

# M E T A N

MIESIĘCZNIK DLA SPRAW PRZEMYSŁU GAZU ZIEMNEGO,  
WYDAWANY STARANIEM „METANU“, SP. Z. O. O. WE LWOWIE

NR. 9.

LWÓW, WRZESIEŃ 1917.

ROCZNIK I.

REDAKTOR: DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ: Nr. 9.: Dr. Kazimierz Kling: O chemicznem uszlachetnianiu ropy naftowej i gazu ziemnego, str. 97. — Inż. Władysław Szaynok: Stosunek zużycia gazu do ilości mieszkańców, str. 102. — Produkcya gazu ziemnego w okręgu borysławsko-tustanowickim za miesiąc lipiec i sierpień 1917, str. 107. Wiadomości bieżące, str. 108.

DR. KAZIMIERZ KLING.

## O CHEMICZNEM USZLACHETNIANIU ROPY NAFTOWEJ I GAZU ZIEMNEGO. <sup>1)</sup>

(Ueber die chemische Veredelung des Erdöls und des Erdgases. — On the chemical improvement of oil and natural gas).

Zdawaćby się mogło, że niepokonanemi są trudności rozdzielania i wyodrębniania poszczególnych indywiduów czy ich grup z tak skomplikowanej mieszaniny fizycznej jednorodnej, jaką jest ropa naftowa, zawierająca długie szeregi homologiczne węglowodorów, należących do różnych typów, obok związków tlenowych, siarkowych, azotowych.

Prace jednak dawne Pelouze'a i Cahours'a, Schorlemmera, późniejsze Markownikowa i jego szkoły, wreszcie Englera i uczniów, a zwłaszcza nowsze prace amerykańskie Younga i Mabery'ego wykazały drogi, po których należy kroczyć do celu rozwiązania tego niełatwego zadania, nader żmudnego rozdzielania i wyodrębnienia poszczególnych indywiduów chemicznych z ropy naftowej.

Wyodrębnienie zaś indywiduów chemicznych z ropy naftowej to niewątpliwy krok naprzód w sprawie rozwiązania upragnionego przez chemików problemu: chemicznej przeróbki węglowodorów naftowych na produkty daleko idącego uszlachetnienia chemicznego w żądanym kierunku.

<sup>1)</sup> Wedle wstępnego wykładu technologii chemicznej oleju skalnego i wosku ziemnego w Szkole Politechnicznej we Lwowie w r. 1916.



Znane są trudności tego problemu. Leżą one w naturze węglowodorów alifatycznych czy naftenowych, stanowiących podstawę rop naftowych. Zastanowić się jednak wypada, czy trudności te są rzeczywiście nie do pokonania, czy powszechnie znana obojętność chemiczna tych związków *a priori* wyklucza dostanie się do wnętrza ich cząsteczek. Dotychczasowe wyniki rozlicznych badaczy w tym kierunku pozwalają na zdanie, że problem jest trudny, ale nie niemożliwy.

Przeszło 30 lat temu Letny, a po nim Liebermann, Burg, Wichelhaus, Lermontowa, Lisenko, Hausman i Pilat i inni otrzymują z produktów ropy związki aromatyczne, dochodzące niekiedy do 20% a nawet wyższego procentu wydatku. Dochodzenie zatem i tą drogą pośrednią do związków chemicznie aktywnych nie jest *a priori* wykluczone.

Przyjmowane zaś powszechnie zdanie, że węglowodory parafinowe, czy cyklo-parafinowe są zupełnie nieczule na czynniki chemiczne jest jak wiemy dzisiaj tylko częściowo prawdziwe. W każdym wypadku znalazły się warunki fizyko-chemiczne, w których te węglowodory słusznie *parum affinis* zwane z mniejszym lub większym wydatkiem ulegają wpływowi energicznych środków chemicznych.

W procesach natomiast pyrogenetycznych i stosowaniu zasady „ciepła-zimna“, mamy możliwość uzyskiwania z dobrym wydatkiem węglowodorów nienasyconych, z których dalsza droga przez agensy chemiczne już łatwiejsza.

Piękne, a bogatymi rezultatami uwieńczone prace Sabatier'a i Senderens'a nad katalityczną hydrogenizacją, oksydacją, hydratacją, kondensacją i innymi ogólnymi typami reakcji chemicznych pozwalają w szerokim zakresie na snucie pięknych koncepcji chemicznych w kierunku chemicznego uszlachetniania ropy naftowej zwłaszcza, że niektóre z nich już dzisiaj w innych działach technologii chemicznej weszły do praktycznego użycia.

Stosowanie reakcji Grignarda do związków naftowych otwiera liczne drogi do teoretycznej możliwości otrzymywania różnorodnych grup związków chemicznych.

Wyniki nowych prac badaczy francuskich Berthelota jun. i Gaudelchona zwracają uwagę na możliwość utleniania metanu na węglowodory wyższe przy współdziałaniu promieni pozafioletkowych, a stare z zeszłego stulecia pochodzące prace Thorpe'go i Younga lub nowsze, korzystające z depolimeryzacyjnej własności chlorku glinowego<sup>1)</sup> na odwrotny kierunek otrzymywania węglowodorów niższych z parafiny i wysokich olejów.

Kiedy jednak i w jakim kierunku reakcje te doprowadzą do rezultatu technicznie wartościowego trudno przewidzieć, ale nie wolno w nie wątpić

<sup>1)</sup> Por. G. Eglöf i R. I. Moore (J. Soc. Chem. Ind. **35**, 1098, 1916; przez Petroleum XIII, 1917, str. 11).



chemikom. Patenty Badeńskiej Fabryki Aniliny i Sody w Ludwigs-hafen nad chlorowaniem pentanu celem otrzymania izoprenu, jak też ostatnie wyniki prac Harriesa nad otrzymaniem kwasów tłuszczowych z teru węgla brunatnego, zawierającego bardzo do ropy zbliżone węglowodory typu alifatycznego, umacniają nas w przekonaniu, że chemiczne zużytkowanie ropy naftowej nie jest pozbawione szans powodzenia.

Niejednokrotnie też zwracają uwagę na możliwość chemicznego uszlachetnienia ropy naftowej tak teoretycy, jak praktycy, a jeden z najdzielniejszych współczesnych chemików naftowych Edeleanu<sup>1)</sup> nie waha się nawet porównać ropy z terem pogazowym, przyznając ropie naftowej równie korzystne szanse w dziedzinie możliwości chemicznej przeróbki.

Nadejdzie zapewne czas, kiedy obecną epokę spalania ropy i jej frakcyi uznamy za epokę marnowania tak cennego i szlachetnego, choć obficie przez przyrodę zaofiarowanego surowca.

Nie sposób w krótkim zestawieniu chociażby dotknąć wszystkich ważniejszych prac dotychczasowych, odnoszących się do chemicznego uszlachetnienia bituminu naftowego. Ograniczę się tutaj do przykładu kilku charakterystycznych prac nowszych.

Prace nad otrzymywaniem izoprenu. Chociaż sprawy syntetycznego kauczuku<sup>2)</sup> dzisiaj za ostatecznie załatwionej uznać nie możemy, to jednak rozumiemy, że racjonalne jej rozwiązanie, to jeden z najpoważniejszych problemów technicznej chemii syntetycznej.

I chociaż syntetyczny kauczuk lepszej czy gorszej jakości otrzymywać umiemy, to jednak upłynie jeszcze czas dłuższy, zanim znajdziemy surowiec i metody, które zapewnią nam łatwe, proste i tanie uzyskiwanie wyjściowych pół-produktów t. j. węglowodorów butadienowych, zwłaszcza izoprenu w ilościach wystarczających do konkurencji z produktem naturalnym.

Z rozlicznych produktów wyjściowych, jak związków terpenowych, hydrowanych węglowodorów aromatycznych smoły pogazowej, acetonu, alkoholu amylogowego i t. p., jedynie pewne frakcje surowca naftowego — wedle zdania chemików Badeńskiej Fabryki Aniliny i Sody<sup>3)</sup> — mogą odpowiedzieć zadaniu, jako pozostające do dyspozycji techniki w ilościach praktycznie nieograniczonych. Z tego też względu Badeńska Fabryka A. i S. zwróciła się do tematów przeróbki chemicznej odpowiedniej frakcyi ropy

<sup>1)</sup> L. Edeleanu. *Le Pétrole Roumain sa composition et ses propriétés physique et techniques*. Bukarest 1907 str. 5 i n.; por. też Dr. L. Singera wstęp do III. tomu Englera-Höfera *das Erdöl* (str. 4).

<sup>2)</sup> K. Kling. *O budowie i syntezie kauczuku*. Lwów. Kosmos, 1913, str. 402.

<sup>3)</sup> A. Holt. *Neuere Arbeiten auf dem Kautschukgebiet*. Z. f. ang. Chem. **27**. 1914 I. str. 154.



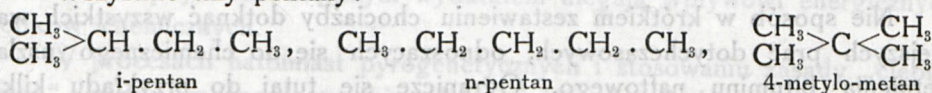
amerykańskiej, rokującej najlepsze szanse powodzenia. A chociaż i tutaj sprawa otrzymywania żądanych węglowodorów butadienowych dotychczas tylko na długiej, zawilej i kosztownej drodze okazała się możliwą, to jednak prace powyższe należy uznać za poważny krok naprzód w dziedzinie syntezy kauczuku. Są one pozatem jednym z najlepszych przykładów, jak chemia organiczna, świadoma swych metod krok za krokiem podąża w żądanym kierunku.

W nadziei uzyskania pięciowęglowego izoprenu zwrócono się do frakcji pentanowej, zwłaszcza, że wydatek 1%-wy tej frakcji w ropie północno-amerykańskiej zapewniał przeszło 30.000 wagonów tegoż materiału wyjściowego.

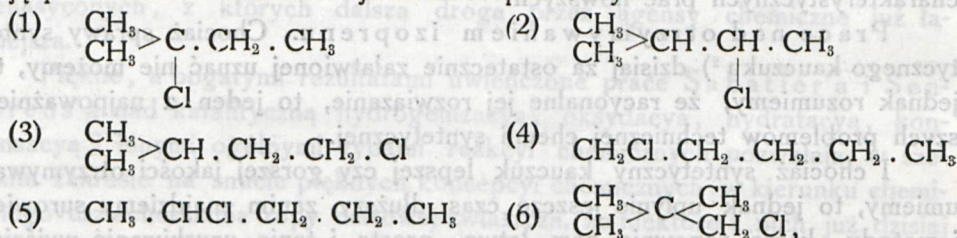
Rozpoczęto studia nad trzema izomerycznymi pentanami, a wyniki prac ujęte w liczne patenty wykazały, iż wszystkie trzy izomery pentanowe dają się w cyklu reakcji przeprowadzić w izopren.

Zamieszczone poniżej równania chemiczne ilustrują cykl dotyczących reakcji.

Wszystkie trzy pentany:



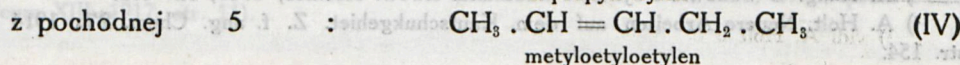
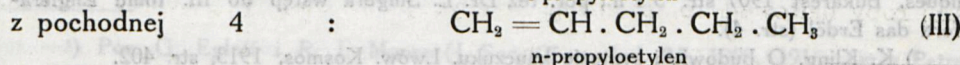
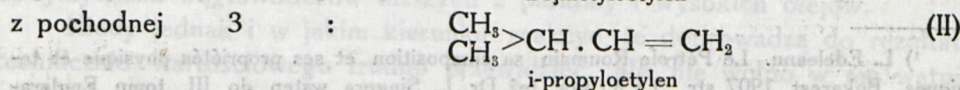
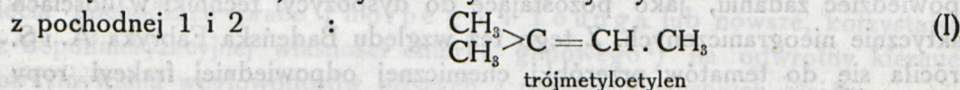
dają przez chlorowanie sześć jednochloropochodnych:



i to i-pentan daje pochodne 1, 2, 3, n-pentan pochodne 4, 5, 4-metylo-metan pochodną 6.

Chloropochodna 6 już przy destylacji ulega, wśród przesunięcia grupy metylowej, izomeryzacji na pochodną 1.

Jeżeli pary pozostałych pięciu jednochloropochodnych przepuszcza się ponad ogrzanym tlenkiem wapniowym, wówczas tworzą się, wśród odzpieienia się chlorowodoru, cztery izomeryczne amyleny i to:

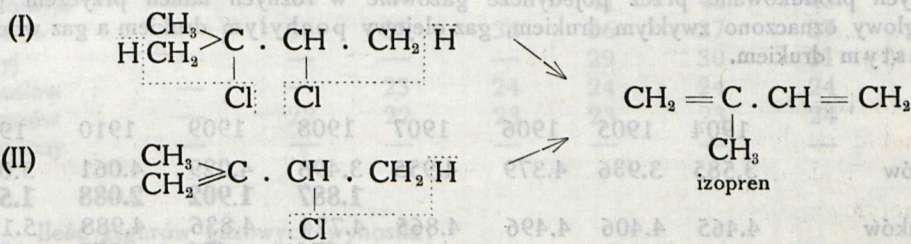




Ponieważ pracownikom Badeńskiej F. A. i S. znanym był cykl reakcji, prowadzący z trójmetyloetylenem (I) do izoprenu (p. niżej), postarali się o stosowanie reakcji, które prowadziły od amylenów II, III i IV do pożądanego trójmetyloetylenem (I).

Chcąc wyosobnić z mieszaniny amylenów trójmetyloetylen, korzystali z właściwej mu reakcji łatwego przyłączenia suchego chlorowodoru na zimno, w przeciwstawieniu do innych amylenów, które tego nie czyniły. Przez przyłączenie chlorowodoru do trójmetyloetylenem otrzymywano czystą jednochloropochodną i-pentanem (1):  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , z której przez odczepienie powtórne chlorowodoru uzyskiwano czysty trójmetyloetylen. Pozostałe zaś penteny, które nie weszły w reakcję z chlorowodorem, przepuszczano ponad ogrzany tlenkiem glinowym w temperaturze  $380^\circ \text{C}$ , przy czym te ostatnie izomeryzują się do pewnej równowagi na trójmetyloetylenem. Ten zaś można w dalszym ciągu izolować metodą wysycania chlorowodorem na zimno, metodą wyżej wspomnianą.

Do przeprowadzenia zaś trójmetyloetylenem w izopren wypracowała Bad. F. A. i S. już przedtem metodę, pracującą z dobrym wydatkiem t. zw. „metodę próżniową“. Polega ona na tem, że pary trójmetyloetylenem chloruje się w znacznym rozrzedzeniu, przy czem powstają: dwuchlorek amylenem (I) (p. niżej) jako produkt przyłączenia, obok 3-chloro-2-metylobutenu-(1) (II), jako produktu chlorowania. Oba chloroprodukty przepuszczane w znacznym rozrzedzeniu ponad suchym chlorkiem barowym, działającym katalitycznie, utracają chlorowódor, przechodząc z 90%-ym wydatkiem w izopren w myśl reakcji:



Z tego schematycznego zestawienia reakcji okazuje się, że chociaż droga prowadząca od pentanów do izoprenu długa i żmudna, to jednak widzimy żeń jak chemii organicznej udało się z mieszaniny pentanów, nawet bez izolacji izomerów<sup>1)</sup> dojść z całą świadomością chemizmu do pożądanego produktu końcowego.

Jeżeli przeprowadzimy orientacyjną kalkulację Bad. F. A. i S. dla naszej ropy naftowej, to, oceniając frakcję pentanową w gazolinie i lekkich

<sup>1)</sup> vidi A. Holt l. c.



benzynach — ze względu na analogię chemiczną z ropą północno-amerykańską — również na około 1%, uzyskalibyśmy dla tejże frakcji poważną cyfrę paruset do tysiąca wagonów, uwzględniając statystykę przedwojenną. Gdyby zatem sprawa chemicznego uszlachetnienia pentanów na produkty podobne do kauczuku kiedyś dojrzała, wartość naszej w tym kierunku produkcji należałaby niewątpliwie do rzędu wartości całej naszej produkcji ropy, lub też byłaby od niej wyższa.

(Dokończenie nastąpi).

### STOSUNEK ZUŻYCIA GAZU DO ILOSCI MIESZKAŃCÓW.

Przy projektowaniu zakładów gazowych pierwszorzędne znaczenie ma ustalenie wielkości spodziewanego zbytu na gaz. Nasze stosunki różnią się pod tym względem bardzo wiele od stosunków w innych krajach. Bardzo cenne cyfry dotyczące gazowni w Austrii zawierają cztery tomiki wydane przez Inż. Adama Teodorowicza, dyrektora miejskiego zakładu gazowego we Lwowie, obejmujące statystykę za lata 1904—1911. Cyfry te są tak pouczające, że uważam za stosowne przytoczyć niżej niektóre z tych cyfr, zestawiając je za wszystkie lata obok siebie i wykreślając odpowiednie diagramy, które plastycznie uwidaczniają stały rozwój naszego gazownictwa.

Przedewszystkiem podaję zestawienie ilości gazu w tysiącach metrów kubi-  
cznych produkowane przez pojedyncze gazownie w różnych latach przyczem gaz  
węglowy oznaczono zwykłym drukiem, gaz olejowy pochyłym drukiem a gaz wodny  
tłustym drukiem.

	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911
Lwów	3.585	3.936	4.379	4.955	3.498	4.029	4.061	5.096
					<b>1.887</b>	<b>1.902</b>	<b>2.088</b>	<b>1.512</b>
Kraków	4.465	4.406	4.496	4.865	4.724	4.836	4.988	5.137
					<b>576</b>	<b>676</b>	<b>879</b>	<b>996</b>
Stanisławów	—	307	337	360	382	416	456	511
Tarnów	—	457	541	625	712	800	887	837
Kołomyja	—	—	—	—	169	181	196	210
Stryj	—	—	—	—	140	178	220	241
Jarosław	—	—	—	—	324	339	348	353
Rzeszów	—	<b>253</b>	<b>285</b>	<b>315</b>	<b>325</b>	<b>339</b>	<b>353</b>	<b>359</b>
Brzeżany	—	—	—	—	—	—	—	47
Razem	8.050	8.799	9.416	10.445	9.258	10.004	10.284	11.423
		307	337	360	691	775	872	1.009
		<b>253</b>	<b>285</b>	<b>315</b>	<b>2.788</b>	<b>2.917</b>	<b>3.320</b>	<b>2.867</b>