

PROF. K. SMOLEŃSKI.

BADANIA NAD PIROGENACJĄ ROPY NAFTOWEJ.

(Dokończenie).

Własności rektyfikowanych „benzoli”.

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV	chemicznie czysty węglowodór
Toluol					
granice wrzenia	107°—113°	109°—111°	110,3°—110,8°	—	110,5°
n_D^{20}	1,4826	1,4939	1,4963	—	1,4962
Liczba bromowa	—	0,20	0,10	—	—

Rezultaty rektyfikacji prowadzą do następujących wniosków:

1) Pirogenacja, wykonana w $t = 600^\circ$ — 620° , daje benzol, toluol, zawierające po oczyszczeniu chemicznem jeszcze znaczną ilość węglowodorów postronnych nie aromatycznych, od których nie dadzą się one uwolnić nawet przez staranną rektyfikację. Ponieważ prócz tego przy tej temperaturze pirogenacji otrzymuje się, nawet tak znacznie zanieczyszczonych, benzolu i toluolu znacznie mniej, niż przy temperaturach wyższych, więc temperatura ta musi być uznana za zbyt niską dla pirogenacji, mającej na celu uzyskanie węglowodorów aromatycznych.

2) Pirogenacja wykonana przy $t = 650^\circ$ — 670° daje rezultaty ilościowo i jakościowo o wiele lepsze: w postaci produktów, z których przez rektyfikację można uzyskać benzol i toluol, o zawartości powyżej 90% tych węglowodorów.

3) Pirogenacja, wykonana przy $t = 700^\circ$ — 720° daje możliwość otrzymania przez rektyfikację chemicznie czystego benzolu i toluolu.

Z oczyszczonej frakcji benzolowej otrzymaliśmy destylat, wrzący w $t = 79^\circ$ — 81° (prawie całkowicie $80,0^\circ$ — $80,4^\circ$) o $n_D^{20} = 1,5009$ i liczbie bromowej = 0,10.

Posiadany przez nas „chemicznie czysty benzol” od Kahlbaum’a („für Melekulargewichtsbestimmung”) wykazał $n_D^{20} = 1,5008$, liczba bromowa = 0,19.

Z oczyszczonej frakcji toluolowej otrzymaliśmy destylat, wrzący 109° — 111° (prawie całkowicie $110,3^\circ$ — $110,8^\circ$) o $n_D^{20} = 1,4963$.

4) Pirogenacja, wykonana przy $t = 750^\circ$ — 770° daje produkty jeszcze wyższej czystości, które nawet w stanie surowym są prawie 100%-ymi węglowodorami aromatycznymi a po oczyszczeniu i rektyfikacji dają chemicznie czyste węglowodory.

Otrzymany benzol wykazał: $d_{15}^{15} = 0,8854$; $n_D^{20} = 1,5010$, L. br. = 0,03.
 Chemicznie czysty benzol: „ „ = 0,8855; „ „ = 1,5011, „ —

5) Maksymalny wydatek benzolu, toluolu i ksyloli, razem wziętych, osiąga się przy $t = 700^{\circ} - 720^{\circ}$ i to w ilości 10,8%.

6) Stosunek benzolu do toluolu, mniejszy od jedności przy $t = 600^{\circ} - 620^{\circ}$, wzrasta ze wzrostem temperatury pirogenacji, wynosząc 2,7 przy $t = 700^{\circ} - 720^{\circ}$ i 9,2 przy $t = 750^{\circ} - 770^{\circ}$.

7) Z praktycznego punktu widzenia temperaturą najodpowiedniejszą dla pirogenacji ropy, o ile chodzi o otrzymanie czystego benzolu i toluolu, byłyby temperatury pomiędzy $650^{\circ} - 700^{\circ}$.

BADANIE GAZU.

(Opracowane przy udziale pp. stud. M. Świderka i A. Zetla).

Ciężar właściwy gazu określaliśmy zapomocą znanego przyrządu Schilling'a.

Powtarzamy tutaj dane dla ciężarów właściwych, oraz objętości gazu w m^3 na 100 kg ropy, które już były przytoczone wyżej na str. 212 w T. II.

	I	II	III	IV
Ciężar wł. gazu po przemyciu w pochłaniaczu	0,8525	0,7307	0,5864	0,4444
Waga 1 Lt przy $0^{\circ}/760\text{ mm}$	1,102 gr	0,945	0,758	0,575
Objętość gazu m^3 na 100 kg ropy	39,9	47,6	58,0	70,0

Znalezione ciężary właściwe dotyczą gazu, z którego uprzednio. w pochłaniaczu zostały wymyte „benzole“, ciężary zaś gazu przed przemyciem byłyby odpowiednio wyższe.

Spróbujmy obliczyć w przybliżeniu ciężar właściwy i objętość gazu przed pochłaniaczem, w celu porównania z cyframi podawanymi zwykle dla gazu „olejowego“, a dotyczącymi gazu nieprzemycanego.

	I	II	III	IV
Waga gazu przed pochłaniaczem (= gaz po pochłaniaczu + pochłonięte „benzole“).	47,5	49,5	50,0	48,0%

Przyjmując pochłonięte „benzole” przeciętnie za benzol rzeczywisty, którego 1 Lt pary przy 0°/760 mm waży 3,487 gr, wyliczymy z ilości pochłoniętych „benzoli” (patrz Tablica I) następujące dla nich objętości w postaci pary:

I	II	III	IV
1,00 m ³	1,29	1,72	2,24
stąd objętość gazu przed pochłaniaczem wypadnie:			
40,9 m ³	48,89	59,72	72,24
a ciężary właściwe:			
0,898	0,783	0,648	0,514

Teraz przechodzę do omówienia sprawy względnej zawartości „benzoli” (oleju lekkiego) w smole i gazie.

Na str. 213, (p. Tablica III) przytoczyliśmy już dane o tej względnej zawartości „benzoli”. Teraz wyliczmy ilość „benzoli”, zawartych w 1 m³ gazu:

	I	II	III	IV
Ilość „benzoli” w gr/m ³ gazu przed pochłaniaczami	85,5	92,0	100,5	108,0

Jak widzimy, ilość ta waha się w niewielkich granicach, wynosząc przeciętnie ok. 95 gr w m³.

Ciśnienie pary benzolu wynosi: w 0° — 25,31 mmHg

„ 10° — 45,25 „

„ 20° — 76,65 „

Stąd dla powietrza np. nasyconego parą benzolu wyliczają się następujące objętości benzolu w mieszaninie:

przy 0° — 3,33% objęt.

„ 10° — 5,95 „

„ 20° — 10,08 „

co wyniesie w gr na $1 m^3$:

przy 0^0 — 113 gr

„ 10^0 — 202 „

„ 20^0 — 343 „

Temperatura gazów w pochłaniaczu wahała się od 15^0 do 20^0 , powinniśmy więc mieć benzolu w m^3 : 200 — 340 gr . W rzeczywistości mamy go znacznie mniej, co się tłumaczy w następujący sposób:

1) W pochłoniętym oleju lekkim, oprócz benzolu, mamy węglowodory wyższe, jak toluol i t. d., które mają znacznie niższą prężność pary.

2) Główną zaś przyczyną jest fakt, że mamy tu do czynienia nie z gazem, nasycanym wprost benzołem, lecz z gazem, który się styka ze smołą; benzol rozpuszczony w smole jest przez nią bardzo silnie zatrzymywany, prężność jego pary zostaje znacznie zmniejszona. Na zasadzie znalezionych danych moglibyśmy powiedzieć, że prężność pary benzolu zostaje zmniejszona około $2\frac{1}{2}$ razy.

W gazie świetlnym z węgla zawartość „benzoli“ w m^3 wynosi jeszcze znacznie mniej, mianowicie ok. 40 — 45 gr .

W wypadkach stykania się gazu ze smołą mamy do czynienia z rozdziałem „benzoli“ między smołą i gazem, stosunek stężeń „benzoli“ w smole i w gazie powinien więc być dla danej temperatury wielkością stałą:

$$\frac{C_g}{C_s} = K$$

Spółczynnik K pozostaje stałym, póki mamy do czynienia z jednakowym składem gazu i smoły; wraz z ich zmianą ulega oczywiście zmianie.

Ponieważ stężenie „benzoli“ w gazie jest wielkością, we wszystkich doświadczeniach naszych, prawie stałą, powinno być więc i stężenie „benzoli“ w smole być wielkością prawie stałą. W rzeczywistości znajdujemy jednak cyfry rozbieżne, mianowicie:

	I	II	III	IV
% oleju lekkiego w smole	36,7%	28,8%	19,2%	11,9%

Musimy tu jednak uwzględnić różny skład smoły i oleju w różnych doświadczeniach. W doświadczeniu I mamy w oleju ze smoły nieznaczną zawartość benzolu właściwego, a znaczną toluolu, ksyloli i innych, prócz tego znaczną zawartość węglowodorów aromatycznych, w doświadczeniu IV olej lekki — to prawie czysty benzol.

Wyliczmy dla smoły z poszczególnych doświadczeń, zamiast zawartość oleju lekkiego całkowitego, %-wą zawartość frakcji oleju lekkiego, wrzającej do 100^0 , co będzie najśluszniesze, wobec tego, że do gazu przychodzą głównie węglowodory wrzące do 100^0 .

Znajdziemy:

I	II	III	IV
11,6%	11,0%	10,0%	10,0%
Podobnież wyliczymy zawartość w gazie frakcji oleju, wrzącej do 100°:			
58 gr/m ³	71 gr/m ³	76 gr/m ³	85 gr/m ³

Mamy więc C_s (stężenie „benzoli“ w smołe) = 10 — 11, (w % od smoły) a C_g (stężenie „benzoli“ w gazie) = 60 — 85 (gr na m³ gazu) i prawie stały stosunek

$$K = \frac{C_s}{C_g};$$

dla doświadczenia III i IV (smoła wysoce aromatyczna)

$$K = \frac{10}{80} = 0,125.$$

Dla smoły i gazy węglowego mamy:

$$C_s = \approx 3\%$$

$$C_g = \approx 30 \text{ gr/m}^3$$

$$\text{i } K = \frac{3}{30} = \approx 0,100.$$

Kwestję rozdziału „benzoli“ między smołą i gazem poruszyłem tu dlatego, że należyte pojmowanie tej sprawy tłumaczy nam wiele faktów, dotyczących zawartości „benzoli“ w różnych smołach i gazach. Ilość „benzoli“, wymytych z gazu, znaleziona w rozmaitych naszych doświadczeniach, wzrasta, jak to widzieliśmy z Tablicy I i III, wraz ze wzrostem temperatury pirogenacji, tłumaczy się to po prostu coraz to większą objętością otrzymywanych gazów ($\approx 40 \text{ m}^3$ w doświadczeniu I i ok. 70 m^3 — w IV). Większa zawartość „benzoli“ w m³ gazu od pirogenacji ropy, niż w zwykłym gazie świetlnym (ok. 100 gr/m^3 zamiast 40 gr), tłumaczy się większą zawartością oleju lekkiego w smołe. Otrzymywanie w dośw. I i II głównej części oleju lekkiego (85% — 75%) ze smoły, a mniejszej z oleju chłonnego, a w doświadczeniu III i IV — odwrotnie, głównej części (44% — 66%) — z oleju chłonnego, a mniejszy ze smoły — tłumaczy się większą ilością smoły, a mniejszą gazu w doświadczeniu I i II w porównaniu z III i IV.

Dalsze badania miały wyjaśnić skład gazu.

Mieliśmy tu początkowo nadzieję, że uda się nam obejść stereotypowymi ramkami: 1) węglowodory t. zw. ciężkie, a więc po wymyciu benzolu,

głównie nienasycone tłuszczowe; 2) CH_4 i 3) H_2 . (CO_2 i CO gaz z ropy, dla zrozumiałych przyczyn, zawiera znikome ilości, co kilkakrotnie sprawdziliśmy).

Zastosowaliśmy stereotypową metodę analizy gazu z pipetami Hempla z eksplozją po uprzednim pochłonięciu nienasyconych przez H_2SO_4 dym. Jednakże dane osiągane przez eksplozję (w pipecie napełnionej wodą) przekonały nas wkrótce, że gazy nasze oprócz CH_4 i H_2 zawierają jeszcze, szczególnie przy niższej temperaturze pirogenacji, C_2H_6 , a prawdopodobnie i wyższe homologi (propan, butan), a może i inne nieznanne jeszcze składniki (typu polimetylenów?). Wobec trudności, na które natrafiliśmy przy próbach urzeczywistnienia eksplozji nad rtęcią (brak rtęci, dostatecznie mocnych pipet) i innych metod, musieliśmy w tej części naszych badań zadowolnić się analizą zwykłą.

Podajemy tutaj te rezultaty, zastrzegając się, że rzeczywistą wartość posiadają w nich tylko cyfry dla węglowodorów ciężkich (nienasyconych), cyfry zaś dla CH_4 i H_2 dla wskazanej przyczyny są dalekie od rzeczywistości ¹⁾.

	I ²⁾	II	III	IV
$C_n H_{2n}$	37,4%	28,0%	13,4%	8,8%
CH_4	[62,6%] (?)	[71,0%] (?)	[83,3%] (?)	[56,4%]
H_2	?	[1,0%] (?)	[3,2%] (?)	[34,7%]

Z tych danych widzimy: 1) że ilość nienasyconych węglowodorów w gazie szybko spada ze wzrostem temperatury pirogenacji, wynosząc 37,4% przy 600°—620°, a 8,8% przy 750°—770°; 2) możemy się domyślać, że ilość wodoru wzrasta wraz z temperaturą pirogenacji, oraz że przy niskiej temperaturze pirogenacji oprócz metanu mamy znaczną zawartość etanu i homologów.

Podajemy jeszcze ilość węglowodorów nienasyconych w m^3 na 100 kg ropy:

I	II	III	IV
14,77%	13,33	7,88	6,19

¹⁾ Nauczani tym gorzkim doświadczeniem, stosujemy w dalszym ciągu naszych badań odpowiednio przepracowaną metodę podwójnego spalania nad CuO .

²⁾ W rzeczywistości gaz ten zawiera znaczne ilości etanu i wyższych homologów.

Widzimy, że ilość węglowodorów nienasyconych w gazie ze wzrostem temperatury pirogenacji spada (podobnie jak w oleju lekkim).

Dalsze nasze badania nad gazami, tymczasowo nieukończone, mają na celu bliższe wyjaśnienie składu węglowodorów nienasyconych. W tym celu poddajemy je bromowaniu i badamy otrzymane bromki.

Z rezultatów tymczasowych zaznaczamy: 1) że głównym składnikiem wśród nienasyconych, szczególnie przy wyższej temperaturze pirogenacji, jest etylen; 2) że gazy od pirogenacji ropy zawierają względnie znaczne ilości erytrenu, (1,3 butadienu): $CH_2 = CH - CH = CH_2$, który otrzymujemy w postaci pięknie krystalizującego czterobromku, o p. t. $115^0 - 116^0$; 3) w gazach przy niskiej temperaturze pirogenacji oprócz etylenu znajdują się większe ilości propylenu i butylenu.

Erytren, jak wiadomo, jest jednym z węglowodorów o sprzężonych podwójnych wiązaniach, dających przez polimeryzację syntetyczny kauczuk.

Oprócz gazu właściwego skierowaliśmy jeszcze naszą uwagę na gazy które wydzielają się przy destylacji smoły na olej lekki, przy następnej destylacji oleju lekkiego oraz przy odpędzaniu oleju lekkiego z oleju chłodnego. W gazie ze smoły znaleźliśmy znaczną zawartość erytrenu.

Na zakończenie rozdziału o badaniu gazu podajemy zestawienie rezultatów w postaci Tablicy X.

TABLICA X.
Gaz po przemyciu w pochłaniaczach.

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
1 Obj. gazu w m^3 na 100 kg ropy	39,9 m^3	47,6	58,0	70,0
2 Ciężar wł. gazu	0,8525	0,7307	0,5864	0,4444
3 Waga 1 Lt przy $0^0/760\text{ mm}$	1,002 gr	0,945	0,758	0,575
4 Zawartość „benzoli“ w gazie przed pochłaniaczem g/m^3	85,5 gr	92,0	100,5	108,0
5 Skład gazu:				
C_nH_{2n}	37,4	28,0	13,4	8,8
CH_4	62,6	72,0	86,6	[56,4] ?
C_2H_6				[34,7] ?
H_2				
6 Węglowodorów nienasyconych $C_nH_{2n} - m^3$ na 100 kg ropy	14,8 m^3	13,3	7,9	6,2
7 Wartość opałowa gazu (obliczona w przybliżeniu): kalorji na m^3	$\sim 12,000$	$\sim 10,500$	$\sim 9,000$	7,500

BADANIE OLEJÓW „CIĘŻKICH“.

(Opracowane przy udziale st. polit. p. J. Wierusz-Kowalskiego).

Pozostałość po odpędzeniu ze smoły oleju lekkiego (do 170°) poddawano dalszej destylacji, dzieląc destylat na frakcje, analogiczne do odbiegnych przy destylacji smoły węglowej, a więc:

- 1) 170°—230° — Olej „średni“,
- 2) 230°—280° — „ „ciężki“,
- 3) 280°—350° — „ antracenowy,
- 4) Pozostałość „Pak“.

Destylację prowadziliśmy na gołym ogniu, ażeby zbliżyć się do metody stosowanej przeważnie do niedawnych czasów w praktyce przerobu smoły węglowej.

Wypędzenie oleju antracenowego, szczególnie powyżej 320°—330°, przy wykonaniu laboratoryjnym (w retortach ze szkła jenajskiego) staje się operacją bardzo uciążliwą; prawdopodobnie nie udawało się nam doprowadzić destylacji tej frakcji tak daleko, jak to stosuje praktyka przemysłowa.

Osiągnięte rezultaty ze strony ilościowej ilustruje Tablica XI.

TABLICA XI.
Oleje ciężkie ze smoły.

Nr. doświadczenia	I		II		III		IV	
	o/0 na smołę ¹⁾	o/0 na ropę	o/0 na smołę ¹⁾	o/0 na ropę	o/0 na smołę ¹⁾	o/0 na ropę	o/0 na smołę ¹⁾	o/0 na ropę
0 Przedgonu do 170°	0,5%	0,22%	1,0%	0,41%	—	—	—	—
1 Oleju „średniego“ (170°—230°)	10,5%	4,58%	18,2%	7,29%	19,8%	7,35%	15,8%	5,01%
2 Oleju „ciężkiego“ (230°—280°)	15,1%	6,79%	11,8%	4,71%	5,2%	1,93%	7,24%	2,30
3 Oleju „antracen.“ (280°—350°)	12,2%	5,49%	9,1%	3,63%	11,5%	4,28%	11,9%	3,80
4 Paku	24,9%	10,87%	30,4%	12,16%	43,8%	16,24%	52,9%	16,81%

Dane Tablicy XI prowadzą do następujących wniosków:

¹⁾ na smołę pierwotną, całkowitą wraz z olejem lekkim, porównaj Tablicę III.

1) Ilość oleju „średniego“ (zawierającego naftalin), licząc w % na smołę i na ropę, ze wzrostem temperatury pirogenacji wzrasta, ilość zaś oleju „ciężkiego“ (230° — 280°) na ogół spada ilość oleju antracenowego zmienia się nieznacznie.

2) Zawartość paku w smole ze wzrostem temperatury pirogenacji znacznie wzrasta, wynosząc przy $t = 600^{\circ}$ — 620° ok. 25%, a przy $t = 750^{\circ}$ — 770° — ok. 53%, zbliżając się do zawartości paku w smole węglowej.

Pak, szczególnie przy wyższych temperaturach pirogenacji, otrzymuje się b. ładny, nie różniący się co do własności fizycznych od paku ze smoły węglowej.

Pak ze smoły aromatycznej jest, jak wiadomo cennym artykułem, służącym do wyrobu lakierów, do brykietowania miału węglowego i t. d.

3) Również wzrasta ilość paku, liczona na ropę, wynosząc przy $t = 600^{\circ}$ — 620° — ok. 11%, a przy $t = 750^{\circ}$ — 770° — ok. 17%.

Pod względem jakościowym destylaty ciężkie ze smoły wybitnie się różnią między sobą w zależności od temperatury pirogenacji.

1) W doświadcz. I-szem (600° — 626°) są to oleje płynne, bez domieszek ciał stałych, o zabarwieniu względnie ciemnem, z silną fluorescencją, zawierają względnie znaczne ilości związków nienasyconych. Po oczyszczeniu kwasem siarkowym i ługiem przedstawiają żółtawo zabarwione olejki o dosyć przyjemnym zapachu.

2) W doświadcz. II-giem (650° — 670°) z destylatów, początkowo płynnych, wydzielają się przy staniu substancje krystaliczne, szczególnie we frakcji 170° — 230° (naftalin) i 280° — 350° (antracen?); ilość surowego naftalinu wynosi ok. 0,80% na ropę, oczyszczonego naftalinu ok. 0,58%; ilość surowego antracenu (licząc na 25—30%-wy) — ok. 0,05% na ropę.

3) W doświadcz. III-em (700° — 720°) destylaty otrzymują się odrazu jako mieszanina ciał płynnych i stałych (krystalicznych); ilość surowego naftalinu wynosi ok. 13% na smołę, czyli ca 4,5% na ropę, ilość oczyszczonego naftalinu ok. 8% na smołę, czyli ok. 3% na ropę, ilość surowego antracenu (25—30%-go) wynosi około 0,6% na ropę.

4) W doświadcz. IV-tem (750° — 770°) otrzymane destylaty krzepną przy staniu prawie całkowicie, szczególnie we frakcji 170° — 230° .

Ilość surowego naftalinu wynosi ok. 16% na smołę, czyli ok. 4% na ropę; ilość oczyszczonego naftalinu wynosi ok. 11% na smołę, czyli ok. 3,7% na ropę, ilość surowego antracenu (25%—30%) wynosi ok. 0,5% na ropę.

Badanie produktów, otrzymanych przy destylacji smoły powyżej 170° ,

procedzimy w dalszym ciągu, obiecując sobie wiele ciekawego, szczególnie z poznania destylatów z doświadczenia I-go i II-go.

Wykonana część badań pozwala wypowiedzieć zdanie, że przy wyższej temperaturze pirogenacji ze smoły ropowej dają się uzyskać, w znacznej ilości, takie same węglowodory (naptalin, antracen), jak zawarte w smole węglowej, lecz w ilościach większych od zawartych w smole węglowej.

Porównanie pirogenacji ropy z wytwarzaniem gazu świetlnego z węgla ilustrują dane, zawarte w Tablicy XII.

TABLICA XII.

	Gazu		$d = \text{gazu i wartość opałowa } W$	Smoly	Koksu (pozostałości w re-torcie)	„Benzoli” w gazie
	kg	m^3				
Ze 100 kg węgla gazowego otrzymuje się przeciętnie w gazownictwie $t = 1200^\circ$ i >	$\sim 18 \text{ kg}$	$\sim 32 \text{ m}^3$	$d = 0,45$ $W = 5000 \text{ kal.}$	$\sim 5,0\%$	$\sim 70,0\%$	$\sim 1,2\%$
Ze 100 kg ropy przez pirogenację (III doświad.) $t = 700-720^\circ$						
przed pochł.	$\left\{ \begin{array}{l} 50,0 \text{ kg} \\ 44,0 \text{ kg} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 59,7 \text{ m}^3 \\ 58,0 \text{ m}^3 \end{array} \right.$	$d = 0,648$ $W = 10,000 \text{ kal.}$	38,0%	9,0%	6,0%
po pochł.			$d = 0,586$ $W = 9000 \text{ kal.}$			

Ze 100 kalorii surowca (węgla ewent. ropy) otrzymuje się

	W gazie	W smole	W koksie
W gazownictwie węglowym	21,0%	6,0%	66,0%
Przez pirogenację ropy (III. dośw.)	48,0%	42,0%	7,0%

Ilości otrzymywanych węglowodorów aromatycznych:

	Czystego benzolu	Czystego toluolu	Czystego naftalinu	Czystego antracenu
Ze 100 kg węgla w gazownictwie	0,03 — 0,05	0,03 — 0,04	0,3 — 0,4%	0,01 — 0,02%
	0,06 — 0,10% ¹⁾			
Ze 100 kg ropy przez pirogenację (III doświad.)	7,50%	2,8%	3,0%	~ 0,15%
	10,3% ²⁾			

Dane tej tablicy pouczają nas, że z jednakowej ilości surowca otrzymuje się:

1) Gazu przez pirogenację ropy $2\frac{1}{2}$ razy więcej na wagę i ~ 2 razy więcej na objętość, niż przez odgazowanie węgla.

2) Wartość opałowa gazu z pirogenacji ropy jest ok. 2 razy wyższa, niż gazu świetlnego z węgla, otrzymuje się więc kalorii w postaci gazu 4 razy więcej ze 100 kg ropy, niż ze 100 kg węgla.

3) Ciężar właściwy gazu z pirogenacji ropy jest znacznie wyższy, niż zwykłego gazu świetlnego.

4) Ilość smoły przy pirogenacji ropy jest ~ 8 razy większa, niż przy odgazowaniu węgla.

5) Ilość koksu przy pirogenacji ropy jest ~ 8 razy mniejsza, niż przy odgazowaniu węgla.

6) Ilość otrzymywanego ze 100 cz. ropy przez pirogenację czystego benzolu i toluolu jest 100—200 razy większa, niż ze 100 cz. węgla w gazownictwie.

7) Ilość czystego naftalinu — ~ 10 razy większa.

8) Ilość czystego antracenu — ~ 10 razy większa.

Porównanie ilości rozmaitych produktów oraz zawartego w nich ciepła pozwala wypowiedzieć zdanie, że podczas kiedy gazownia węglowa jest przede wszystkim wytwórnią koksu, następnie gazu, smołę zaś otrzymuje w nieznacznej ilości, jako odpadek, fabryka pirogenacji ropy byłaby przede wszystkim wytwórnią gazu i smoły aromatycznej, otrzymując nieznaczne ilości koksu ropowego, jako odpadek.

¹⁾ Tylko ze smoły; pochłanianie benzolu i toluolu z gazu świetlnego nie jest normalnie praktykowane.

²⁾ Ze smoły i z gazu przez pochłanianie.

Smoła z pirogenacji ropy różni się od węglowej (pogazowej czy koksowniczej) zupełnym prawie brakiem połączeń fenolowych i innych tlenowych, brakiem związków azotowych (amonjaku, zasad pirydynowych i innych), oraz bardzo nieznaczną ilością związków siarkowych (mniejszą lub większą, zależnie od zawartości siarki w ropie). Składa się więc smoła pirogenacyjna prawie wyłącznie z węglowodorów, a przy odpowiednio wybranej temperaturze pirogenacji, głównie z węglowodorów aromatycznych i „paku”. Taki skład smoły pirogenacyjnej czyni z niej pierwszorzędny materiał do otrzymywania węglowodorów aromatycznych: benzoli, naftalinu, antracenu. Otrzymywanie ich ze smoły w czystej postaci, jak to stwierdziliśmy doświadczalnie, jest o wiele łatwiejsze, prostsze i tańsze, niż ze smoły węglowej, przyczynia się do tego również większa ilość zawartości w smole. Benzol i toluol otrzymują się bez specjalnych zachodów wolne od siarczku węgla i wolne od tiofenu, lub zawierające zaledwie ślady tego związku, naftalin przez samo prasowanie otrzymuje się prawie biały i bardzo czysty, antracen wolny jest od karbazolu, co ułatwia oczyszczanie i t. d.

Gaz pirogenacyjny różni się wybitnie od gazu węglowego świetlnego przede wszystkim przez zupełny prawie brak CO_2 , CO i N_2 , dalej przez mniejszą zawartość H_2 , a większą węglowodorów t. zw. ciężkich, wreszcie przez większą zawartość wyższych węglowodorów nasyconych (C_3H_8). W związku z takim składem posiada gaz pirogenacyjny wyższy ciężar właściwy i znacznie wyższą wartość opałową. Surowy gaz pirogenacyjny różni się od surowego gazu węglowego przez brak związków azotowych (NH_3 , związk. cyjanowych) i przez zupełny prawie brak związków siarkowych. Oczyszczanie gazu ropowego, poza skropleniem smoły i przemyciem olejem chłonnym, staje się prawie zbędne, co upraszcza robotę i zmniejsza koszty otrzymywania gazu konsumpcyjnego. Naogół, gaz otrzymywany drogą pirogenacji z ropy może być uznany za pierwszorzędny gaz opałowy i świetlny. Ze względu na wysoki ciężar właściwy (znaczna zawartość węglowodorów ciężkich) i wysoką wartość opałową, gaz pirogenacyjny potrzebuje do całkowitego spalania większej ilości powietrza, niż zwykły gaz świetlny, co prowadzi do odmiennej nieco budowy palników.

Praktyczne znaczenie pirogenacji ropy, polega przede wszystkim na możliwości otrzymywania obok gazu świetlnego znacznych ilości węglowodorów aromatycznych, niezależnie od posiadania gatunków węgla, przydatnych dla gazownictwa lub koksownictwa. Dla uzmysłowienia, jakie ilości benzolu i toluolu mogą być tą drogą otrzymywane, podajemy następujące zestawienia:

Wielka gazownia węglowa (w rodzaju warszawskiej), wytwarzająca ok. 170.000 m^3 gazu na dobę, zużywa rocznie około 200.000 t węgla i otrzy-

muje, jako produkt uboczny, ok. 10.000 t smoły, z której przez destylację i oczyszczenie — 100 do 150 t rocznie czystego benzolu i toluolu.

Wyprodukowanie odpowiedniej co do wartości kalorycznej ilości gazu z ropy (lub oleju gazowego), czyli ok. 95.000 m³ na dobę, wymagałoby około 50.000 t ropy rocznie i dałoby ze smoły i gazu 5.000 t czystego benzolu i toluolu, czyli ilość 50 razy większą niż gazownia węglowa; ilość ta prawdopodobnie pokrywałaby z nadmiarem całkowite zapotrzebowanie tych węglowodorów w Polsce.

Dla porównania przypominamy, że przerób całej smoły, otrzymywanej przez wszystkie istniejące gazownie węglowe Polski, dałby rocznie ok. 500 t czystego benzolu i toluolu. Dziś z powodu utrudnionego dowozu węgla gazowego ze Śląska i dla innych przyczyn otrzymujemy czystego benzolu i toluolu mniej niż 100 t rocznie.

Przyłączenie Górnego Śląska dałoby nam ze smoły i gazów koksowniczych ok. 10.000 t czystego benzolu i toluolu rocznie, w tej liczbie ok. 1000 t toluolu.

Nareszcie wysyskanie aromatycznych benzyn galicyjskich, przy wydobyciu ropy ok. 1.000.000 t rocznie mogłoby dać prawdopodobnie ok. 5.000 t rocznie benzolu i toluolu.

Z zestawienia tego widzimy, że poza Górnym Śląskiem, najprostszym źródłem zaopatrzenia Polski w dostateczną ilość czystych węglowodorów aromatycznych byłaby pirogenacja ropy.

Pirogenacja ropy, obliczona na wytwarzanie węglowodorów aromatycznych, miałaby jeszcze tą wyższość nad gazownictwem i koksownictwem, że pozwalałaby przez odpowiedni wybór lub zmianę warunków pirogenacji (głównie temperatury) otrzymywać z tego samego surowca i na tem samym urządzeniu rozmaite ustosunkowanie głównych węglowodorów aromatycznych, przechylając, zależnie od potrzeb rynku, szalę bądź to w stronę otrzymywania toluolu i benzolu, bądź to naftalinu i benzolu, bądź to benzolu, naftalinu i antracenu.

Najodpowiedniejszym surowcem dla pirogenacji będzie t. zw. olej gazowy, czyli destylat, wrzący w granicach 270°—330°, pośredni między naftą a olejami smarnymi, który dla własności swoich (palności i smarności) nie nadaje się do innych celów poza gazownictwem olejowym. Dostateczne ilości tego względnie taniego surowca będziemy zawsze posiadali.

Fabryka pirogenacji ropy, obliczona wyłącznie na produkcję węglowodorów aromatycznych (takie fabryki istniały w Rosji, w Baku) oczywiście źle się kalkuluje, z powodu niemożności wartościowego wyzyskania gazu. Fabryka pirogenacji musi być albo połączona z całokształtem innych fabryk, które zużywałyby gaz do celów opalania, oświetlenia lub wytwarzania energii mechanicznej w silnikach wybuchowych, albo, co rokowałoby największe zyski, być zarazem wytwórnią gazu świetlnego. Gazy pirogenacyjne, otrzy-

mane w wyższych temperaturach, po wymyciu „benzoli“ mogą być użyte, jako gaz świetlny, bądź same przez się (co wymagałoby specjalnej konstrukcji palników), bądź po uprzednim zmieszaniu z gazem ubogim, np. z gazem wodnym. W tym ostatnim wypadku gaz mieszany byłby bardzo zbliżony do gazu wodnego nawęglanego (karburowanego) za pomocą pirogenowanego oleju gazowego. Gaz taki, jak wiadomo, produkuje z powodzeniem cały szereg gazowni. Ponieważ gaz wodny w gazowniach tych zabiera z produktów pirogenacji ropy, wobec wysokiego stosunku ilości gazu wodnego do olejowego, prawie całą ilość „benzoli“, przeto otrzymywana przez nie smoła nie zawiera prawie benzolu i toluolu (natomiast zawiera zapewne znaczne ilości naftalinu i antracenu), wymycie zaś z gazu benzoli obniżyłoby znacznie jego wartość kaloryczną; gazownie takie, nie nadają się przeto do wytwarzania benzoli. Należałoby mieszać gaz wodny z gazem olejowym, oddzielnie wytworzonym, dopiero po skropleniu z ostatniego smoły i wymyciu benzoli; odpowiednią wydawałaby się proporcja 2 obj. gazu wodnego + 1 obj. gazu z ropy.

Naturalnem miejscem powstawania gazowni olejowych, pracujących jednocześnie na węglowodory aromatyczne, byłyby miasta Małopolski, położone przy liniach kolejowych, niedaleko od rafinerji ropy.

Nie podając narazie kalkulacji gazowni olejowej, pracującej na węglowodory aromatyczne i gaz świetlny, bo przy dzisiejszych nienormalnych i zmiennych cenach, żadna kalkulacja szczegółowa nie da się przeprowadzić, wyrazimy tylko zdanie, że jesteśmy głęboko przekonani, iż gazownia taka pracująca na oleju gazowym, w każdym razie powinna się kalkulować nie gorzej niż gazownia węglowa; opieramy się na przeświadczeniu, że „benzole“ (wymyte z gazu), smoła aromatyczna i szczególnie gaz świetlny były zawsze produktami znacznie droższymi od oleju gazowego.

W sprawie teorii pirogenacji.

Teoria pirogenacji, czyli suchej (rozkładowej) destylacji rozmaitych związków organicznych, a szczególnie zawartych w różnych gatunkach paliwa: w drzewie, torfie, węglu kamiennym i brunatnym, łupkach bitumicznych, ropie — daleka jest jeszcze od wykończenia.

Ropa naftowa zdaje się być produktem bardzo odpowiednim do wyjaśnienia podstawowych praw pirogenacji, a to dla przyczyn następujących:

1) surowiec (ropa) i otrzymane z niego produkty (gaz, smoła) nie zawierają prawie zupełnie O_2 , N_2 i S , przedstawiając prawie wyłącznie węglowodory; mamy tu więc do czynienia prawie wyłącznie z pirogenacją węglowodorów i przez to względnie ułatwione zadanie badania;

2) ropa daje się podzielić na mniej lub więcej szerokie grupy składników w postaci określonych frakcyj, czego nie możemy dokonać n. p. dla

węgla; pirogenacja poszczególnych frakcji może ułatwić wykrycie praw rządzących pirogenacją węglowodorów;

3) korzystając z rozmaitego składu typowych rop, możemy poddawać pirogenacji określone grupy węglowodorów, np. parafinowych (ropy amerykańskie), naftenowych (ropy bakińskie), aromatycznych.

4) znając już dziś z grubsza skład ropy, możemy poddawać pirogenacji poszczególne indywidua w ropach zawarte.

Przez zastosowanie katalizatorów, szczególnie odwodorniających, udaje się badać procesy „pirogenetyczne“ w znacznie niższych temperaturach, co znakomicie ułatwia poznanie przebiegu zjawiska, szczególnie przy użyciu określonych węglowodorów lub ich grup.

Przy pirogenacji ropy i jej składników mamy do czynienia z plynami, które w temperaturze pirogenacji przechodzą w pary; możemy więc z łatwością regulować temperaturę pirogenacji, szybkość przepływu par i t. d., oraz stosować katalizatory. Badania nad pirogenacją (odgazowaniem) węgla natrafiają pod tymi względami na bardzo znaczne trudności doświadczalne.

Z różnych więc względów ropa naftowa jest materiałem bardzo przydatnym do wyjaśnienia podstawowych praw pirogenacji węglowodorów.

Jednym z celów naszych badań jest przyczynianie się do zbudowania całkowitej i jednolitej teorii pirogenacji węglowodorów. Ażeby się przekonać, jak mało jeszcze w tym kierunku zostało zrobione, wystarczy przejrzeć „klasyczne“ podręczniki niemieckie, np. Lunge-Köhler — *Industrie des Steinkohlenteers*, T. I, str. 313—322 lub Engler'a „*Das Erdöl*“, T. I, str. 562—593; w rozdziałach, traktujących o teorii pirogenacji, znajdujemy nagromadzenie poszczególnych poglądów, tak zagmatwanych, (szczególniej przez pseudonaukowe badania praktyków i „wynalazców“), że z trudnością daje się wśród nich odnaleźć nitkę uogólnień, rzeczywiście naukowo udowodnionych. Przystudjowanie natomiast rzeczywiście w swoim rodzaju klasycznych, a rzetelnie naukowych badań nad procesami katalitycznymi, francuskiego uczonego Sabatier'a i jego uczniów, wskazuje nam, że nawet w wielce złożonym przebiegu procesów pirogenetycznych, można po nitce rozplątać kłębek przyczyn i skutków. Poznanie praw, rządzących pirogenacją ropy, pociąga nas nie tylko z ogólnego punktu widzenia, lecz przede wszystkim z tej racji, że spodziewamy się, idąc tą drogą, ułatwić sobie opracowanie takich warunków dla wykonania pirogenacji ropy i jej składników, które pozwolą nam osiągnąć największą sumę pożytecznych dla przemysłu chemicznego produktów, a więc „na dziś“ węglowodorów aromatycznych.

Pirogenacja ropy była do niedawna sprawą otrzymywania gazu świetlnego t. zw. olejowego i cała uwaga techników była skierowaną na otrzymywanie możliwie znacznej ilości dobrego gazu palnego; naszym dążeniem będzie raczej zmniejszenie ilości gazu i zawartych w nim węglowodorów,

natomiast otrzymanie możliwie znacznej ilości węglowodorów (ewentualnie innych związków organicznych), bardziej cennych dla przemysłu chemicznego niż zawarte pierwotnie w ropie.

Pierwsza część naszych badań nie upoważnia nas jeszcze do wyciągania zbyt daleko idących wniosków w sprawie teorii pirogenacji; chociaż więc moglibyśmy przytoczyć pewne uogólnienia, uważamy za wskazane powstrzymać się z ich wypowiedzeniem, aż do czasu nagromadzenia obfitszego materiału doświadczalnego.

Pozwalamy sobie jedynie zwrócić uwagę czytelnika na to, że badania nasze wyraźnie ilustrują stopniowość tworzenia się węglowodorów aromatycznych w miarę wzrostu temperatury: a więc najpierw w niższej temperaturze, kiedy mamy małe ilości węglowodorów aromatycznych, występują głównie wielometylowane (alkilowane) benzole i prawdopodobnie małe ilości metylowanych naftalinów; w miarę podnoszenia się temperatury zamiast metylowanych benzoli, stopniowo, przez związki pośrednie (ksylole, toluol), otrzymują się coraz to większe ilości zwykłego benzolu, jednocześnie tworzą się coraz to większe ilości naftalinów, w tej liczbie zwykłego naftalinu, a wreszcie metylowany i zwykły antracen. Ciekawą jest rzeczą, że badania ostatnich czasów, a szczególnie badania niemieckich chemików i technologów, dokonane w czasie wojny, wykazały, że przypuszczenie o stopniowym przejściu od węglowodorów parafinowych przez nienasycone i inne do aromatycznych, znajduje potwierdzenie w pirogenacji (odgazowaniu) węgla kamiennego, który przy odgazowaniu w niskich temperaturach (500° — 600°) daje smołę, ze składu swojego, co do węglowodorów, zbliżoną do ropy naftowej, t. j. zawierającą głównie węglowodory parafinowe (ewentualnie naftenowe), i dopiero w miarę podnoszenia temperatury tworzą się coraz to większe ilości węglowodorów aromatycznych, przyczem co do tworzenia metylowanych benzoli i t. d. dają się zauważyć te same prawidłowości, jakie znaleźliśmy dla pirogenacji ropy w swoich badaniach. Tak więc pirogenacja (odgazowanie) węgla i ropy zostają do siebie zbliżone teoretycznie.

Praktycznie biorąc węgiel dla państw pozbawionych ropy staje się źródłem „sztucznej ropy“, zaopatrującej kraj w benzynę, naftę, smary; ropa zaś dla nas i innych państw, posiadających znaczne jej zapasy, stać się może źródłem smoły aromatycznej, zaopatrującej nas w benzol, toluol, naftalin, antracen, pak.

W sprawie hipotez o pochodzeniu ropy.

Wspomniane wyżej prace nad odgazowaniem węgla kamiennego w niskich temperaturach, oraz znalezione przez nas rezultaty pirogenacji ropy w różnych temperaturach, tak ściśle wiążą ze sobą węgiel kamienny i ropę, że trudno się jest powstrzymać od wyrażenia przypuszczenia o wspólnym ich pocho-

dzeniu. Ponieważ zaś węgiel kamienny uważany jest powszechnie za wytwór świata roślinnego, w tem samem więc źródle chciałoby się dopatrywać pochodzenia ropy naftowej. Przypuszczeniem najprostszem, choć zarazem dla różnych przyczyn najśmielszem, byłoby zapatrywanie się na ropę, jako na produkt pirogenacji (suchej destylacji) węgla kamiennego czy brunatnego. Rozumiemy dobrze jakie trudności do pokonania piętrzą się na drodze do udowodnienia, chociażby z chemicznego punktu widzenia (nie mówiąc o geologicznym!) podobnej hipotezy. Należy więc patrzeć na wypowiedziane przez nas zdanie, jako na myśl o możliwości — z chemicznego punktu widzenia — takiej hipotezy¹⁾.

Uważamy za przedwczesne dalsze rozwijanie naszej myśli i próby obalania nasuwających się zarzutów. Zamiast tego, uważamy za swój obowiązek zbierać w dalszym ciągu materiał doświadczalny w tej sprawie. Należy go poszukiwać w 3-ch kierunkach: 1) w badaniach nad pirogenacją ropy, 2) nad odgazowaniem węgla, szczególnie w niskich temperaturach i 3) w badaniach nad składem rop, szczególnie „aromatycznych“.

Gdyby dalsze badania dowiodły niemożliwości uzasadnienia hipotezy o wspólnem pochodzeniu węgla i ropy, w każdym razie da się obronić przypuszczenie, już i dzisiaj przez różnych badaczy wypowiedzane, o wytwarzaniu rop naftenowych, „aromatycznych“ i mieszanych z pierwotnych rop parafinowych (lub z pierwotnego materiału podstawowego) przez pirogenację w rozmaitych temperaturach, ewentualnie w zależności od różnych warunków: ciśnienia i udziału katalizatorów.

KRÓTKIE STRESZCZENIE BADAŃ.

Doświadczenia nad pirogenacją jednej z typowych rop zachodnio-galijskich wykazały:

1) że z ropy tej można uzyskać węglowodory aromatyczne w ilościach zbliżonych do otrzymywanych z rop bakińskich, a mianowicie w temperaturach 650°—700°—750° ze 100 kg ropy: 5,2—7,5—8,3 kg czystego benzolu, 3,8—2,8—0,9 kg czystego toluolu, 1,4—0,6—0,3 kg ksyloli, 0,6—3,0—3,7 kg czystego naftalinu, 0,02—0,2—0,15 kg czystego antracenu; prócz tego 14,0—9,0—6,0 kg różnych olejów i węglowod. stałych, oraz 12,0—16,0—17,0 kg

¹⁾ Hipoteza taka staje się szczególnie pociągającą w zastosowaniu do terenu polskiego, który na niewielkim względnie obszarze posiada wśród płodów kopalnych rozmaite gatunki węgla kamiennego i brunatnego, ropy, oraz produkty pośrednie lub odpadowe domniemanej pirogenacji: gazy ziemne, rozmaite gatunki wosku ziemnego, łupki bitumiczne i inne. Ogarnięcie tych wszystkich naszych bogactw kopalnych organicznych jednym wspólnem pochodzeniem i ustalenie genetycznego między nimi związku byłoby wielkim tryumfem dla nauki polskiej.

paku; dalej 45,0—44,0—40,0 kg lub 48—58—78 m³ gazu o $d=0,73-0,59-0,44$ i $W=10,500-9,000-7,500$ kal. w m³, nareszcie 7,5—9,0—14,0 kg koksu retortowego;

2) że ilość i jakość otrzymywanych przez pirogenację produktów zależy głównie od temperatury pirogenacji; ze względu na ilość i czystość otrzymywanego benzolu i toluolu najodpowiedniejsze są $t = 680-720^{\circ}$;

3) przez zachowanie odpowiednich warunków pirogenacji — szybkości przepływu ropy i temperatury — można z łatwością uzyskać z ropy węglowodory aromatyczne, które przez zwykłe oczyszczanie dają chemicznie czysty benzol, toluol, ksylole, naftalin i wysoko procentowy antracen.

Szczegółowe dane, dotyczące rezultatów osiągniętych przez pirogenację w $t =$ 1) $600^{\circ}-620^{\circ}$, 2) $650^{\circ}-670^{\circ}$, 3) $700^{\circ}-720^{\circ}$ i 4) $750^{\circ}-770^{\circ}$ zestawione są w Tablicach: I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X i XI.

W chwili oddawania do druku pracy niniejszej zbliża się do wykończenia następny cykl badań naszych nad pirogenacją ropy, wznowionych w grudniu 1920.

Cykl ten objął: 1) dalsze doświadczenia nad pirogenacją, a mianowicie: a) pirogenację 2-ch innych (oprócz krośnieńskiej) rop galicyjskich (borysławskiej, bitkowskiej); b) pirogenację poszczególnych destylatów ropy krośnieńskiej benzyny, nafty, oleju gazowego, olejów smarnych, resztek podestylacyjnych; c) pirogenację parafiny [przy udziale p. St. Turowicza, p. R. Dobrowolskiego, stud. polit. p. Liwowskiego i p. Taraszkiewiczówny];

2) dalsze badania nad składem olejów ciężkich [stud. p. W. Kowalski]: otrzymywanie czystego naftalinu, oczyszczanie antracenu, a głównie dokładne poznanie węglowodorów aromatycznych frakcji antracenowej;

3) ścisłe analizy gazów pirogenacyjnych, otrzymywanych w różnych warunkach pirogenacji [adjunkt p. M. Struszyński, stud. pol. p. Liwowski];

4) dalsze badania nad węglowodorami olefinowymi gazów pirogenacyjnych oraz nad ich zastosowaniem do celów techniczno-chemicznych [stud. polit. p. M. Świderek];

5) dokładne analizy 3-ch gatunków rop, użytych do doświadczeń nad pirogenacją [asyst. p. R. Dobrowolski].

Osiągnięte rezultaty w swoim czasie będą podane do wiadomości publicznej.

Z ZAKŁADU TECHNOLOGII OGÓLNEJ ORGANICZNEJ
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, W MAJU 1921.