadaje się np. dla fabryk, produkujących wyroby z mas plastycznych, aparaturę chemiczną itp., nie posiadających urządzeń do kierowania procesem technologicznym na odległość.

Forma II-ga. rozwinię się tam, gdzie trudno narazie wprowadzić kierownictwo na odległość, a centralizacja kontroli jest celowa i konieczna.

Forma III-a powinna być wprowadzona w fabrykach materiałów wybuchowych oraz wyrobów szkodliwych dla zdrowia produkujących pracowników. W zakładach czy oddziałach, w których obsługa traci dużo czasu i energii na regulację wentyli czy dokonywanie pomiarów oraz w zakładach, rozbudowanych na dużej przestrzeni — kierowanie na odległość pozwoli zaoszczędzić wiele robotniko-godzin i ułatwi pracę zarządzającemu zakładem personelowi.

Forma IV-a. nadaje się do kierowania automatycznymi stacjami pomp, elektrostacjami, transformatorniami oraz fabrykami chemicznymi o wysoko zautomatyzowanym procesie wytwórczym i aparaturze zbudowanej wg schematu start-stop.

Na ogół w fabrykach znajduje się kilka połączonych między sobą „punktów dispatcherskich” i jeden główny. „Punkty dispatcherskie” składają się z trzech oddziałów: 1) wartowniczego, 2) przygotowania zadań produkcyjnych i statyki i 3) eksploatacji urządzeń technicznych, w które zaopatrzone jest dany punkt.

System dispatcheryzacji stanowi zespół wyżej wymienionych czterech form; wybór tej czy innej formy zależy od organizacji przedsiębiorstwa, stanu i jakości aparatury zakładu i przesłanek natury ekonomicznej.

Realizacja dispatcherskiego kierownictwa wymaga różnego rodzaju aparatury łączności (centrale telefoniczne, telefony), sygnalizacji (optycznej i akustycznej), urządzeń do kierowania i pomiarów na odległość i telemechanicznych (wentyle, zawory z elektrycznym napędem, przyrządy kontrolno-pomiarowe, do mierzenia zużycia gazów, kwasów i innych cieczy, mierzenia stężenia itp.).

Dispatcherskie punkty powinny się mie-

ścić w specjalnych budynkach, przeznaczonych wyłącznie do tego celu.

Wykwalifikowany „dispatcher” — to mózg fabryki, czy „kombinatu”. Często zarządza rurociągami o długości do 100 km; uruchamia lub zatrzymuje produkcję, reguluje dopływ surowców; szybkość decyzji i zimna krew „dispatchera” decyduje w chwilach niebezpieczeństwa, czy nagłej awarii o losach fabryki.

Z. R.

Prosimy fachowców o wypowiedzenie się w sprawie dispatcheryzacji naszego przemysłu.

Wysoko temperaturowa piroliza mazutu pokrakingowego w obecności powietrza, jako techniczny sposób otrzymywania gazowych olefin

D. M. Rudkowski, B. A. Kazakowa i W. G. Markowicz „Żurnal Prikladnoj Chimii” XIX 10 — 11 (1946) 1149.

W ostatnich czasach obserwuje się przedstawianie przerobu ropy naftowej, ograniczającego się dotychczas do rafinacji, na produkcję surowców dla przeróbki chemicznej i dla otrzymania paliw syntetycznych wysoko-oktanowych, butadienu dla syntezy kauczuku, związków aromatycznych (toluenu), olefin.

Jak wiadomo, olefiny, (głównie etylen) są surowcem dla otrzymywania całego szeregu chemicznych produktów, jak: chlorohydryny, glikol, chlorek etylu, aceton, alkohol i eter izopropylowy, etylobenzen, styren itp.

Poza znanymi metodami otrzymywania etylenu przez dehydratację alkoholu etylowego (w obecności Al_2O_3 lub CaO), oraz stosowaną w Niemczech metodą selektywnego uwodorniania acetyleny (nad kontaktem paladowym lub niklowym) źródłem tego gazu są gazy krakingu i pirolizy.

Gazy krakingu zawierają b. nieznaczne ilości etylenu (0,2 — 0,3% w odniesieniu do mazutu).

Zawartość etylenu w gazach powstających przy pirolizie, wynosi 7 — 10% wag. w odniesieniu do nafty. Oba procesy mogą dać tylko nieznaczne ilości etylenu. Wielkie potencjalnie rezerwy olefin znajdują się w etanie i propanie otrzymywanych przy krakingu w fazie ciekłej; można je uzyskać przez proces dehydrogenizacji.

Następnym bogatym źródłem węglowodorów olefinowych jest proces wysokotemperaturowej pirolizy paliw przy temp. 850—1100°. Proces ten może być prowadzony w postaci zwykłej pirolizy lub też w obecności powietrza.

Prace autorów nad pirolizą ropy naftowej w obecności pary wodnej potwierdziły badania Grolla, że w obecności pary wodnej:

1. zwiększa się wydajność olefin tak przy zwykłej pirolizie, jak też w obecności powietrza, wzgl. tlenu.

2. zmniejsza się odkładanie węgla.

Gazyfikację mazutu prowadzono w obecności powietrza.

Porównując ją z pirolizą zwykłą (tj. bez powietrza) należy stwierdzić, że wydajność sumaryczna gazowych olefin w pierwszym wypadku jest wyższa (16% wobec 11% w wypadku pirolizy zwykłej).

Ilość zw. aromatycznych, otrzymywanych obok olefin, wynosi 6,3% w odniesieniu do przepuszczonego mazutu.

„Piroliza etylobenzenu i styrenu”.

A. A. Bałandin, G. M. Marukian i A. A. Topiatowa. „Żurnal Prikladnoj Chimii,” t. XIX Nr 10 — 11 (1946) 1079.

Przedstawiona praca wiąże się z usiłowaniami lepszego opanowania warunków otrzymywania styrenu, który obok butadienu jest składnikiem kauczuku syntetycznego, Buny S.

Przy pirolizie etylobenzenu (bezkontaktowej) przy 650° i przy czasie kontaktu $t=8$ sek. otrzymano styren z wyd. 33% w stosunku do wprowadzonego około 55% rozłożonego etylobenzenu. Zawartość styrenu w kondensacie dochodziła do 38%. Powyżej 650° wyd. styrenu obniżała się. Wydajność styrenu, jako funkcja czasu zetknięcia posiada maksimum.

Obniżenie wydajności styrenu z etylobenzenu przy wysokich temperaturach i dużym czasie zetknięcia można objaśnić rozpadem powstającego styrenu. Stwierdzono, że styren termicznie jest bardziej odporny niż etylobenzen.

Fenol i anilina wstrzymują rozpad styrenu (są inhibitorami).

Dzięki dodatkowi 1,66% fenolu zwiększa się wydajność styrenu przy pirolizie etylobenzenu do 40%.

Opisane doświadczenia wskazują, że rozkład styrenu posiada charakter reakcji łańcuchowej, a dodatki w rodzaju fenolu, reagując z wolnymi rodnikami, wyprowadzają je z tej reakcji i przerywają cały łańcuch.

Można wyrazić przypuszczenie, że podobne dodatki będą również działać przy pirolizie innych węglowodorów.

„Polimeryzacja izobutyleny. Działanie kwasu fosforowego osadzonego na nośniku“.

P. P. Galle i B. N. Parfanowicz. „Żurnal Prikladnoj Chimii“, t XIX 10 — 11.

Znaczenie polimeryzacji izobutyleny jest duże przy otrzymywaniu wysokowartościowego paliwa — izooktanu. Celem pracy było znalezienie normalnych warunków zwiększenia wydajności dwuizobutyleny w temp. 30 — 35° pod normalnym ciśnieniem, w obecności kwasu fosforowego (w ilości 76,3%), na węglu aktywnym (23,7%).

Stwierdzono, że aktywność stalego kontaktu jest 5 — 6 razy, większa od aktywności ciekłego kwasu.

Wydajność dwuizobutyleny 45%.

Przy katalizie w cienkich warstwach 4 — 5 mm tenże kontakt daje 53% dimeru.

Skrócenie czasu kontaktowania obniża wyd. wyższych polimerów, ale nie obniża powstawania trimerów.

A. J. Larin D. I. Oroczo, A. W. Frost. „Nef-tianoje Choziajstwo“ 12/1946/21. „Zagadnienie przeróbki norm. parafin na wysokooktanowe benzyny“.

Przy katalitycznym krakingu norm. parafin z dodatkowym uszlachetnieniem surowej benzyny otrzymuje się benzyny lotnicze (przy

dotanku na 1 kg 4 cm³ czteroetylku ołowiu) o liczbie oktanowej ok. 97.

Powstawanie gazów przy głębokich formach krakingu norm. parafin (nad glinokrzmianami) znacznie przewyższa wydajność benzyny. Otrzymywane gazy zawierają do 50% wag. węglowodorów o składzie C₄ i do 30% zawierających C₃ i są cennym surowcem dla chemicznych syntez.

Kataliczny kraking surowca parafinowego należy prowadzić w połączeniu z pełną chemiczną przeróbką gazów procesu krakingu.

Przy tym w poszczególnych wypadkach przeróbka może się okazać dominującą, podczas gdy kraking będzie odgrywać podrzędną rolę procesu przygotowania surowca dla syntez chemicznych.

Wnioski, dotyczące przeróbki czystych parafin, obowiązują w stosunku do przeróbki parafinowanych destylatów i w szczególności naftowych frakcji rop dewońskich.

„Antydetonacyjne własności eterów winyloowych“.

Z pośród licznych winyloeterów dotychczas znalazły zastosowanie głównie metylo-, etylo- i izobutylowinyl-eter.

Stosuje się je przy otrzymywaniu mas plastycznych, określonych jako Igewiny (literowe) o różnorodnym zastosowaniu w przemyśle tworzyw sztucznych, lakierów, wosków, impregnacji tkanin.

Prócz tego metyloowy eter znalazł zastosowanie przy produkcji czystego aldehydu octowego (wolnego od rtęci) drogą hydrolizy kwasowej. (met. Reppe w Mainkur (Fechenheim) — Frankfurt Werk I. G. Farbenindustrie).

Ostatnie badania M. F. Szostakowskiego i K. K. Papoka („Żurnal prikladnoj Chimii“ t XIX (1946) 416, wykazały, że etery winylowe posiadają dobre własności antydetonacyjne.

Z pośród zbadanych kilku eterów winyloowych, najbardziej wysokie antydetonacyjne własności posiada winylo-fenyloowy eter (t. wrz. 154 — 155°).

Ciepło spalania wynosi 8470 kal.

Etery tworzą z benzyną jednorodne roztwory, gdy stosunek tych składników mniejszy jest od jedności.

Sam eter winylo-fenyloowy dodany w ilości 40% zwiększa liczbę oktanową benzyny lotniczej z 69 do 89, izooktan w tych samych warunkach do 81, eter izopropylowy do 84, benzol do 78; w obecności normalnie stosowanej ilości czteroetylku ołowiu eter winylo-fenyloowy dodany do benzyny lotniczej w ilości 40% zwiększa l. oktanową do 95, izooktan do 96, eter izopropylowy do 100, benzol do 92.

Dane wrzenia mieszanek eteru z benzyną wskazują, że eter winylo-fenyłowy można stosować w charakterze paliwa płynnego w lotnictwie, w mieszaninie z lekkimi benzynami lub też dla benzyn o wyższej temp. wrzenia. Zawartość winylo-fenyłowego eteru w mieszaninie nie powinna przekraczać 20%. Produkcja eterów winyłowych prowadzona była na dużą skalę w Niemczech.

Schemat reakcji otrzymywania eterów winyłowych jest następujący:

$\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OR}$,
gdzie R może być alkilem lub aryłem.

Reakcję prowadzono w temp. 120 — 180° pod ciśnieniem 22 — 4 atm. w obecności 55 — 10% azotu.

Temp. reakcji i ciśnienia zależą od rodzaju stosowanego alkoholu. Jako katalizator stosowano KOH w ilości 25 — 15% (ilości alkoholu).

J. T. Eidus („Żurnal Obszecznej Chemii“ XVI 6/1946/869.

„Synteza ciekłych i stałych węglowodorów z gazu wodnego pod ciśnieniem norm. na kontakcie Fe-Cu-ThO₂-K₂CO₃ osadzonym na marszalicie“.

Stwierdzono, że wymieniony kontakt o składzie 100 : 25 : 1 — 2 : 2 : 125 przygotowany na marszalicie drobno zmielonym lub diatomitach (Inzenskie i z Kisatibi) charakteryzuje się dużą katalityczną aktywnością w odniesieniu

do syntezy węglowodorów z gazu wodnego, szczególną zdolnością tworzenia stałej parafiny i węglowodorów nienasyconych.

Przy 250° i przy objętości szybkości 100 l gazu wodnego (1 CO : 1 H₂) na 1 litr kontaktu, wydajność ciekłych i stałych parafin wynosiła 116 ml/m³.

J. T. Eidus „Żurnal Obszecznej Chemii“ XVI 6/1946/875.

„O redukcji katalizatorów stosowanych do syntezy węglowodorów alifatycznych z mieszanin CO i H₂“.

Okazało się, że redukcja samym wodorem badanych kontaktów żelazowych przebiega niedostatecznie, by zapewnić im maksymalną katalityczną aktywność. Przy zetknięciu z tlenkiem węgla kontaktów Fe-Cu, zredukowanych wodorem, ma miejsce z początku dalsza redukcja kontaktu za pomocą CO, a następnie powstawania karbidków.

Rząd szybkości powstawania karbidków na katalizatorach (Fe-Cu i CO) przy działaniu tlenku węgla jest jednakowy. Adsorpcja CO na zimno na kontakcie CO-ThO₂ jest ok. 4 razy większa, niż na kontakcie Fe-Cu. Przy redukcji mieszaniną 1 CO : 1 H₂, stwierdzono wpływ szybkości nagrzewania do temperatury syntezy węglowodorów na katalityczną aktywność kontaktów Fe-Cu; mniejsza szybkość nagrzewania prowadzi do bardziej aktywnych katalizatorów.

E. T.

PRZEGLĄD PATENTÓW

Patenty polskie

- 29905 Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Szwajcaria). Sposób wytwarzania barwników azotowych. Udz. 2. 7. 1941.
- 29765 Chinoín gyógyszert és vegérszeti termékek gyára r. t. (Dr Kereszty & Dr Wolf), (Węgry) Sposób wytwarzania pochodnych wielooksyfuksonu. Udz. 24. 4. 1941.
- 29902 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Sposób wytwarzania barwników, zawierających metal. Dodatkowy do patentu nr 29495. Udz. 2. 7. 1941.
- 30219 „Montecatini“ Società Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola (Włochy) Sposób wytwarzania metaloftalocyanin. Udz. 28. 11. 1941.
- 30260 Verenigte Werke Dr Rudolf Albert & Ci. (Niemcy). Sposób wytwarzania materiału odpowiadającego pod względem swoich właściwości bieli barowej. Udz. 16. 12. 1941.
- 29986 J. R. Geigy A.-G. (Szwajcaria). Sposób wytwarzania związków chromowych barwników zapra-

wowych, rozpuszczających się w rozpuszczalnikach organicznych, zawierających grupy wodorotlenowe. Udz. 11. 8. 1941.

- 30055 Titan Company Inc. (Stany Zjednoczone Ameryki). Sposób wytwarzania pigmentów z tytanianu ołowiu. Udz. 2. 9. 1941.
- 30035 Jan Dusek (Czechosłowacja). Sposób otrzymywania sadzy z gazu. Udz. 22. 8. 1941.
- 30145 Deutsche Gold — und Silber-Scheideanstalt vormals Roesler (Niemcy). Sposób wytwarzania sadzy. Udz. 18. 10. 1941.
- 29842 Telefunken Gesellschaft für Drahtlose Telegraphie m. b. G. (Niemcy). Sposób wytwarzania ekranów świecących, zwłaszcza do telewizyjnych lamp katodowych. Udz. 6. 6. 1941.
- 29967 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Pasta pigmentowa. Udz. 1. 8. 1941.
- 29991 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Kleiwo do barwników powłokowych. Udz. 11. 8. 1941.

- 29779 Emanuel Dziemczyk (Niemcy). Sposób wytwarzania kalafonii do smarowania smyczków skrzypcowych i podobnych. Udz. 6. 5. 1941.
- 29838 Naamlose Vennootschap Industriele Maatschappij voorheen Noury & van der Lande (Holandia). Sposób wytwarzania spoiw, zwłaszcza do środków do powlekania, jak również środków napawających. Udz. 6. 6. 1941.
- 29792 Herman Frenkel (Niemcy). Sposób wytwarzania wytrzymałych powłok lakierowych na drzewie. Dodatkowy do patentu nr 26667. Udz. 20.5.1941.
- 29775 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Sposób wytwarzania zapraw odpornych na działanie kwasów i wody oraz nieprzepuszczających cieczy. Udz. 6. 5. 1941.
- 30180 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Kit szklarski. Udz. 5. 11. 1941.
- 29585 Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Szwajcaria). Kleiwo wodoodporne. Udz. 1. 2. 1941.
- 29741 Heinrich Prüfer (Austria). Kleiwo. Udz. 22. 4. 1941.
- 29841 Th. Goldschmidt A.-G. (Niemcy). Błona klejąca. Udz. 6. 6. 1941.
- 30080 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Suchy klej. Udz. 1. 10. 1941.
- 29990 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Kleiwo. Udz. 11. 8. 1941.
- 29783 Standard Oil Development Company (Stany Zjednoczone Ameryki). Sposób rozdzielania węglowodorów na części o różnym składzie. Zależny od patentu nr 23947. Udz. 20. 5. 1941.
- 30223 Rheinmetall-Borsing Aktiengesellschaft Werk Borsing Berlin-Tegel (Niemcy). Sposób chłodzenia cieczy, zwłaszcza odparafinowywania olejów mineralnych, oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu. Udz. 1. 12. 1941.
- 30252 Universal Oil Products Co. (Stany Zjednoczone Ameryki). Sposób utrwalania gazolin krakowych. Udz. 15. 12. 1941.
- 29558 Józef Gohm (Niemcy). Sposób wytwarzania wysokowartościowych olejów smarowych, transformatorowych i podobnych. Udz. 24. 1. 1941.
- 30019 Arthur Richter (Niemcy). Sposób wytwarzania dzianin pluszowych oraz dziewiarka płaska z paszkami rozdzielczymi, z których każda jest zaopatrzona w wysunięty występ do nitki do pluszu, służąca do wykonywania tego sposobu. Udz. 20. 8. 1941.
- 29972 Karl Franz Seim i Theodor Löwenberg (Niemcy). Sposób wytwarzania nici spleatanych, tak zwanych nici kluczkowo-plecionych oraz urządzenia do wykonywania tego sposobu. Udz. 1. 8. 1941.
- 29627 Paul Schönfeld (Niemcy). Sposób wytwarzania poprzecznie żeberkowanej tkaniny oczkowej za pomocą dwóch układarek na dziewiarce o jednym szeregu igieł. Zależny od patentu nr 19772. Udz. 25. 2. 1941.
- 29754 Elite-Diamantwerke Aktiengesellschaft (Niemcy). Pierscieniowy wytwór dziany, sposób jego wytwarzania oraz dziewiarka do wykonywania tego sposobu. Udz. 22. 4. 1941.
- 29708 Franz Bösner i Carl Marischka (Austria). Sposób usuwania z gazów palnych składników trujących oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu. Udz. 8. 4. 1941.
- 29621 Chemische fabrik Pott & Co. G. m. b. H. (Szwecja). Sposób obróbki skór i skórek zwierzęcych. Udz. 25. 2. 1941.
- 29722 Otto Röhm (Niemcy). Sposób garbowania skór. Udz. 16. 4. 1941.
- 29774 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Sposób wytwarzania garbników. Dodatkowy do patentu nr 24689. Udz. 6. 5. 1941.
- 29512 „Pannonia” Bánybörmemesítő és Kereskedelmi Részvénytársaság Ezelőtt Diamand Samu és Fiai (Węgry). Sposób uszlachetniania skórek zwierzęcych. Udz. 8. 1. 1941.
- 29938 „Pannonia” Bánybörmemesítő és Kereskedelmi R. T. (Węgry). Sposób uszlachetniania skórek futerkowych. Udz. 18. 7. 1941.
- 30216 Phrix Arbeitsgemeinschaft (Niemcy). Sposób rozplatania taśm włókien sztucznych i urządzenie do wykonywania tego sposobu. Udz. 22. 11. 1941.
- 30217 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Dysza przędzalnicza. Udz. 22. 11. 1941.
- 29776 Mech, Baumwoll-Spinnerei & Weberei Augzburg (Niemcy). Urządzenie do wytwarzania nici jedwabiu sztucznego o nieregularnie zmiennej grubości. Udz. 6. 5. 1941.
- 29578 Feldmuehle A. G. vorm. Loeb, Schonfeld & Co. Rorschach (Niemcy). Cewka z obsadą do przędzarek sztucznego jedwabiu. Udz. 1. 2. 1941.
- 30221 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft (Niemcy). Sposób obróbki surowych zielonych włókien roślin likowych oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu. Udz. 28. 11. 1941.

Patenty radzieckie

Jeżemiesięcznyj Biulleten' Izobretenij (Miesięczny Biuletyn Wynalazków 1946 czerwiec Nr 6).

Podaje następujące świadectwa autorskie, wydane 30 czerwca 1946 roku: z zakresu chemii

66501 M. P. Kozłów i P. W. Goszkow. Sposób otrzymywania czarnoanilinowej farby i analogicznych

do niej zafarbowań przez utlenienie na włóknach.

66492 G. M. Strongin. Sposób aktywowania mas kontaktowych.

66494 Z. P. Rozenknop. Sposób wzbogacania gazów siarkowych.

- 66505 B. W. Minc. Sposób otrzymywania koloidalnego grafitu.
Węgliki metali, rozdrobnione do stanu koloidalnego, stapiają z metalami, tlenkami metali lub ich związkami z węglem. Wtedy wytwarza się grafit koloidalny, który można oddzielić od domieszek zwykłymi sposobami.
Jako odmianę metody proponują: poddawać termicznej obróbce mieszaninę rozdrobnionych węglików z węglem o wysokim stopniu dyspersji.
- 66503 J. A. Pawłow. Sposób otrzymywania eteru do narkozy.
- 66489 N. P. Łundin. Sposób otrzymywania 2-metylo-1,4 naftochinonu.
Wadą znanej metody otrzymywania 2-metylo-1,4 naftochinonu (witaminy K_3) przez utlenienie solami chromu betametylnaftalenu jest stosowanie środowiska kwasu octowego, czyli zużycie znacznej ilości kwasu octowego.
Proponują otrzymywać witaminę K_3 przez utlenienie betametylnaftalenu przy 92 — 95°.
W tych warunkach wydajność witaminy K_3 jest większa, niż przy stosowaniu kwasu octowego.
- 66493 W. A. Titkow. Sposób otrzymywania aromatycznych karboksylowych kwasów.
Nadmanganian jest w większości przypadków najbardziej wygodnym środkiem do utlenienia w związkach cyklicznych grupy metylowej do karboksylowej. Techniczne zastosowanie tego środka utrudnia jego stosunkowo wysoka cena. Autor stwierdził, że jeżeli techniczny piroluzyt ogrzać do temperatury 300 — 320° wobec ługu sodowego, a następnie przez stop, po potraktowaniu wodą, przepuścić strumień chloru, aż do utworzenia nadchloranu sodu o zawartości 6, 7 — 7,5% chloru aktywnego i 2% wolnych alkaliów, to otrzymana mieszanina jest doskonałym środkiem utleniającym, mogącym w zupełności zastąpić nadmanganian. Zawiera ona wysoko aktywny nadtlenek manganu łatwo przechodzący wobec alkaliów pod działaniem nadchloranu w manganian a następnie w nadmanganian sodu.
- 66599 A. M. Grigorowski i T. A. Wiesielitskaja. Sposób otrzymywania N'- acetylosulfoaniloamidu
- 66502 A. Worobjew. Sposób acetylowania oksy — i aminozwiązków.
- 66491 M. J. Ilukiewicz Sposób otrzymywania fenoli.
- 66497 I. A. Skorow i A. W. Biełow Sposób przygotowania zastępczej skóry żelówkowej.
- 66446 S. F. Zygałow. Aparat do produkcji rafinady.
- 66781 L. F. Kulikowski. Złożony potencjometr na prąd zmienny.
- 66679 W. A. Blinow. Sposób otrzymywania przenikliwych barwników (z 1,5 i 1,8 dwunitronaftalenów).
- 66667 P. F. Pocwił. Sposób usuwania pyłu z powierzchni ciał stałych.
- 66695 M. A. Tichonow i I. W. Krotow. Sposób otrzymywania kleju.
- 66659 K. R. Dałmatow. Sposób otrzymywania olejku eterycznego z płatków róży.
- 66658 A. A. Wilesow. Sposób odwadniania żywic, ropy itp.
- 66700 A. W. Wiedienieckij. Sposób olejowego garbowania skóry.
- 66706 N. W. Czernow, I. E. Wajsberg i N. P. Iwanowa. Sposób garbowania skóry.
Dla zmniejszenia zużycia chromu, najpierw obrabia się materiał niepiwowany roztworem soli żelazowej, następnie siarczanem sodu i wreszcie roztworem soli chromowej.
- 66701 N. S. Kołosow. Sposób otrzymywania ekstraktu garbarskiego.
Zobojętnia się ługi posulfitowe amoniakiem i stęża bez uprzedniego wydzielania siarczanem wapnia.
- 66707 I. B. Bass. Sposób otrzymywania roztworów garbarskich.
- 66663 Z. D. Feldszon Dyfuzor do pracy ciągłej.

K O M U N I K A T Y

K O M U N I K A T I.

W Częstochowie została otwarta Wystawa Szkolnictwa Zawodowego. W wystawie biorą udział szkoły zawodowe, podległe Ministerstwu: Oświaty, Rolnictwa, Leśnictwa, Odbudowy, Przemysłu i Handlu, Kultury i Sztuki. Wystawa będzie trwała do 30 czerwca rb.

K O M U N I K A T II.

Sekcja Chemiczna Łódzkiego Oddziału Notu przystąpiła do wydania Kalendarza Chemicznego pod redakcją inż. E. Bergera. Ogłoszenia do Kalendarza przyjmuje Komitet Redakcyjny Łódź, ul. Piotrkowska 102, „NOT”.

S T A T Y S T Y K A

Miesiąc kwiecień zaznaczył się pewnym wzrostem ilościowym produkcji zakładów C. Z. P. Ch. Osiągnięcie to jest tymbardziej cenne, że uzyskane zostało w ustawicznej walce z częstymi awariami, powodowanymi zużyciem urządzeń wytwórczych, wymagających poważnych remontów i inwestycji. Przemysł Farb i Lakierów osiągnął dwa nowe rekordy produkcyjne: bieli cynkowej (664 t/mies.), i utramaryny (26 t/mies.). Jednocześnie ilość nowych działów produkcji zwiększa się stale. W kwietniu br. uruchomiono produkcję nadchloranu potasu w f-ce „Radocha“, boraksu w f-ce „Czarna Huta“, zasadowego salicylanu bizmutu (250 kg miesięcznie) i zasadowego galusanu bizmutu (500 kg miesięcznie) w f-ce „Scott i Bowne“, igielitu w f-ce „Gentleman“, gruszek gumowych z kanwą ebonitową w Krakowskich Zakładach Gumowych. Zakończono z wynikiem dodatnim próby ze sprężaniem gazu do napędu pojazdów i pierwsze zamówienia zostały już wykonane. Rozpoczęto budowę 2-ch rurociągów gazowych, łączących Gliwice z Knurówem i Zabrze z Będzinem.

Przemysł Materiałów Wybuchowych, po poważnych osiągnięciach w poprzednich miesiącach (nowe materiały wybuchowe, beznitroglicerynowe: „Karbonit B“ i „Metanit A“) przeprowadza nadal usilne badania i prace, mające na celu uniezależnienie się od dostaw surowców zagranicznych. Między innymi czyniono próby zastąpienia mas niepalnych izolacyjnych i wosku niepalnego (które są na wyczerpaniu) w powietrznych zapalnikach elektrycznych — papierem nasyconym smołą. Niestety wyniki nie są jeszcze zadawalające, ponieważ ten środek zastępczy nie daje pełnej gwarancji bezpieczeństwa.

W całym przemyśle chemicznym nadal da-

je się odczuć brak surowców, półfabrykatów i artykułów pomocniczych. W przemyśle nieorganicznym brak zendry miedzianej do produkcji miedzi, platyny do produkcji wody utlenionej, pyłu miedzianego do wytwarzania szczotek miedziano-grafitowych, wyrobów z azbestu, diafragm porcelanowych, ołowiu do produkcji minii i glejty. Niedostateczna ilość kwasu siarkowego spowodowała w Przemysle Nawozów Sztucznych niepełne wykonanie planu produkcji superfosfatu. W Przemysle Materiałów Wybuchowych — brak nadal materiałów do produkcji taśmy cynkowej i mosiężnej, celonu, papieru itp.

W Przemysle Przetwórczo-Tłuszczowym — duża obniżka produkcji mydła w związku z zupełnym wyczerpaniem się zapasu tłuszczów. Pewnego polepszenia sytuacji należałoby się spodziewać w wypadku pomyślnego zakończenia pertraktacji z Min. Aprowizacji o odstąpieniu 2.000 ton z nadeszłej ostatnio do kraju partii kopry i oleju kokosowego. Duże trudności produkcyjne wynikają również z braku dostatecznej ilości kartonu i papieru do opakowania.

Niewielki przydział oleju lnianego i kalfonii w ubiegłym miesiącu nie rozwiązał całkowicie zagadnienia surowcowego w Przemysle Farb i Lakierów. Dzięki uruchomieniu produkcji bawełny kolodionowej w Pionkach dysponuje Zjednoczenie zasadniczym spoiwem w ilościach pozwalających na wielokrotne podniesienie produkcji lakierów nitrocelulozowych, jednak brak rozpuszczalników (głównie octanów) w znacznej mierze ogranicza te możliwości.

Akcja Oszczędnościowa robi duże postępy: między innymi w f-ce „Azot“, dzięki chwytniu resztek benzolu z produkcji chlorobenzenu, uzyskano na dobę 655 zł oszczędności.