

A 1255/2

50

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 10

PAŹDZIERNIK 1955

## *Treść*

|                                                                                                                                   | Str. |                                                                                                                                                                   | Str. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| A. Jarzyński. Wojciech Świętosławski — twórca nowych dróg badania węgla . . . . .                                                 | 533  | J. Głynia — Refleksje z praktyki w Węgierskiej Republice Ludowej . . . . .                                                                                        | 562  |
| A. Szpilewicz — Przemysł koksochemiczny Związku Radzieckiego . . . . .                                                            | 537  | A. Bylicki, D. Rostafińska i M. Wnek — Z badań nad metodyką bilansu zasad organicznych z produktów koksowania . . . . .                                           | 565  |
| W. Świętosławski — Problem należytego wykorzystania surowców organicznych . . . . .                                               | 539  | A. Bylicki — Zasady organiczne z produktów koksowania jako baza surowcowa produkcji kwasów nikotynowych . . . . .                                                 | 571  |
| M. Wnek — Niektóre zagadnienia przeróbki koksochemicznej . . . . .                                                                | 541  | J. Górzyńska, H. Majewska i J. Werle — Z badań nad fizykochemią smoły niskotemperaturowej . . . . .                                                               | 575  |
| R. Szczepanik — Podstawowe wytyczne przerobu smoły wysokotemperaturowej . . . . .                                                 | 547  | J. Szuba i U. Śniezek — Charakterystyka i właściwości wysokoprężnych frakcji smoły koksowniczej, Część I . . . . .                                                | 579  |
| H. Zieliński — Racjonalne wykorzystanie węgla płomien-nych i gazowo-płomiennych . . . . .                                         | 550  | B. Kalinowski, J. Szuba i R. Świerczek — Otrzymywanie wysokoprocentowego naftalenu na drodze ciągłej bezprzeponowej kondensacji par oleju naftalenowego . . . . . | 586  |
| M. Lenartowski — Na marginesie dyskusji o rozwoju przemysłu węglopochodnych . . . . .                                             | 555  | B. Kalinowski i T. Niewiadomski — Węglopochodne z przeróbki ciekłych produktów koksowania węgla kamiennego . . . . .                                              | 590  |
| M. Skowerski — Notatka z praktyki w Związku Radzieckim . . . . .                                                                  | 556  | A. Grossman i B. Kalinowski — Określenie mechanicznych własności ubijanego wsadu koksowniczego w zastosowaniu do oceny wpływu domieszek ciekłych . . . . .        | 594  |
| Z. Synowiedzki — Perspektywa wykorzystania w Polsce doświadczeń produkcji i nauki radzieckiej w dziedzinie antybiotyków . . . . . | 558  |                                                                                                                                                                   |      |
| J. Minczewski — O chemii analitycznej w ZSRR . . . . .                                                                            | 560  |                                                                                                                                                                   |      |

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA NAUKOWO  
TECHNICZNEGO INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ



## СОДЕРЖАНИЕ

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                 | стр. |                                                                                                                                                                                      | P.  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| А. Яжинский — Войцех Свентославский — автор новых методов исследования угля . . . . .                                                                           | 533  | Wojciech Świątosławski — the Author of New Methods of Coal Investigation — by A. Jarzyński . . . . .                                                                                 | 533 |
| А. Шпилевич — Коксохимическая промышленность СССР . . . . .                                                                                                     | 537  | Coke By — Products Industry in USSR — by A. Szpilewicz . . . . .                                                                                                                     | 537 |
| В. Свентославский — По вопросу соответственного использования органического сырья . . . . .                                                                     | 539  | The Problem of Proper Utilisation of Organic Raw Materials — by W. Świątosławski . . . . .                                                                                           | 539 |
| М. Вязнх — Некоторые проблемы коксохимической переработки . . . . .                                                                                             | 541  | Some Problems of Treatment of Coke By-Products — by M. Wnęk . . . . .                                                                                                                | 541 |
| Р. Щепаник — Основные директивы переработки высокотемпературной угольной смолы . . . . .                                                                        | 547  | Fundamental Rules of Treatment of High Temperature Coal Tar — by R. Szczepanik . . . . .                                                                                             | 547 |
| Г. Зелинский — Рациональное использование пламенного и газо-пламенного угля . . . . .                                                                           | 550  | Rational Utilisation of Flame-Coal and Gas-Coal — by H. Zieliński . . . . .                                                                                                          | 550 |
| М. Ленартовский — К вопросу дискуссии относительно развития промышленности углепроизводных . . . . .                                                            | 555  | A Contribution to the Discussion of Development of Coke By-Products Industry — by M. Lenartowski . . . . .                                                                           | 555 |
| М. Сковерский — Заметка в связи с практикой в Советском Союзе . . . . .                                                                                         | 556  | From the Visit to USSR — by M. Skowerski . . . . .                                                                                                                                   | 556 |
| З. Сыноведский — По вопросу использования в Польше достижений советской продукции и советской науки . . . . .                                                   | 558  | Prospect of Utilising in Poland the Experience of USSR Production and Science in the Field of Antibiotics — by Z. Synowiedzki . . . . .                                              | 558 |
| Г. Минчевский — По вопросу аналитической химии в СССР . . . . .                                                                                                 | 560  | About Analytical Chemistry in USSR — by J. Minczewski . . . . .                                                                                                                      | 560 |
| Г. Гдыня — Рефлексии в связи с практикой в Венгерской Демократической Республике . . . . .                                                                      | 562  | From the Scholarship in Hungary — by J. Gdynia . . . . .                                                                                                                             | 562 |
| А. Былицкий, Д. Ростафинская и А. Вязнх — По вопросу исследований методики составления баланса органических оснований из продуктов коксования . . . . .         | 565  | From the Investigation of the Method of Drawing Up Balance of Organic Bases from Coke By-Products — by A. Bylicki, D. Rostańska, and M. Wnęk . . . . .                               | 565 |
| А. Былицкий — Органические основания из продуктов коксования как сырьевая база продукции никотиновых кислот . . . . .                                           | 571  | Organic Bases from Coke By-Products as Raw Materials for Nicotinic Acids Production — by A. Bylicki . . . . .                                                                        | 571 |
| Я. Гужинская, Г. Маевская и Я. Вэрле — По вопросу исследований физико-химии низкотемпературной угольной смолы . . . . .                                         | 575  | From the Study of Physico-Chemistry of Low Temperature Tar — by J. Górzynska, H. Majewska, and J. Werle . . . . .                                                                    | 575 |
| Г. Шуба и У. Снежек — Характеристика и свойства высококипящих фракций коксовой смолы . . . . .                                                                  | 579  | Characteristics and Properties of High Boiling Fractions of Coke Tar, Part I — J. Szuba and U. Śnieżek . . . . .                                                                     | 579 |
| Б. Калиновский, Г. Шуба и Р. Сверчек — Получение высокопроцентного нафталина путем непрерывной бездиафрагменной конденсации паров нафталинового масла . . . . . | 586  | Preparation of High-Percent Naphthalene by the Method of Continual Diaphragmless Condensation of Vapours of Naphthalene Oil — by B. Kalinowski, J. Szuba, and R. Świerczek . . . . . | 586 |
| Б. Калиновский и Т. Невядомский — Углепроизводные получаемые путем переработки жидких продуктов коксования каменного угля . . . . .                             | 590  | Derivatives of the Liquid By-Products of Coking Coal — by B. Kalinowski and T. Niewiadomski . . . . .                                                                                | 590 |
| А. Гроссман и Б. Калиновский — Определение механических свойств набивочной шихты кокса для оценки влияния жидких примесей . . . . .                             | 594  | Determination of Mechanical Properties of the Packed Coke Charge for Estimating the Influence of Liquid Admixtures — by A. Grossman and B. Kalinowski . . . . .                      | 594 |

## БИБЛИОГРАФИЯ

## BIBLIOGRAPHY

## PRZEMYSŁ CHEMICZNY

## ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

Komitet Redakcyjny: mgr Karol Akerman, mgr inż. Marian Axi, mgr inż. Tadeusz Borucki, prof. dr Stanisław Bretsznajder, mgr inż. Maria Głowacka, mgr inż. Stanisław Miernik, mgr inż. Bolesław Szałański, prof. dr Wojciech Świątosławski, prof. dr Tadeusz Urbański, mgr inż. Wacław Zieliński

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny mgr inż. F. Wajngot  
Administracja. Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

Prenumerata roczna 108— zł, 1/2 roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane są w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendarzowy.

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

Na okresy kwartalne odpowiednio do dnia 10-go m-ca grudnia, marca, czerwca i września.

Na okresy półroczne — do dnia 10-go m-ca grudnia i czerwca.

Na okres roczny — do dnia 10-go m-ca grudnia.

Dotyczy to przyjmowania prenumeraty przez urzędy pocztowe i listonoszy.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Nakład 2.900 egz. Papier. druk. sat. kl. V, 60 g, 86×122.

Oddano do składania 22.8.55. Podpisano do druku 12.10.55.

Druk ukończono 16.10.55 Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 1085c/55. B-6-125130.



# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA NAUKOWO-TECHNICZNEGO INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROK XI (34)

PAŹDZIERNIK 1955

Nr 10

## Wojciech Świętosławski — twórca nowych dróg badania węgla

A. Jarzyński

Zakłady Chemiczne Oświęcim



W roku bieżącym upływa 50 lat od daty ukazania się pierwszej pracy naukowej prof. dr Wojciecha Świętosławskiego.

Opublikowane ostatnio artykuły przedstawiły w zarysie ogólny dorobek naukowy Jubilata, dały sylwetkę indywidualności twórczej uczonego. Niniejszy szkic ma na celu uzupełnić opis działalności naukowej danymi dotyczącymi badań prof. Świętosławskiego w dziedzinie węgla i jego pochodnych. Trzeba jednak zaznaczyć, że dokładna ocena znaczenia tego dorobku nie jest dziś możliwa, gdyż rozległość jego i zasięg wykraczają nie tylko poza dzisiejsze możliwości jego wykorzystania, ale też i poza panujące w technice pojęcia i zapatrywania.

Niektórzy dzielą całość kształtu działalności naukowej prof. Świętosławskiego na dwie części: na dziedzinę chemii fizycznej i na dziedzinę badań natury węgla i technologii chemicznej przeróbki węgla. W pierwszej widnieje On jako wielki termochemiczny twórca nowego działu — ebuliometrii, jako wiceprezes Międzynarodowej Unii Chemicznej, jako prezes Stałej Komisji Termochemicznej, jako prezes Komisji Danych Fizykochemicznych.

W drugiej dziedzinie — w dziedzinie badań węgla i w technologii chemicznej przeróbki węgla — jako twórca nowych metod badania węgla, autor nowej teorii procesu koksovania i odkrywca nowych metod badania smoł i rozdziałania ich na chemiczne indywidualia.

Jakkolwiek do badań węgla i procesów technologicznych przeróbki węgla i jego pochodnych przystąpił prof. Świętosławski dopiero w roku 1928, gdy objął kierownictwo utworzonego wtedy Działu Węglowego w Chemicznym Instytucie Badawczym w Warszawie, to jednak trudno się oprzeć wrażeniu, że prace tego działu wytrysnęły jakby ze źródła ukrytego gdzieś w głębi i zajaśniały od razu bogactwem koncepcji i rozległością poglądów naukowych. Nikt dotąd nie zastanawiał się, skąd wzięła się od razu tak bogata naukowa działalność prof. Świętosławskiego na terenie Działu Węglowego, jak to było możliwe wkroczyć na nową, obcą drogę badań i zdobywać ją od razu świetnymi i oryginalnymi koncepcjami, które w krótkim czasie postawiły warszawski

ośrodek badań na poziomie przodujących w Europie najpoważniejszych instytutów badawczych węgla. Stworzył to umysł uczonego, który w dotychczasowej działalności naukowej nie zerwał więzów łączących go ze światem techniki, ze światem praktycznych zagadnień chemika, pomogła mu głęboka wiedza fizykochemiczna, nie zasklepiająca się w drobiazgowym

przyczynkarstwie, ale jasniejąca dzięki szerokiemu powiązaniu z życiem praktycznym, z zagadnieniami i potrzebami młodej polskiej techniki.

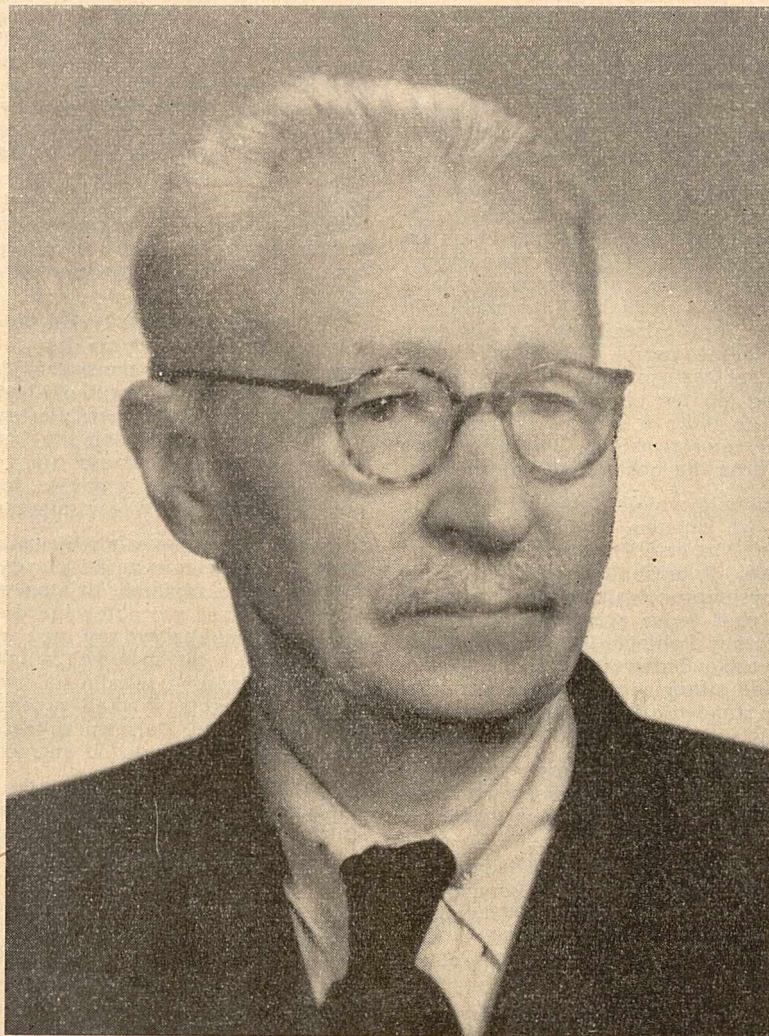
Zagadnienia termochemiczne — te zagadnienia specjalnie w zastosowaniu do związków organicznych, zagadnienia, na gruncie których prof. Świętosławski zabłysnął już przed I wojną światową, musiały w toku dalszej pracy konsekwentnie zwrócić myśl Jego w kierunku najbardziej złożonych związków organicznych, tj. tych, które są zawarte w węglu kamiennym, bądź też tworzą się w procesach jego termicznej przeróbki w technice.

Termochemia związków organicznych, ulubiona dziedzina badań Profesora w pierwszym okresie pracy naukowej, dała niewątpliwie początek i podstawę dla późniejszej twórczości na polu badań węgla.

Program badań Działu Węglowego w Warszawie, stworzony przez prof. Świętosławskiego, to piękna konstrukcja nowoczesnej nauki, bogata w koncepcje wyprzedzające współczesne mu instytucje badawcze za granicą. Niestety szczupłe środki materialne i brak zrozumienia ze strony kapitalistycznego przemysłu węglowego i chemicznego, finansujących badania w Dziale

Węglowym, nie pozwoliły na urzeczywistnienie tego pięknego programu.

Dziś już nikogo nie zdziwi, że w początkowym programie prac prof. Świętosławskiego było nie tylko zbadanie koksovania węgla, ale też i uwodornianie, aktywowanie węgla i brykietowanie bez lepszego i inne. Ale zaskłami i dziś jednego, że proces dwustopniowego koksovania, tak interesujący dziś wielu badaczy, był po raz pierwszy w Europie podjęty na skalę półtechniczną prze prof. Świętosławskiego. Badania natury węgla (prace nad brykietowaniem, nad sta-





nem plastycznym węgla) wykonane przez uczniów Profesora dały mu podstawę do opracowania teorii fizykochemicznej procesu koksowania. W teorii tej proces koksowania ujęty został jako zjawisko złożone z dwóch przeciwnych sobie procesów przebiegających równocześnie. Jednym z nich jest proces spiekania się bituminów spiekających się zawartych w węglu, a drugim — proces aktywacji powierzchni cząstek węgla nie spiekających się.

Teoria ta przeszła po 20 latach od jej powstania wywarła niewątpliwie wpływ na teorie innych uczonych i na kształtowanie się pojęć w tej dziedzinie.

Nie pominąć również prof. Świętosławski badań nad przeróbką smoły niskotemperaturowej i koksowniczej, jak również i syntez z tlenu węgla i wodoru. Jeśli wziąć pod uwagę, że, działo się to w latach 1927—1933, kiedy jeszcze zagadnienia te nie zyskały obecnej popularności w świecie naukowym, to zadziwić musi w tych badaniach ich nowoczesność i trafny wybór zagadnień najistotniejszych i mających wielką przyszłość. Następne lata aż do wybuchu II wojny światowej to okres przenoszenia koncepcji wypracowanych w laboratorium na skalę półtechniczną i techniczną. Buduje się w Warszawie małe urzędnictwa półtechniczne do półkoksowania węgla, do aktywowania węgla i półkoku, do brykietowania bez lepiszcza, do koksowania bezprzeponowo. Na terenie Zakładów Starachowickich powstają półtechniczne większe urzędnictwa do półkoksowania przeponowego i dokoksowywania bezprzeponowego o zdolności przerobu ponad 10 ton na dobę.

Na tych urządzeniach wyprodukowano kilkaset ton koksu metalurgicznego z węgla niekoksujących i ten koks wykorzystano do produkcji surowki w wielkim piecu oraz do pieców odlewniczych. Piec bezprzeponowy wykorzystano także do półkoksowania torfu. Wybuch wojny w r. 1939 przerwał te prace.

Prof. Świętosławski w swej książce „Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksowania” (Warszawa 1953) dość powściągliwie ocenia wyniki i znaczenie prób przeprowadzonych w Starachowicach. Nic dziwnego, nie zostały one zakończone, a materiały z tych doświadczeń uległy zniszczeniu w czasie okupacji hitlerowskiej w Warszawie. Jednakże fakt uzyskania koksu z węgla niekoksujących i prowadzenia po raz pierwszy przez szereg dni procesu wielkopiecowego przy pomocy tego koksu, fakt, że koks ten znalazł zastosowanie do żeliwników w Starachowicach i w Ursusie (po raz pierwszy w światowej historii hutnictwa) świadczy nie tylko o śmiałości i realności koncepcji technicznej prof. Świętosławskiego, ale też o jego talencie wytyczania nowych dróg dla postępu technicznego.

Prof. Świętosławski umiał skupić wokół siebie liczne grono młodych badaczy i natychmiast ich zapalał do badań. Stworzył szkołę i to jedną, a nie dwie. Nie dzielił swoich uczniów na teoretyków w chemii fizycznej i technologów w dziedzinie przeróbki węgla. Obie grupy współpracowników stanowiły jedność, ściśle współpracowały, choć jedna pracowała w laboratorium Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej, a druga w Chemicznym Instytucie Badawczym lub na terenie huty w Starachowicach. Zasada silnej więzi nauki z praktyką była tu pięknie zrealizowana, stanowiła bodaj że jedyny przykład tej zasady w warunkach istniejących.

Gdy wypadki dziejowe zmusiły prof. Świętosławskiego do opuszczenia kraju, znajduje on w Stanach Zjednoczonych warunki do dalszego rozwijania własnych koncepcji w dziedzinie badań węglowych.

Prace nad wyodrębnieniem homologów pirydyny i naftalenu ze smoły koksowniczej, oczyszczanie karbazolu i innych produktów koksowania dały w rezultacie szereg nowych patentów amerykańskich. W toku tych prac powstaje pomysł krystalizacji ciągłej, na który również prof. Świętosławski zgłasza patent w Ameryce. Niezależnie od tych prac znajduje Profesor czas na napisanie w języku angielskim trzech dzieł: „Coke Formation Process and Physico-Chemical Properties of Coals”, „Ebulliometric Measurements” i „Microcalorimetry”, które w Stanach Zjednoczonych rozeszły się bardzo szybko i zyskały pochlebne recenzje. Znanе amerykańskie czasopismo „Industrial and Engineering Chemistry” nazwało pierwszą z tych książek „an excellent book”.

Oprócz tych prac pozostawionych w Stanach Zjednoczonych w gotowej postaci książek i patentów, pozostawił tam prof. Świętosławski swych amerykańskich współpracowników, których „zaraził” inwencją twórczą i zapalem do badań w tym kierunku.

Po powrocie do kraju prof. Świętosławski szybko skupił wokół siebie liczną grupę młodych pracowników badawczych,

udzielił im swego zapалу i inwencji i stworzył nowy ośrodek pracy badawczej. Kierunek pracy też jest nowy.

Następuje drugi okres działalności naukowo-badawczej Profesora. Poprzednia linia badań węgla kontynuowana jest po skończeniu wojny przez Jego uczniów. Powstaje w Zabrze Instytut Węglowy kierowany przez najwybitniejszego z tych uczniów i rozpoczęła się praca od punktu, w którym wojna zatrzymała badania prof. Świętosławskiego w Warszawie.

Utajona w czasie okupacji myśl badawcza odżywa i rozwija się w pracach Jego uczniów. Część Jego dawnych współpracowników znajduje warunki kontynuowania pracy w zakresie badań, część przenosi zdobyte doświadczenie i wiedzę do przemysłu. Prof. Świętosławski z dala obserwuje pracę swych uczniów i widząc, że kroczą już samodzielnie po wytkniętej przez niego drodze postępu, sam rozpoczyna nową dziedzinę badań, również ściśle związaną z Jego badaniami teoretycznymi, mianowicie dziedzinę przeróbki węglopochodnych i rozdzielania substancji organicznych w ogóle. I tu znów widzimy, jak bije potężne źródło inwencji naukowej, jak rośnie liczba prac badawczych, jak załączki myśli badawczej przeobrażają się w ogólne koncepcje naukowe i jak rewolucjonizują one metody przemysłowe.

Zaczął się od podstaw, od tego, że poglądy dotychczasowe na przebieg destylacji smoły nie wytrzymują krytyki fizykochemika, który potrafił dotrzeć głębiej do procesu destylacji złożonych substancji organicznych. Prof. Świętosławski, wbrew poglądom innych specjalistów, należycie ocenił rolę azeotropów w procesie destylacji smoły węglowej. W wyniku tego stwierdził On, że w samej smole istnieje złożony czynnik azeotropujący, który przez odpowiednie stosowanie pozwala podnieść uzysk naftalenu o około 70%. To odkrycie sprawdzone zostało w skali fabrycznej, tysiące ton uzyskanego dodatkowo naftalenu na tej drodze potwierdziły słuszność koncepcji Profesora opartej na laboratoryjnych badaniach. Dzięki temu odkryciu przemysł koksochemiczny Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej uzyskuje najwyższą w skali światowej wydajność naftalenu.

Następnym tematem badań było znalezienie innych składników smoły, które podczas destylacji tworzą azeotropy i pozwalają na uzyskanie izomerycznych monometylonaftalenów, zasad chinolinowych, dwumetylonaftalenów, acenaftenu i tlenku dwufenylu. To potwierdziło tezę wysuniętą przez prof. Świętosławskiego, że naftalen nie jest jakimś szczególnym związkiem tworzącym azeotropy ale, że zjawisko azeotropii jest powszechne, że smoła węglowa jest złożoną mieszaniną, która podczas destylacji tworzy mieszaninę poliazeotropową.

Dalej prof. Świętosławski opracowuje zagadnienie wydzielania i rozdzielania zasad pirydynowych zawartych w smole; tu osiągnięto również świetne wyniki. Na tej zasadzie uzyskano ogromne, nie notowane dotąd w przemyśle, zwiększenie ilości uzyskanej pirydyny oraz wyodrębnienie nowych frakcji: pikolinowej i lutydynowej, a także dobre wyniki w skali fabrycznej przerobu pikolin na kwasy: nikotynowy i izonikotynowy. Produkcja w skali przemysłowej prowadzona jest już od półtora roku. Dalszym sukcesem było opracowanie metody rozdzielania karbazolu od antracenu i ich oczyszczanie.

Badania te dały podstawę do stworzenia całego działu badań nad fizykochemią podstawowych surowców organicznych. Zakres badań znacznie się rozszerzył. Powstaje szereg prac z dziedziny przeróbki prasoł, produktów olefinowych z syntetyz Fischera-Tropscha, otrzymywania wyższych alkoholi itd.

Ścisłe powiązanie naukowych koncepcji z przemysłem i umiejętność wyzyskania wiedzy teoretycznej dla celów praktycznych były zawsze cechą dominującą działalności naukowej prof. Świętosławskiego, która w ostatnim dziesięcioleciu nie uległa zmianie. Świadczy o tym drobny fakt sprzed dwóch lat. W jednym z zakładów chemicznych, produkujących fenol syntetyczny na drodze ciśnieniowej hydrolizy chlorobenzenu, wyłoniły się trudności w opanowaniu procesu. Po wielu bezskutecznych próbach pokonania tych trudności zakłady chemiczne zwróciły się o pomoc do prof. Świętosławskiego, który dzięki swej znajomości zjawisk krytycznych wyjaśnił od razu przyczynę niepowodzenia prób i pomógł zakładom usunąć dotychczasowe trudności.

Już nie o łączności z przemysłem, ale o serdecznej trosce o jego pełny rozwój świadczy fakt zainicjowania w lutym br. przez prof. Świętosławskiego dyskusji na terenie Polskiej Akademii Nauk w sprawie produkcji węglowodorów. Zagadnienie to w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego uległo zahamowa-



niu, uległo jakby chwilowej deaktualizacji, prawdopodobnie na skutek trudności, na jakie natknęły się Zakłady Chemiczne w Oświęcimiu. Prof. Świętosławski dostrzegł doniosłość zagadnienia i po przeprowadzeniu rozmów z szeregiem przedstawicieli przemysłu spowodował zwołanie konferencji i przeprowadził obszerną dyskusję zagadnienia produkcji olefin na drodze krakowania ropy naftowej oraz syntezy ich metodą Fischera-Tropscha. Dyskusja ta, choć nie doprowadziła do uzgodnienia różnych na ten temat poglądów, wykazała wagę zagadnienia i niedostateczne do niego przygotowanie naszego świata nauki i techniki. Żywy oddźwięk tej dyskusji świadczy jednak o tym, że inicjatywa dyskusji była słuszną i w odpowiednim momencie wysuniętą.

Niezwykły zapał do pracy skłonił prof. Świętosławskiego, pomimo nadwątłego zdrowia, do przyjęcia stanowiska dy-

rektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN. Polski świat naukowy i polski przemysł chemiczny niewątpliwie odniosą z tego znaczne korzyści. Przemysł chemiczny przeróbki węgla, opierając się na badaniach prowadzonych w wielu ośrodkach, zyska bardzo wiele, gdy kierowany przez prof. Świętosławskiego Instytut Chemii Fizycznej skoordynuje prace w przemyśle, nada im jednolity kierunek i ożywi nowoczesnymi i płodnymi koncepcjami.

Polski świat naukowy i techniczny złożył Profesorowi Świętosławskiemu w bieżącym roku życzenia z okazji Jubileuszu 50-lecia Jego pracy naukowej i oczekuje dalszych świetnych sukcesów zasłużonego Jubilata na polu nauki i technologii, sukcesów, które — jak dotychczasowe — zdobywają dla nauki polskiej należną jej pozycję, a dla polskiej techniki — szybki rozwój i postęp.

## Przemysł Koksochemiczny Związku Radzieckiego

A. Szpilewicz

662.74(47)

W ramach Uchwały o współpracy technicznej polsko-radzieckiej dana mi była możliwość w br. odbycia 2-miesięcznego stażu dla zapoznania się z organizacją, technologią i metodami pracy radzieckiego przemysłu koksochemicznego.

Przemiany jakich doznał ten przemysł na przestrzeni niespełna 40 lat władzy radzieckiej udowodniając dobitnie słuszność głębokiej myśli wypowiedzianej przez Stalina: „Technika na czele z ludźmi, którzy nią władają, może i powinna zdziałać cuda”.

### Rok 1917

Carat pozostawił 17 koksowni, w czym 14 przy kopalniach i 3 przy zakładach metalurgicznych. Produkcja koksu ok. 2,8 mln ton, z czego ok. 70% w systemie górnictwa węglowego Donbasu — reszta w obrębie naddnieprzańskich zakładów hutniczych.

Koksownie małe, przestarzałe, bez urządzeń do przygotowywania wsadu, piece wyłącznie szamotowe o 50-godzinny cykl koksowania bez żadnej mechanizacji, a tylko w 55% zaopatrzone w urządzenia do chwytania węglowodnych i utylizacji gazu.

Urządzenia budowane w oparciu o kapitał zagraniczny. Kadry kierownicze w głównej mierze obcego pochodzenia.

Koncentracja koksowni nieomal wyłącznie w Zagłębiu Donieckim wzgl. na jego peryferiach. Załączki starej historycznie metalurgii uralskiej zaopatrywane w owym czasie nadal jeszcze w węgiel drzewny.

**Okres 1922 — 1927** (tzw. okres odbudowy) charakteryzuje się usuwaniem zniszczeń spowodowanych przez wojnę domową i zbrojną interwencję państw kapitalistycznych. Następuje uzupełnienie starych pieców oddziałami chwytania węglowodnych. Koncentracja koksowni nadal utrzymana w Zagłębiu Donieckim.

Przebiega proces krystalizacji pierwszych zastępów nowej kadry technicznej w warunkach niewygasającej walki z przejawami kontrrewolucji i sabotażu.

Produkcja koksu ogółem wzrasta do ok. 4,1 mln ton.

**Okres 1928 — 1932** (okres I pięciolatki, „rekonstrukcji”). Cechuje go dalszy rozwój koksowni Zagłębia Donieckiego w oparciu o projekty i dostawy zagraniczne.

W związku z żądaniem stworzenia drugiej bazy paliwowo-metalurgicznej na wschodzie — budowa wielkiej koksowni w Magnitogorsku dla zabezpieczenia produkcji metalu i w Kemerowie dla potrzeb wielkiej syntezy związków azotowych.

Następuje rozluźnienie dotychczasowej więzi lokalizacyjnej i organizacyjnej koksowni z zakładami górniczymi oraz przechodzenie na system lokalizacji na głównego odbiorcę koksu, którym jest metalurgia.

Produkcja koksu ogółem wzrasta do 8,4 mln ton w czym ok. 25% z Zakładów zlokalizowanych na Uralu.

Jednocześnie następuje fala poważnych trudności związanych z rozruchem i opanowaniem technologii na nowozbudowanych jednostkach pochodzenia zagranicznego. W niezmiernie trudnych warunkach i rekordowym tempie postępuje orga-

nizacja własnego branżowego ośrodka projektowego (Giprokoks), Instytutu Badawczego (UCHIN) i ośrodka systematycznego szkolenia własnej kadry technicznej w Instytucie Metalurgicznym w Dniepropietrowsku.

**Okres 1933 — 37** (drugiej pięciolatki „opanowywania nowej techniki” przynosi całkowite zerwanie z zależnością od monopolistycznych koncernów kapitalistycznych. Zakłady tego okresu buduje się już tylko w oparciu o własne projekty i normatywy, znacznie tańsze i lepiej dostosowane do warunków surowcowych i specyfiki otoczenia. Osiągnięta zostaje pełna samowystarczalność zaopatrzenia w krajowe wyroby ogniotrwałe oraz maszyny i urządzenia radzieckiego pochodzenia (Uralskie i Kramatorskie Zakłady Budowy Maszyn). Okres ten przynosi szereg cennych publikacji radzieckich badaczy i technologów w zakresie zasad projektowania przepisów technicznej eksploatacji, rozruchu i rozpalania baterii piecowych oraz poznania struktury węgla w procesie koksowania.

Następuje proces opanowywania nowych baz surowcowych koksochemii w postaci węgla zagłębia Kuźnieckiego i Karagandyjskiego.

Rozwój Stachanowskiego ruchu współzawodnictwa pracy przynosi imponujący wzrost wskaźnika wydajności pracy. Produkcja koksu ogółem osiąga imponujące rozmiary około 18 mln ton.

**Okres 1938 — 1945.** Radziecka koksochemia staje w obliczu niezmiernie ciężkiej sytuacji związanej z przejściową ewakuacją Zagłębia Donieckiego i ukraińskiego rejonu metalurgicznego. Odpada poważna baza surowcowa węgla donieckich i zachodzi konieczność nastawienia się w całości na węgle Karagandy, Kuźniecka i Kizielea.

Wojna dokonuje poważnych spustoszeń w kwalifikowanej kadrze. Staje zadaniem budowy nowych koksowni na Uralu i opanowania błyskawicznych metod budowy i montażu dla zabezpieczenia w metal potrzeb frontu.

Poświęcenie i energia ludzi radzieckich okazało się silniejsze od zniszczeń wojennych. Zaopatrzenie w koks metalurgii radzieckiej nie doznało poważniejszych zahamowań. Brak produkcji koksu z zakładów naddnieprzańskich i donieckich został prawie całkowicie skompensowany przez przyrost nowych mocy produkcyjnych we wschodnich rejonach ZSRR.

Pod koniec wojny produkcja koksu osiągnęła kwotę ok. 16 mln t.

**Okres 1946 — 1950** jest pięciolatką odbudowy zniszczonych przez wojnę zakładów koksochemicznych i bazy surowcowej Zagłębia Donieckiego. Dyrektywy planu nakreśliły przed koksochemią zadanie budowy 63 nowych baterii o łącznej zdolności produkcyjnej 19,4 mln ton koksu przy wzroście wydobywania węgla koksujących do 57,7 mln ton, w czym węgiel wzbogaconych mechanicznie do 53 mln ton.

Równoległe ze wzrostem potencjału ilościowego idzie przeobrażanie zakładów w oparciu o nowe, ulepszone własne konstrukcje pieców i urządzeń koksochemicznych.

W tym okresie zostały zapoczątkowane budowy gazokoksowni w rejonach największych skupień komunalnych.



W ostatnim roku tej pięciolatki radziecka koksochemia osiąga produkcję koksu ogółem około 30 mln ton, w czym ponad 80% na zakładach zlokalizowanych w ścisłym powiązaniu względnie na terenach hut żelaza.

**Okres 1951 — 1955** — Budowa podstaw komunizmu nakłada na przemysł koksochemiczny nowe zadania wynikające przede wszystkim z pełnego zabezpieczenia potrzeb metalurgii żelaza, przed którą postawiono historyczne zadanie zdążania do przełomowej cyfry 50 mln ton surowki. Jednocześnie wymagają pełnego opanowania technologicznego nowoudostępnione pokłady węgla koksującego na Dalekim Wschodzie i Kaukazie.

Pod względem profilu technicznego okres ten charakteryzuje intensywna rozbudowa nowoczesnych centralnych zakładów względnie wydziałów wzbogacania węgla, urządzeń do odyskiwania fenoli, zasad organicznych i siarki (z gazu metodą mokrego oczyszczania) względnie odpadów produkcji podstawowej (wody odciekowe, ługi posytnikowe), centralnych instalacji do otrzymywania czystych produktów węglowodnorodnych (naftaleny, antracen, fenole-krezole, żywice kumaronowe, wąskie frakcje zasad pirydynowych), urządzeń do biologicznego końcowego unieszkodliwiania ścieków i urządzeń do ciśnieniowego wymywania składników surowego gazu koksowego.

### Zasady organizacyjne radzieckiego przemysłu koksochemicznego

Radziecki przemysł koksochemiczny jest organizacyjnie scaloną gałęzią gospodarki narodowej w ramach metalurgii żelaza.

Linia podziału od strony Górnictwa jest zasadniczo węgiel surowy (wzbogacanie węgla koksujących w większości przypadków odbywa się na koksowniach wzgl. centralnych zakładach wzbogacania węgla pracujących w organicznym powiązaniu z przemysłem koksochemicznym). Linia podziału od strony przemysłu chemicznego są produkty przerobu smoły i benzolu surowego.

Tym samym radziecka koksochemia stanęła na gruncie realizacji zamkniętego cyklu technologicznego, którego głównymi fazami są:

- przygotowanie węgla wsadowego z mieszaniny surowych węgli,
- odgazowanie mieszanek wsadowych,
- przerób ciekłych produktów odgazowania węgla fizykochemicznymi metodami rozdziału mieszanin wieloskładnikowych.

Gatunkowy ciężar ukraińskiej metalurgii i względy zbliżenia aparatu kierowniczego do przemysłu zadecydowały o utworzeniu — obok Wszechzwiązkowego Ministerstwa — odrębnego Ministerstwa Czarnej Metalurgii Ukrainy.

W obu ministerstwach działają branżowe Centralne Zarządy Przemysłu Koksochemicznego: (Gławkoks Wszechzwiązkowy i Ukraiński Gławkoks) z zastrzeżeniem tych zwierzchnich kompetencji jednego Centralnego Zarządu nad drugim, które wynikają z ustalonych zasad zwierzchniej koordynacji polityki technicznej.

Większa część koksowni stanowi przedsiębiorstwa wydzielone, na pełnym rozrachunku gospodarczym, bezpośrednio podporządkowane Centralnym Zarządom. Część pozostała stanowi wydziały niektórych kombinatów metalurgicznych z obowiązkiem podporządkowywania się normatywnym dyrektywom wszechzwiązkowego Centralnego Zarządu w zakresie polityki technicznej.

Centralne Zarządy (Gławki) sprawują ponadto bezpośredni nadzór nad:

- zakładami wzbogacania węgla, zlokalizowanymi poza obrębem zakładów koksochemicznych, a nie związanymi organizacyjnie z przemysłem węglowym,
- zakładami koksochemicznymi realizującymi centralnie wykańczający przerób niektórych frakcji smołowo-benzolowych,
- dwoma branżowymi instytucjami naukowo badawczymi,
- rejonowymi instytucjami odbioru węgla koksujących.

Wszechzwiązkowy Centralny Zarząd sprawuje prócz tego nadzór nad branżowym Biurem Projektów (Giprokoks), Stacją

Ciepłotęchniczną (Tieplotiech Stancja) i Centralą Zbytu Produktów Koksochemicznych (Koksochimsbyt), jako jednostkami centralnej obsługi przedsiębiorstw koksochemicznych w skali wszechzwiązkowej.

### Struktura Centralnego Zarządu

Miarą osiągniętej dojrzałości i sprężystości organizacyjnej może być fakt liczebnej szczupłości personelu, którego stan zatrudnienia w aparacie obu Centralnych Zarządów łącznie z personelem administracyjno-pomocniczym wynosi poniżej 100 pracowników. Szczupłość liczebną osiągnięto przez wysoki poziom i kwalifikacje pracowników aparatu, dobieranych drogą starannej selekcji spośród wypróbowanej kadry o odpowiednim stażu przemysłowym w przedsiębiorstwach.

Zasada jednoosobowego kierownictwa podkreślona jest znacznie większymi niż u nas uprawnieniami i samodzielnością naczelnika Centralnego Zarządu w stosunku do nadzorowanych przedsiębiorstw. Wszelką sprawozdawczość techniczno-ekonomiczną cechuje jednolitość i nienaganna szata graficzna (druk) umożliwiająca ręczne jej wypełnianie przy surowo ograniczonej ilości egzemplarzy i szybkich terminach jej składania po upływie okresu sprawozdawczego. Wystarczy wspomnieć, iż miesięczne zakładowe sprawozdania z analizą kosztów własnych docierają do Gławki w dniu siódmego następnego miesiąca. Przejrzysty i jednolity układ sprawozdań umożliwia łatwe ich wywartościowanie i wyciąganie średnich wskaźników dla całości przedsiębiorstw.

Zaopatrzenie materiałowe usprawniono przez drukowane branżowe indeksy materiałowe z podziałem na charakterystyczne grupy materiałowe i wzorami ułatwiającymi określanie jednostkowych norm zużycia i wskaźników w odniesieniu do zaplanowanej produkcji przedsiębiorstwa.

Służba zaopatrzenia Centralnego Zarządu ma ułatwioną procedurę grupowego sumowania materiałów, kontroli wskaźników zużycia i wyprowadzania średnich wskaźników, syntetycznie charakteryzujących stan gospodarki materiałowej. To samo dotyczy gospodarki częściami zamiennymi, których zaopatrzenie i zużycie kontroluje się w oparciu o normatywy czasu ich pracy.

Na uwagę zasługuje szczupła w porównaniu z naszymi stosunkami ilość normatywnych aktów Ministerstwa i Centralnego Zarządu. Akty te są ograniczone do regulowania spraw natury zasadniczej. Szereg tych aktów otrzymywało moc prawną na przestrzeni 6 — 8 lat, co świadczy o wnikliwości i gruntowności z jaką zostały opracowane. Akty normatywne posiadają z zasady trwałą formę graficzną i postać zbroszowaną.

Dyrektywy Centralnego Zarządu, przekazywane przedsiębiorstwom w sposób zwięzły i konkretny, nie dopuszczają dowolnej swobody i luk w interpretacji. Większość korespondencji rozsyłana jest w porze nocnej przez dyspozytora Gławkoksu na szyfrowanych blankietach telegraficznych obrotu wewnętrznego mających wszelkie cechy urzędowego telegramu, z pominięciem uciążliwej drogi kancelaryjnej i pisania na maszynie; tą samą drogą przedsiębiorstwa przekazują do Centralnego Zarządu większość swych spraw bieżących wymagających załatwienia.

Zasadą dokładnego opanowania zakładów jest przydzielanie pracownikom Centralnego Zarządu jako kuratorom opieki nad poszczególnymi przedsiębiorstwami. Kurator obowiązany jest odwiedzać przedsiębiorstwo, którym się opiekuje, przynajmniej raz na kwartał, z tym, iż jednorazowy wyjazd połączony z określoną inspekcją względnie ekspertyzą nie bywa z zasady krótszy niż kilka dni. Projekty rocznych planów techniczno-przemysłowo-finansowych są opracowywane kolektywnie przez wszystkie służby Centralnego Zarządu. Tak samo zasada kolegialności jest utrzymywana przy ocenach projektów rozbudowy przedsiębiorstw, ocenie pracy przedsiębiorstwa za okresy roczne i miesięczne, tudzież przy rozdziale surowca. Charakterystyczny dla zaniku istniejącej u nas często linii podziału między „inwestycjami” i „ruchem” jest fakt rozpatrywania i zatwierdzania dokumentacji techniczno-kosztorysowej pod przewodnictwem naczelnika Centralnego Zarządu lub jego pierwszego zastępcy (gł. inżyniera). Szef Działu Inwestycji jest referentem sprawy. Szefowie pozostałych służb są obowiązani w trybie normalnych zajęć do rozpatrywania projektów i składania swych wniosków.

Uderza brak wszelkiego rodzaju „komisji” i „ekspertyz”. Naczelnik Centralnego Zarządu deleguje w uzasadnionych przypadkach na określony czas specjalistów przedsiębiorstw do po-



mocy w opracowaniu tych lub innych zagadnień natury ogólnej. Jednakowoż nie ma zwyczaju, by wykonane tą drogą usługi (ekspertyzy) były honorowane w trybie jakichkolwiek umów względnie płatnych zajęć zleconych.

W oparciu o zbiorowe raporty dyspozytorskie naczelnik Centralnego Zarządu względnie jego zastępca przeprowadzają krótkie codzienne i cotygodniowe odprawy z szefami służb na temat sytuacji bieżącej i wykonania poleceń dyrekcji. W pierwszej dekadzie następnego miesiąca odbywają się narady całego aktywu Centralnego Zarządu, poświęcone analizie techno-ekonomicznych wskaźników pracy przedsiębiorstw i wykonania zarządzeń Ministerstwa.

### Struktura przedsiębiorstwa koksochemicznego

Przedsiębiorstwa koksochemiczne zostały podzielone zależnie od wielkości produkcji i pełni cyklu technologicznego na 3 kategorie.

W okresie do 1950 r. typowym przedsiębiorstwem I kategorii był 4-baterijny zakład o łącznej ilości pieców w granicach 244 — 276 z pełnym profilem technologicznym w zakresie wyodrębniania i przerobu węglipochodnych. Odpowiadało to zakładowi o przerobie ca 6.000 t/dobę suchego wsadu.

W bieżącej 5-lacie nastąpiła dalsza koncentracja produkcji koksochemicznej, a szereg istniejących koksowni względnie nowe projekty uległy rozszerzeniu do 6 — 8 baterii. Typowy centralny zakład wzbogacania węgla wykazuje przelotność 400 — 800 t/godz. węgla surowego.

W typowym zakładzie koksochemicznym istnieją poniższe wydziały produkcyjne (cechy):

węglowni,  
piecowni,  
chwyłania chemicznych produktów,  
przeróbki smoły,  
rektyfikacji benzolu,  
odsłarczalni,

Do tego dochodzi zmienna ilość oddziałów pomocniczo usługowych, zależnie od potrzeb i warunków lokalnych jak:

warsztat remontowo — mechaniczny,  
„ remontowo — budowlany,  
„ elektryczny,

kotłownia,  
laboratorium z biblioteką techniczną,  
pracownia kontrolnych przyborów pomiarowych (KIP),  
wydział transportowy,  
wydział sieci i podstacji.

Wydziały produkcyjne i pomocniczo-usługowe są przeniesione na rozrachunek międzyoddziałowy. Pracują wg wyznaczonych limitów finansowych na zaplanowaną produkcję względnie usługi.

Kalkulację planową dla wydziałów dostarcza oddział planowo-finansowy przedsiębiorstwa. Kalkulację efektywną prowadzą wydziały każdy dla siebie, zatrudniając w tym celu po 1 ekonomistę.

W wydziałach pracujących na 3 zmiany o ruchu ciągłym zasadą jest praca z tzw. podzmiannami (tzn. rezerwową ilością robotników), by zasada 48-godzinnego dnia pracy nie była naruszona.

Zasadą jest również podział personelu wydziałowego na produkcyjny i remontowy (ten ostatni zatrudniony wyłącznie na zmianie dziennej).

W odróżnieniu od szczupłej obsady zarządu podkreślić należy silną kadrę inżynierijsko-techniczną w obsadach wydziałów, średnio około 200 pracowników, w czym około połowy inżynierów. Stanowiska mistrzów należą z reguły do nomenklatury inżynierskiej. Na uwagę zasługuje silny aparat remontowy stanowiący 25 — 70% całej obsady przedsiębiorstwa. Około 30% potencjału remontowego w sprzęcie i ludziach jest rozdzielone pomiędzy wydziały w bezpośrednim podporządkowaniu kierowników wydziałów. Personel remontowy wydziałów wykonuje rewizje i remonty bieżące. Mechanik wydziałowy jest hierarchicznie zastępcą kierownika wydziału dla spraw wyposażenia i w swej komórce posiada z reguły technika dla spraw części zamiennych.

Pozostały potencjał remontowy stanowi trzon skupiony u Głównego Mechanika, względnie Energetyka zakładu, nastawiony na wykonawstwo remontów kapitalnych, części zamiennych i nieznormalizowanej aparatury. Wprowadzono system harmonogramów miesięcznych, wg których dokonywane są wszelkie przeglądy, rewizje i remonty urządzeń z pozostawieniem 15 — 20% czasu na prace niezaplanowane.

Kierownicy oddziałów produkcyjnych odpowiadają za nieprawidłową eksploatację i pielęgnację powierzonych im urządzeń oraz ponoszą pełną odpowiedzialność za terminowe wykonanie przez własny personel przeglądów i remontów profilaktyczno-zapobiegawczych w oparciu o harmonogram miesięczny uzgodniony z Głównym Mechanikiem i zatwierdzony przez głównego inżyniera.

Zazębianie czasu rozpoczynania i końca pracy zmian produkcyjnych i brygad remontowych (0,1 — 1,5 godz.) sprzyja właściwemu wykorzystaniu okresów między przekazywaniem zmian na profilaktykę urządzeń. Gdy idzie o profilaktykę pieców i maszyn piecowych, to w krew weszło przeprowadzanie jej w ciągu 1 godziny po wykonanym pełnym cyklu obrotu pieców na baterii, a więc w odstępach 14,5 — 15 godzinnych.

Utartym zwyczajem jest przeprowadzanie przez kierowników zmian z każdą zmianą przed przystąpieniem jej do pracy krótkich 15-minutowych odpraw, na których wydawane są dyspozycje i wygłaszane komunikaty z aktualnych wydarzeń. Analogiczne odprawy przeprowadzają mechanicy oddziałowi z brygadami remontowymi.

Odrębny rodzaj odpraw o charakterze sztabowym z ograniczoną ilością aktywu stanowią:

- odprawa dyspozytorska z kierownikami wydziałów i służb prowadzona codziennie w porze rannej przez głównego inżyniera przez komentator z pomieszczenia dyspozytora,
- odprawy kierowników wydziałów z kierownikami zmian i pozostałym personelem inżynierijsko-technicznym wydziału w trakcie przekazywania zmiany rannej przez popołudniową,
- odprawy cotygodniowe z kierownikami wydziałów i służb prowadzone przez dyrektora zakładu,
- narady comiesięczne aktywu technicznego poświęcone analizie techno-ekonomicznej działalności przedsiębiorstwa.

Należy podkreślić rzeczowość, zwięzłość i punktualność towarzyszące naradom.

Przejęcie oddziałów na wewnętrzny rozrachunek gospodarczy zostało ułatwione:

- Przez utrzymanie w pełnej sprawności licznej aparatury kontrolno-pomiarowej i kontroli ilości produkcji oraz zużycia energii elektrycznej, pary i wody oraz surowców.
- Przez opracowanie pomysłowych a jednocześnie prostych umownych kluczy podziału kosztów stanowiskowych pomiędzy poszczególne produkty sprzężone.

Surowe węglipochodne obciąża się stałym odsetkiem kosztów wsadu węglowego, zapewniając w ten sposób ścisłą porównywalność kalkulacji poszczególnych wyrobów na rozmaitych zakładach.

Układ arkuszy kalkulacyjnych, prowadzonych odrębnie przez każdy wydział, zezwala na uchwycenie w wartości i w procentach odchyleń na głównych 10 pozycjach powstawania kosztów wraz z analizą tych odchyleń, tj. z rozbićciem na:

- odchylenia w kosztach zależne od przedsiębiorstwa (wskutek zmian w normach zużycia, zmian w asortymencie produkcji i z tytułu przekroczeń wykonania planu produkcji),
- odchylenia w kosztach niezależnie od przedsiębiorstwa (wskutek zmian cen).

Nawet jeśli został wykonany plan produkcji i osiągnięte globalne zadanie w obniżce kosztu własnego — to i wówczas przekroczenie limitów finansowych na niektórych stanowiskach powstawania kosztów jest podstawą dla wnikliwego badania działalności ekonomicznej przedsiębiorstwa i dla zastosowania sankcji premiowych. Dotyczy to zwłaszcza przekroczenia limitów finansowych na robociznę i limitów zużycia energii elektrycznej.

Godny najwyższego podziwu jest pęd radzieckich towarzyszy do podnoszenia kwalifikacji zawodowych. W tym zakresie zmieniły się tylko formy szkolenia wewnątrz-zakładowego z systemu scentralizowanego w jednej komórce przedsiębior-



stwa (tzw. „uczebno kursowyje kombinaty”) na system szkolenia zdecentralizowanego prowadzonego równolegle na poszczególnych wydziałach.

Rozróżniamy tu:

- szkolenie indywidualne robotników nowoprzyjętych przez kwalifikowanych robotników na podstawie umów o szkoleniu,
- szkolenie brygadowe w przypadkach przygotowania kadry dla obsady nowouruchamianego oddziału — dokonywane zazwyczaj na terenie innego przedsiębiorstwa w oparciu o umowę między zakładami,
- szkolenie kursowe dla podniesienia kwalifikacji robotników określonych zawodów,
- szkolenie kursowe dla opanowania drugiego zawodu,
- szkolenie „przodowników” dla wdrażania nowej techniki i przodujących metod pracy, względnie w tych wszystkich przypadkach gdy idzie o opanowanie nowych przepisów technicznej eksploatacji i rozwiązywanie zadań nałożonych przez Partię i Rząd (np. kursy flotatorów i płuczkarzy w związku z akcją oszczędnej gospodarki węglem, kursy transportowców w związku z przyspieszeniem obiegu wagonów i zwiększeniem ich ładowności, kursy dla obsługi maszyn piecowych, destylatorów i motorzystów w związku z wprowadzaniem metody Kowalowa).

Jeszcze inną formą szkolenia jest systematyczne sprawdzanie przez dozór techniczny czy podległy personel opanował znajomość przepisów technicznej eksploatacji oraz przepisy bhp.

W związku z szeroką akcją szkolenia znacznych ilości kwalifikowanych rzemieślników w znajomości pokrewnych zawodów zakłady koksochemiczne nie odczuwają braku pełnokwalifikowanych obsad na „podmiany” i są w stanie systematycznie zmniejszać rozmiary brygad remontowych. Doświadczenie potwierdziło np., iż częstotliwość napraw i wymiany części zamiennych znacznie zmalały na agregatach, przy których maszynista wzgl. destylator nabył kwalifikacje ślusarza maszynowego.

Przedsiębiorstwa otrzymują dokumentację techniczną, którą cechuje pełna kompleksowość technicznego opracowania i duża precyzja kosztorysu nawet na szczeblu tzw. „założeń generalnych”. Uzgadnianie kosztorysu z wykonawcą i inwestorem należy do zadań Biura Projektowego (Głównego Inżyniera Projektu).

Działalność Giprokoks charakteryzuje „przemysłowy” system produkcji technicznej dokumentacji i kosztorysów w oparciu o normatywy projektowe i typowe ściśle skosztorysowane węzły aparaturowe, wkomponowywane zależnie od charakterystyki planu generalnego.

Do Biura Projektów należy również wybór i uzasadnienie terenu pod budowę nowych zakładów i określenie kalkulowanych kosztów produkcji nowoprojektowanego wzgl. rekonstruowanego przedsiębiorstwa.

Instytut Projektowy Giprokoks jest jednostką na budżecie — stąd inwestorzy nie są obciążani kosztami wykonawstwa technicznej dokumentacji.

Charakterystyczne jest, iż tylko personel manipulacyjny (kreślarze, maszynistki) Biura Projektowego jest opłacany akordowo (zależnie od wykonania normy). Projektanci samodzielni, kosztorysanci itp. personel koncepcyjny są natomiast premii w zależności od ekonomicznej strony wydanych i zatwierdzonych przez inwestora projektów, a ściśle biorąc od stopnia obniżki kosztów budowy przewidzianych przez generalny kosztorys w stosunku do kosztów budowy innych porównywalnych obiektów lub oddziałów zrealizowanych w 5-latce.

Do realizacji programu prac badawczych powołane są 2 branżowe instytuty koksochemiczne. Należy podkreślić silną więź Instytutów z przemysłem w rozwiązywaniu zadań wysuwanych przez Główny i przedstawicieli przedsiębiorstw reprezentowanych w Radzie Naukowo-Technicznej Instytutu.

Typową dla instytutów tematyką jest:

- a) ulepszanie istniejących procesów technologicznych i aparatury (poprawa jakości i równomierności produkcji, wzrost przełotności urządzeń i wydajności pracy, wdrażanie nowych węgli i rozszerzanie bazy surowcowej, poprawa warunków bhp, automatyzacja i mechanizacja),
- b) wykrywanie niedociągnięć technologicznych na zakładach i przewidywanie praktycznych środków dla ich usunięcia połączone z ekonomicznym uzasadnieniem proponowanych rozwiązań,

c) uaktualnianie ramowych instrukcji technologicznych oraz danych wyjściowych dla projektowania istniejących wzgl. nowych procesów (np. racjonalne sposoby uśredniania węgli na składowiskach i w zbiornikach, wymywanie pod ciśnieniem składników gazu surowego, kontaktowa metoda odzyskiwania siarki z gazu w postaci  $H_2SO_4$ , ciągłe metody rafinacji frakcji benzolowych),

d) opracowywanie nowych schematów i metod kontroli technicznej łącznie z opracowywaniem i uaktualnianiem projektów norm oraz technicznych warunków dostawy na surowce i produkty koksochemiczne,

e) uogólnianie i rozpracowywanie zgłaszanych usprawnień racjonalizatorskich.

Stosunkowo niewiele czasu i środków zabiera realizacja prac w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej na modelach, koszty których obciążają Instytut. Akceptacja tematycznego planu prac badawczych jest rozbudowaną akceptacją tzw. „technicznych warunków” dla każdego tematu, w którym kierownik tematu (pracowni) obowiązany jest do sprecyzowania i dotrzymania:

- etapów pracy badawczej,
- obowiązków zamawiającego (tj. przedsiębiorstwa imiennie zainteresowanego materialnie w rozwiązaniu dalszego tematu),
- terminów i zakresu sprawozdań,
- przewidzianego efektu wdrożenia wyników w konkretnym przedsiębiorstwie.

Tak skonstruowany plan tematyczny instytutu nosi wszelkie cechy planu produkcji (usług), z którego trzeba się wyliczyć, chociaż „technika” poszukiwania nowych produkcji wykazuje niewątpliwie różnice w stosunku do techniki seryjnej opanowanej produkcji przedsiębiorstwa przemysłowego. Zatwierdzenie tematycznego planu nakłada automatycznie na Giprokoks obowiązek projektowania i kosztorysowania aparatury półtechnicznej względnie przemysłowej w oparciu o dane wyjściowe Instytutu, zaś na określone przedsiębiorstwa obowiązek finansowania nakładów na budowę i montaż urządzeń. Na instytucie ciąży wówczas obowiązek rozruchu i kierowania pracami badawczymi aż do całkowitego opanowania nowego procesu, aparatu wzgl. surowca łącznie z przedstawieniem otrzymanych wyników w formie syntetycznego sprawozdania.

Technika eksperymentowania w skali przemysłowej jest ułatwiona przez fakt istnienia Doświadczalnego Zakładu Koksochemicznego w Charkowie, przedsiębiorstwa na pełnym rozrachunku gospodarczym. Przedsiębiorstwo to obok swego normalnego planu produkcji towarowej posiada drugi plan: wykonawstwa prac o charakterze badawczo poznawczym (np. wypróbowanie prototypów systemu grzewczego i armatury piecowej in natura, opanowywanie nowych mieszanek wsadowych, prowadzenie i instruowanie w zakresie aparatury kontrolno regulacyjnej, produkcja przyborów do automatycznego pobierania i przygotowania prób analitycznych węgla, koksu itp. Wychodząc z założenia, że szybkie dojście do pomyślnych wyników może być tylko dziełem szerokiego kolektywu specjalistów reprezentujących różne dziedziny nauki i techniki, Instytut Badawczy w nielicznych tylko przypadkach realizuje sam wysuniętą koncepcję badawczą. W większości przypadków Instytut realizuje swe zamierzenia w ścisłej współpracy z Biurem Projektowym, Doświadczalnym Zakładem Koksochemicznym, innymi przedsiębiorstwami (np. hutami), gdy w grę wchodzi zachowanie się koksu w procesie wielkopiecowym i innymi instytutami (np. Donieckim Instytutem Przemysłu Węglowego, Instytutem Paliw Kopalnych, Akademii Nauk itd.).

Na zakończenie pragnę dodać, że w końcu 1952 r. ekipa koksochemików radzieckich wniosła w nasz przemysł niezmiernie bogaty arsenał środków natury techniczno-organizacyjnej, które umożliwiły wykrycie poważnych rezerw w zdolnościach produkcyjnych i w uzyskach koksu metalurgicznego oraz chemicznych produktów koksovania.

Związek Radziecki pomógł i nadal pomaga aktywnie w doskonaleniu polskiej kadry koksochemików drogą stażów przemysłowych i szkolenia studentów polskich w specjalnościach chemicznej technologii paliw.

Polscy koksochemicy świadomi zadań i perspektyw, jakie państwu naszemu przynosi chemiczna przeróbka węgla i jego pochodnych, życzą gorąco koksochemikom radzieckim nowych, wspaniałych sukcesów.



# Problem należytego wyzyskania surowców organicznych\*)

W. Świętosławski

661.7:66.012.2

Uwagi wstępne. W chwili obecnej Polska Rzeczpospolita Ludowa wydobywa corocznie zbyt małą ilość surowej ropy, aby otrzymywana z niej benzyna mogła wystarczyć do napędu silników samochodowych. Wzrost ludności jest tak znaczny, że zagadnienie całkowitego wyzyskania ziemi uprawnej do produkcji zboża, ziemniaków i buraków dla ludności i paszy dla bydła i nierogacizny skłania do tego, by jak najmniejsza część ziemi uprawnej była zużywana do innych celów. Wszystkie wysiłki powiększenia urodzaju roślin uprawnych są nie tylko racjonalne, ale konieczne. Są to więc dwa podstawowe fakty, które powinny być brane pod uwagę we wszystkich rozważaniach, mających na celu definitywne ustalenie linii wytycznych nie tylko dla rozwoju przemysłu chemicznego, ale także polityki ekonomicznej.

Gdyby nawet w nadchodzącym pięcioleciu powiodło się wykryć nowe złoża ropy lub gazu ziemnego, eksploatacja tych złóż nastąpić może najwcześniej pod koniec wspomnianego okresu. Stąd wynika, że import pokażnej ilości czy to ropy surowej, czy też gotowych paliw ciekłych jest konieczny. Pod tym więc kątem widzenia oceniane są możliwości rozwinięcia przemysłu chemicznego organicznego w takim kierunku, który by zapewniał państwu produkty do ich zużycia wewnętrznego, a jednocześnie umożliwiał eksport chemikaliów, leków i witamin celem pokrycia kosztów inwestycji i zakupu nadmiaru przetworów naftowych, niezbędnych do ich przerobu na etylen i butadien. Produkcja znacznej ilości obu wymienionych surowców staje się niezbędna do wytwarzania etanolu syntetycznego z etylenu i wody oraz kauczuku z butadienu i styrenu.

## Zawiedzione nadzieje opłacalnej produkcji benzyny samochodowej

Zarówno przed jak też w czasie i po wojnie sądzono, że dalsze ulepszenia otrzymywania syntetycznych paliw z węgla zarówno metodą Bergiusa jak też Fischera i Tropscha doprowadzą do tego, że koszt benzyny samochodowej i innych paliw zrówna się z kosztem otrzymywania tych produktów z surowej ropy. Wielu technologów i ekonomistów przepowiadało bardzo szybkie wyczerpanie się złóż naftowych, co pociągnie za sobą wzrost ceny na naftę i na paliwo z niej otrzymywane. Mimo że pogląd ten w zasadzie jest słuszny i kiedyś w przyszłości cena na naftę surową i jej przetwory niewątpliwie wzrośnie, w chwili obecnej rzecz się ma wręcz odwrotnie: różnica cen na surową naftę maleje kosztem wzrostu ceny węgla i spadku ceny ropy. Jest to tym dziwniejsze, że liczba samochodów, samolotów i motorów spalinowych wzrasta w tempie bardzo szybkim, co przemawiałoby raczej za zwiększeniem zapotrzebowania na paliwa ciekłe. Tak jest w istocie, jednakże w czasach ostatnich wykryto tak wielkie złoża naftowe, że podaż nadaje, a nawet przewyższa zapotrzebowanie. Nie podobna przewidzieć kiedy stan ten ulegnie zmianie, w każdym razie, mając przed sobą pięcioletni plan dalszego rozwoju uprzemysłowienia Polski oraz znaczny wzrost mechanizacji pracy w rolnictwie, mamy podstawy do tego, aby uważać, że w tym okresie czasu nie będzie radykalnej zmiany panujących stosunków ekonomicznych.

Okres powojenny w sposób zdecydowany związany był z uzyskaniem definitywnej odpowiedzi na to, czy obecnie już byłoby możliwe produkowanie w sposób rentowny paliwa ciekłego z benzyny samochodowej i samolotową na czele. Negatywna odpowiedź w tej sprawie była zdarzeniem nieoczekiwanym nawet dla tych, którzy się tym problemem bezpośrednio zajmowali. Tak więc okazało się, że na sto milionów ton produktu uwodornienia węgla otrzymuje się około 47 milionów ton benzyny a 53 miliony ton związków aromatycznych, przypominających pod względem swego składu wyższe frakcje smoły węglowej wysokotemperaturowej. W chwili obecnej ceny na wspomniane aromatyki są wyższe od cen na

benzynę motorową. Nikt nie może jednak zaprzeczyć, że ceny te spadną natychmiast, gdy zabraknie zbiorników do przechowywania tak wielkich ilości składników smoły węglowej, gdyż zapotrzebowanie na te składniki byłoby wielokrotnie mniejsze aniżeli ilość ich otrzymywana za pomocą syntezy Bergiusa dla pokrycia zapotrzebowania na benzynę motorową. To samo dotyczy metody Fischera i Tropscha. Stosowanie różnych kontaktów doprowadza do otrzymywania od 40% do 50% paliwa motorowego, pozostałość składa się z gazów, gazu parafinowego i parafiny. W odniesieniu do tych produktów powtarza się to samo zjawisko, o którym wspominaliśmy omawiając metodę Bergiusa. A więc na gaz parafinowy i parafinę ceny są wyższe od cen benzyny, ale stosunek ten musiałby ulec zmianie, gdyby ten lub ów kraj nie mający własnych złóż naftowych zechciał produkować całkowitą ilość benzyny motorowej metodą Fischera i Tropscha. Wytwarzano by wówczas tak olbrzymie ilości produktów ubocznych, że musiano by znaleźć dla nich zastosowanie masowe, co byłoby możliwe jedynie w przypadku gwałtownego obniżenia się cen na te produkty. Wobec tego produkcja benzyny metodą Fischera i Tropscha byłaby zbyt kosztowna.

Przed chemikami i technologami stoi zatem otwarte pole do szukania racjonalnego wyjścia z tej sytuacji. Np. gdyby chodziło o Polskę, to należało by znaleźć zastosowanie dla olbrzymiej ilości związków aromatycznych lub parafiny i gazu parafinowego. Ceny produktów stąd otrzymywanych musiałby być bardzo niskie i produkty niezbędne dla wielu odbiorców, w przeciwnym przypadku potworzyłyby się olbrzymie zapasy towaru nie znajdującego zbytu. Jednakże tanieść owych produktów doprowadzałaby automatycznie do nierentowności syntezy paliw zarówno za pomocą metody Bergiusa jak też Fischera i Tropscha.

Nie znaczy to wszakże, aby obie metody nie miały znaleźć zastosowania do syntezy zarówno węglowodorów nasyconych, nienasyconych i aromatyków. Jednakże do chwili znalezienia szerokiego i masowego zastosowania części otrzymywanych produktów nie przeznaczonych na paliwo motorowe, produkcja wytwórni powinna być obliczona na taką skalę, aby pokryć zapotrzebowanie nie na paliwo, ale na wszystkie produkty uboczne syntezy. Tak więc można i należy w oparciu o wyżej przytoczone założenia rozwijać badania i budować fabryki oparte zarówno na metodzie Fischera i Tropscha jak też Bergiusa.

Typowym przykładem takiego traktowania procesu uwodornienia węgla za pomocą zmodyfikowanej metody Bergiusa służy proces opracowany przez Carbide and Carbon Cooperation. Proces ten polega na zużyciu tylko pięciu procent wodoru i na otrzymywaniu mieszaniny poreakcyjnej, przypominającej swoim składem smołę węglową wysokotemperaturową. Stosowanie takiego częściowego uwodornienia węgla doprowadza do otrzymywania zaledwie 10% paliwa motorowego i około 90% aromatyków jedno- dwu- i wielopięścieniowych. Jest to więc pierwszy przykład procesu, w którym produkować można olbrzymie ilości smoły węglowej z zupełnym pominięciem koksovania węgla. Rozwój powyższej metody może poważnie zagrażać rozwojowi tego działu koksochemii, który przerabia smołę węglową otrzymywaną jako produkt uboczny koksovania węgla.

Koszt uwodorniania. Jedną z głównych przyczyn wysokich kosztów produkcji paliwa motorowego jest wysoka cena wodoru. Według źródeł amerykańskich cena jednego kilograma wodoru waha się w bardzo szerokich granicach, mianowicie od 7 do 14 centów. Ponieważ cena ropy surowej i benzyny motorowej jest często niższa niż dolna granica ceny wodoru, wynika stąd deficytowość produkcji syntetycznego paliwa. O ile autorowi jest wiadomo przyjmując się w kalkulacjach, że wódór stanowi 60% kosztów uwodornienia danej ilości związku organicznego.

Cena wodoru obniża się w przypadku, gdy w danej wytwórni chemicznej prowadzi się dwie równoległe operacje, jedna polegająca na dehydrogenizacji, drugą na uwodornieniu. W poszczególnych przypadkach takiego odwodorniania otrzymuje się wódór dostatecznie czysty, co obniża koszt pro-

\*) Treść niniejszego artykułu jest bezpośrednio związana z dyskusją, jaka się odbyła na posiedzeniu zwołanym przez Sekretariat Naukowy Wydziału III PAN. Ponieważ w czasie dyskusji tematy poruszane w artykule naświetlane były z różnego punktu widzenia, byłoby rzeczą pożądaną, aby na łamach „Przemysłu Chemicznego” dyskusja ta rozwijała się nadal.



cesu. Ponieważ ilości surowca stosowanego do usuwania zęń wodoru są ograniczone, nie może być na razie mowy o tym, aby wspomniany kombinowany proces odwodorniania jednego surowca i uwodornianie drugiego mógł stać się podstawą do masowej produkcji syntetycznego paliwa.

Wzrost zapotrzebowania na etylen i butadien. W okresie drugiej wojny światowej, a nawet jakiś czas po zakończeniu działań wojennych, otrzymywano zarówno etylen jak i butadien z etanolu. Wpływało to z konieczności uruchomienia wielkich wytwórni kauczuku syntetycznego z jednej strony oraz produkcji wysokooktanowej benzyny z drugiej. W chwili obecnej produkowanie etylenu i butadienu z etanolu jest już przestarzałe. Poznano bowiem tanie metody otrzymywania etanolu przez łączenie etylenu z wodą. Dzięki opanowaniu tej reakcji etylen stał się cennym surowcem do produkcji etanolu, a nie odwrotnie. Ma to olbrzymie znaczenie dla Polski, gdyż nowa metoda otrzymywania etanolu umożliwia zaoszczędzenie dość znacznej powierzchni uprawnej roli używanej do uprawy ziemniaków do przeróbki drogą fermentacyjną na etanol. Powstaje jednak zagadnienie wyboru surowców potrzebnych do otrzymywania etylenu.

Staje więc przed chemikami i technologami poważne zagadnienie znalezienia w naszych warunkach najtańszego źródła otrzymywania etylenu. Plan powinien przewidywać konieczność produkowania w najbliższej przyszłości takich ilości etylenu, które po upływie kilku lat pokryją całkowite jego zapotrzebowanie przy przerobie na etanol i styren — niezbędny surowiec do produkcji sztucznego kauczuku.

Nic zatem nie stoi na przeszkodzie, aby rozpocząć badania laboratoryjne i półtechniczne w oparciu o surowce własne, a więc o gaz ziemny i odpowiednie produkty krakowania ropy.

Znaczenie gospodarcze należytego wyzyskania smoły węglowej. Całkowite wyzyskanie licznych związków zawartych w smole węglowej wysoko i w mniejszym stopniu niskotemperaturowej powinno być przez dłuższy czas jednym z naczelných zadań zarówno chemików jak też technologów. Zajmujemy pod względem ilości otrzymywanej smoły węglowej czwarte miejsce w Europie a piąte na świecie. W okresie międzywojennym poza nielicznymi wybitnymi dyrektorami gazowni miejskich i jednego zakładu koksochemicznego nie mieliśmy uczonych, którzy by poświęcili całkowicie swój czas badaniom nad smołą węglową. To też w tym okresie ogłoszono zaledwie kilkanaście tematycznie niejednorodnych prac. Nie było też obiektywnych danych ku temu, aby się podjąć rozwiązania jakiegokolwiek poważniejszego problemu. Po części można to tłumaczyć również ówczesnym dość ograniczonym zapotrzebowaniem na związki zawarte w smole wysokotemperaturowej. Zagadnienie wyzyskania fenoli do produkcji mas plastycznych nabierało dopiero znaczenia większego problemu technologicznego w okresie nieco późniejszym, masowy zaś przerób naftalenu na bezwodnik kwasu ftalowego rozpoczął się właściwie w czasie drugiej wojny światowej. O wyzyskaniu zasad pirydynowych i chinolinowych do wytwarzania leków i witamin nie było jeszcze mowy do r. 1940. To też benzen i toluen były wówczas niemal jedynymi produktami wyzyskiwanymi całkowicie przez przemysł chemiczny.

Od tego czasu stan rzeczy uległ radykalnej zmianie. Nie ma potrzeby o tym pisać w „Przemyśle Chemicznym”, gdyż liczne artykuły grupy badaczy, pracujących na terenie Zakładu Chemii Fizycznej Uniwersytetu Warszawskiego poinformowały chemików polskich o tym, że przez wprowadzenie wieloskładnikowego czynnika azeotropującego, którym jest olej odciekowy, oraz dzięki innym zmianom reżimu przerobu smoły węglowej w Polsce osiągnięto najwyższy uzysk naftalenu w skali światowej. Ilość jego będzie stopniowo wzrastać począwszy od kilkunastu tysięcy do czterdziestu tysięcy ton w r. 1960.

Nie gorzej się rzecz przedstawia, jeżeli chodzi o wydobywanie i przerob zasad pirydynowych i chinolinowych. W „Prze-

myśle Chemicznym” kilkakrotnie wyjaśniane było, jakie znaczenie miało opracowanie przez Bylickiego i Lisickiego metody rozdzielania mieszaniny izomerycznych kwasów nikotynowych. Praktyka fabryczna potwierdziła całkowicie możliwość nie oddzielania od siebie zasad pirydynowych, lub wydzielenia pewnych frakcji zawierających mieszaniny pikolin czy też lutydyn i kolidyn, z tym że po utlenieniu i częściowej dekarboksylacji otrzymuje się mieszaniny kwasów nikotynowych, które się oddziela od siebie ilościowo. To samo dotyczy frakcji chinolinowej. W miarę więc tego jak się rozwijać będzie produkcja wspomnianych kwasów i dalszy ich przerób na leki i witaminy, z łatwością pokryjemy zapotrzebowanie wewnętrzne i uzyskamy również pokąźną ilość na eksport wspomnianych produktów. Ponieważ przez tę samą grupę badaczy polskich opracowane zostały metody rozdzielania i oczyszczania karbazolu i antracenu, wydzielanie 2-metylnaftalenu, acenaftenu i innych składników smoły węglowej, przed przemysłem polskim otwarta jest droga do ich eksportu, czy to w stanie technicznie czystym, czy też po uprzednim uszlachetnieniu.

Eksport cennych chemikaliów oraz leków i antybiotyków. W grudniowym zeszycie „Nowych Drog” ukazał się artykuł Ministra Przemysłu Chemicznego inż. B. Rumińskiego, w którym wymienione są inne chemikalia i leki eksportowane obecnie przez PRL. Wobec tego odsyłam czytelników do tego artykułu. Zwrócę natomiast uwagę, że należało by rozpocząć na większą skalę podstawowe badania naukowe, mające na celu poza zwiększeniem eksportu penicyliny przystąpienie do produkcji innych antybiotyków. Nie można nie doceniać korzyści, które stąd można osiągnąć.

Niedawno ogłoszony został artykuł o znaczeniu penicyliny, aureomycyny i teramycyny nie tylko jako środków leczniczych, ale odżywczych stosowanych w wielkich ilościach do hodowli kur, indyków i nierogacizny. Na podstawie badań wykazano, że przez dodanie do karmy odpowiednich antybiotyków zmniejsza się o kilkanaście procent śmiertelność drobiu, zwłaszcza indyków, a poza tym osiąga się oszczędność od dziesięciu do piętnastu procent karmy potrzebnej do osiągnięcia tej samej wagi zwierzęcia domowego bez dodatku antybiotyków.

Różnorodność asortymentów towarów przeznaczonych na eksport jest zawsze pożądana, tym bardziej gdy obok towarów ważących tysiące ton eksportuje się również towary lekkie nadające się nawet do eksportu drogą lotniczą.

Uwagi końcowe. Nowe dziesięciolecie rozwoju życia przemysłowego Polski zaczynamy w warunkach korzystnych rokujących nadzieję, że trzy gałęzie przemysłu (chemiczny, koksoowniczy i biochemiczny) rozwijać się będą w szybkim tempie powiększając swą wytwórczość w tym stopniu, że dadzą gospodarce narodowej nowe poważne źródła międzynarodowej wymiany towarowej.

Nie ludzimy się jednak, że będzie to droga łatwa. Będzie musieli przede wszystkim przełamać zakorzenione zwyczaje produkowania dóbr bez należytego nastawienia na osiągnięcie najdalej posuniętej precyzji wykonywania każdej operacji laboratoryjnej i technicznej. Powinniśmy przede wszystkim zwalczać brak uspołecznienia i nierzetelnego stosunku do wypełniania naszych obowiązków. Poza tym konieczne jest, aby nowa kadra naukowa zabrała się do tego z entuzjazmem. Bez zapału do pracy i zrozumienia jej ważności nie można w czasach obecnych zbudować czegoś nowego i rzeczywiście wartościowego. Szkoły podstawowe, średnie i wyższe mają przed sobą wdzieczne lecz zarazem trudne zadanie zaszczepienia młodzieży głębokiego przekonania, że naród nie mający dobrych rzetelnych pracowników na każdym szczeblu pracy społecznej i wytwórczej upadnie, zwłaszcza gdy otoczony jest przez kraje, w których nauka i technika rozwija się z zawrotną prędkością w oparciu o twórczość najzdolniejszych jednostek i rzetelną wytrwałą pracę całego narodu.

Otrzymało 17.III.55



# Niektóre zagadnienia przemysłu przeróbki koksochemicznej

M. Wnęk

ZK Hajduki

668.731.3/4

Rozwój przemysłu koksowniczego w Europie sięga już ponad stu lat, górnośląskiego bez mała 75 lat.

Uboczne produkty odgazowania węgla kamiennego, benzol i smoła, a szczególnie ta ostatnia, traktowane były długo jako uciążliwe produkty odpadkowe. Jeszcze w latach dwudziestych w Związku Radzieckim, a dziś jeszcze w Stanach Zjednoczonych i Anglii, spotyka się urządzenia do produkcji koksu z całkowitym pominięciem produktów ubocznych. Zastosowanie składników smoły i benzolu w przemyśle chemicznym było dzwignią rozwoju przemysłu przeróbki. W okresie przed pierwszą wojną światową sprzedaż surowców dla przemysłu chemicznego, w tym przypadku niemal wyłącznie dla przemysłu barwników, była głównym motorem rozwoju przemysłu destylacyjnego smoły i benzolu. Dopiero później nauczono się celowo wykorzystywać masowe produkty destylacji (pak, smoły dachowe i drogowe, olej impregnacyjny, benzol motorowy). Te masowe produkty nie wymagały precyzyjnej aparatury, otrzymywano je nadal w tych samych retortach i kotłach destylacyjnych, prymitywnie oddzielając jedne produkty od drugich, przy czym wydajności nie odgrywały żadnej roli, gdyż w produktach tych mieściły się właściwie wszystkie składniki surowca, który w ten sposób był w ówczesnym pojęciu wystarczająco wykorzystany.

Druga wojna światowa spowodowała zwiększone zapotrzebowanie stali, a tym samym koksu. Wzmocniło to znaczenie produkcji smoły i benzolu wysokotemperaturowego i znaleziono dla nich nowe, rentowne zastosowania. Ta koniunktura utrzymuje się nadal.

Budowa podstaw socjalizmu w naszej ojczyźnie i związany z nią rozwój przemysłowy sprawiły, że u nas również wzrosła bardzo poważnie produkcja koksu i węglowodorów wysokotemperaturowych.

Otworzyło to zupełnie nowe perspektywy przed polskim przemysłem przeróbki koksochemicznej, który, dotychczas szczególnie zaniedbany i zacofany, pozyskał opiekę i oparcie ze strony Państwa. Buduje się nowe fabryki, w szybkim tempie modernizuje stare, stawiając nowe oddziały i agregaty i przebudowując istniejące.

Wielki organiczny przemysł chemiczny potrzebuje jako surowców wielu składników smoły i benzolu, potrzebuje ich w postaci oczyszczonej od związków towarzyszących i zanieczyszczeń. Benzen, toluen, ksyleny, fenol, naftalen i inne składniki są poszukiwane, zapotrzebowanie na te produkty w niektórych krajach przerosło możliwości surowcowe, przystąpiono nawet do ich produkcji z innych źródeł, przede wszystkim z ropy naftowej. Nowa gałąź technologii chemicznej, petrochemia, obejmuje również węglowodory aromatyczne. Posiada ona tę przewagę nad przemysłem koksochemicznym, że sama dobiera sobie surowce i metody wytwarzania i produkuje to, na co jest największe zapotrzebowanie. W walce konkurencyjnej przemysł koksochemiczny wychodzi dotąd obronną ręką z dwu przyczyn; po pierwsze dlatego, że zapotrzebowanie na niektóre surowce dla przemysłu chemicznego jest tak wielkie że nawet wspólne wysiłki petro- i koksochemii nie zawsze mogą im sprostać; po drugie, ponieważ koszty własne przemysłu koksochemicznego są znacznie niższe.

Jednak nie wszystkie składniki smoły i benzolu są surowcami dla przemysłu chemicznego i pokrewnych. Odnosnie benzolu można przyjąć, że 85—90% surowego benzolu może znaleźć zastosowanie w chemii, dla smoły jednakże liczba ta przy obecnym stanie techniki wynosi zaledwie 10—12%. W przeliczeniu na całą masę smoły i benzolu stanowi to 30—32%. W Polsce w roku 1938 tylko 9,5% benzolu i 5,4% składników smoły wydobywano w postaci surowców dla przemysłu chemicznego i pokrewnych. Miarą rozwoju polskiej gospodarki narodowej jest fakt, że wskaźniki te wzrosły w roku 1954 dla benzolu do 32,6%, czyli ponad trzykrotnie, a dla smoły do 8,3%, czyli o 53%; dla całej masy smoły i benzolu z 6,1 do 15,0%, czyli o 246%. Wyraźniej zaznacza się ten postęp przy porównaniu liczb bezwzględnych. Produkcja surowców chemicznych benzolowych wzrosła siedmiokrotnie, a pochodzących ze smoły blisko dwukrotnie. Odpowiednie zestawienie wskaźników podano w tablicy 1.

Z liczb podanych w tablicy 1 należy wyciągnąć wnioski. Po pierwsze poważny wzrost tych wskaźników świadczy o niewątpliwie słusznej linii rozwoju. Jednakże wciąż jeszcze znaczna ilość typowych surowców nie jest wykorzystywana przez przemysł chemiczny, podczas gdy w krajach o dalej posuniętym rozwoju gospodarczym stały się one deficytowe od szeregu lat. Wreszcie 70% masy smoły i benzolu, a niemal 90% masy smołowej nie znajduje u nas dotychczas zastosowania w charakterze surowców chemicznych.

Z bilansu smoły należałoby wyliczyć pak. Nawet biorąc pod uwagę możliwości zastosowania niektórych jego składników (jak np. pirenu i chryzenu do wyrobu barwników), trzeba przyjąć, że 55—60% polskich smół wysokotemperaturowych to pak, na który dotychczas nie ma zapotrzebowania w przemyśle chemicznym. Przy wprowadzeniu korekty na zawartość paku w smołę, możliwości surowcowe wśród składników olejowych smoły wzrastają do około 30%, a wykorzystanie do 25%. Innymi słowy 75% olejowych składników smoły nie wykorzystuje się dotychczas w przemyśle chemicznym.

Dokładne rozpoznanie dość skomplikowanego surowca, jakim jest smoła węglowa, wymaga analiz na skalę fabryczną, np. 200 t smoły surowej. Wynika to stąd, że oznaczenie wielu składników zawartych w małych ilościach wymaga złożonych zabiegów, które dają tym rzetelniejsze wyniki, im większa jest ilość przerabianych międzyproduktów i im bardziej precyzyjne są użyte urządzenia. W Polsce wykonano taką analizę dla 24 t smoły.

W tablicy 2 podano liczby dotyczące głównych składników smoły i benzolu.

Miarą sprawności stosowanych dotychczas metod przerobu smoły i wydobywania jej najważniejszych składników mogą być liczby podane przez Langa<sup>5)</sup> (tablica 3). Średni współczynnik wydobywania tych składników wynosił w Niemczech według Langa 0,54 (100% wydobywania — 1,0), w tym dla fenolu 1,0; krezolów 0,76; pirydyny 0,72; naftalenu 0,57; antracenu 0,64; tlenku dwufenylu 0,3; fluorenu 0,35; fenantrenu 0,5; wreszcie karbazolu 0,49. Przy obecnym naszym stanie techniki 10—12% składników smoły może znaleźć zastosowanie w chemii. Lang przyjmuje, że wszystkie wyżej wymienione związki mogą znaleźć zastosowanie w chemii i podaje ich zawartość w smołę jako 17,3%, ocenia jednakże możliwość wydobywania ich ze smoły sumarycznie na 9,4%, a więc podaje liczbę tego samego rzędu, co przyjęta szacunkowo dla warunków polskich. Liczby podane przez Langa przewyższają wskaźniki wydajności uzyskiwane w Polsce w stosunku do składu polskich smół koksowniczych, co wynika z niedostatecznego zapotrzebowania tych produktów przez polski przemysł chemiczny, a w pewnej mierze uzależnione jest od ukończenia planowych i będących już w toku inwestycji aparaturowych. Wyjątek stanowi naftalen, pod względem wydajności którego znacznie przekraczamy wskaźnik Langa.

Jak wiadomo, wysokie wydajności naftalenu uzyskał polski przemysł koksochemiczny w wyniku współpracy z Instytutem Chemii Ogólnej<sup>6)</sup>. Przy wydajnościach naftalenu około 3,5% w Niemczech (ostatnio 1954 — 4,5%), 4,0% w Stanach Zjednoczonych i 2,5% w Anglii (smoły gazownicze stanowią w Anglii 60% całego wsadu) uzyskiwana w Polsce wydajność ponad 6,0 (a nawet do 8,0% na jednym z zakładów) jest pięknym osiągnięciem wynikłym ze współpracy przedstawicieli tak ścisłej nauki, jaką jest chemia fizyczna z ruchowcami prze-

Tablica 1. Wytwarzanie surowców dla przemysłu chemicznego

|        | Możliwości surowcowe w % | Wytworzono w % |      | Wzrost bezwzględny w % |
|--------|--------------------------|----------------|------|------------------------|
|        |                          | 1938           | 1954 |                        |
| smoła  | 10 — 12                  | 5,4            | 8,3  | 187,0                  |
| benzol | 85 — 90                  | 9,5            | 32,6 | 704,0                  |
| Razem  | 30 — 32                  | 6,1            | 15,0 | 332,0                  |



Tablica 2. Skład ilościowy rozmaitych smoł wysokotemperaturowych w procentach wagowych <sup>1, 2, 3, 4)</sup>

| Składniki                      | S m o ł a   |             |             |             |             |             |             |       |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|
|                                | polska      |             | radziecka   |             | niemiecka   |             | amerykańska |       |
| Składniki oleju lekkiego:      |             |             |             |             |             |             |             |       |
| benzen czysty                  | 0,05 — 0,10 |             |             |             | 0,05 — 0,15 |             | 0,1         |       |
| toluen                         | 0,05 — 0,08 |             |             |             | 0,05 — 0,21 |             | 0,2         |       |
| s-nafta I oczyszczona          | 0,15 — 0,19 |             |             |             | 0,1 — 0,5   |             | 1,1         |       |
| s-nafta II " }                 | 0,20 — 0,30 |             |             |             | 0,3 — 0,8   |             |             |       |
| benzol ciężki                  | 0,20 — 0,25 |             |             |             | 0,4 — 0,9   |             |             |       |
| żywica kumaronowa              | 0,20 — 0,25 |             |             |             | 0,4 — 0,2   |             | 0,6         |       |
| benzonitryl                    | 0,01        | 0,7 — 0,9   |             | 0,80        | 0,05        | 1,5 — 3,0   |             | 2,0   |
| Składniki kwaśne:              |             |             |             |             |             |             |             |       |
| fenol                          | 0,3 — 0,4   |             | 0,2 — 0,5   |             | 0,5 — 1,2   |             | 0,7         |       |
| krezoł                         | 0,3 — 0,5   |             | 0,6 — 1,2   |             | 1,3 — 2,5   |             | 1,1         |       |
| ksylenole                      | 0,05 — 0,1  | 0,7 — 1,0   | 0,4 — 0,8   | 1,2 — 2,5   | 0,2 — 0,1   | 2,0 — 3,7   | 0,2         | 2,0   |
| Zasady pirydynowe do 160°C     | 0,06 — 0,10 |             |             |             | 0,1 — 0,3   |             | 0,3         |       |
| Zasady pirydynowe wyżej wrzące | 0,04 — 0,10 | 0,1 — 0,2   |             | 0,5 — 1,5   | 0,4         | 0,7         | 1,7         | 2,0   |
| Naftalen                       |             | 0,6 — 10,4  |             | 5,0 — 10,0  |             | 5,0 — 7,0   |             | 10,9  |
| Składniki olejów:              |             |             |             |             |             |             |             |       |
| tionaften                      |             |             |             |             | 0,2         |             |             |       |
| 1-metylnaftalen                |             |             | 0,5 — 1,0   |             |             |             | 1,0         |       |
| 2-metylnaftalen                |             |             | 1,0 — 1,5   |             | 0,3         |             | 1,5         |       |
| indol                          |             |             | 0,1 — 0,2   |             | 0,1         |             | —           |       |
| dwufenyl                       |             |             | 0,2 — 0,4   |             | 0,15        |             | —           |       |
| dwumetylnaftalen               |             |             | 0,5 — 0,7   |             | 1,0 — 1,2   |             | 3,4         |       |
| acenaftan                      |             |             | 1,5 — 2,0   |             | 1,3 — 1,0   |             | 1,4         |       |
| tlenek dwufenylenu             |             |             | 0,5 — 1,0   |             | 0,6 — 0,2   |             | —           |       |
| fluoren                        |             |             | 1,0 — 2,0   |             | 1,5 — 1,0   |             | 1,6         |       |
| fenantren                      |             |             | 4,0 — 6,0   |             | 3,5 — 5,0   |             | 4,0         |       |
| antracen                       | 1,3 — 1,6   |             | 0,5 — 1,5   |             | 1,8 — 0,4   |             | 1,1         |       |
| karbazol                       |             |             | 1,0 — 2,0   |             | 1,0 — 0,5   |             | 0,7         |       |
| inne oleje                     | 25,0 — 19,0 | 26,0 — 20,0 | 10,0 — 15,0 | 26,0 — 32,0 | 20,0 — 26,0 | 30,0 — 40,0 | 11,4        | 26,1  |
| Pak i jego składniki:          |             |             |             |             |             |             |             |       |
| fluoranten                     |             |             | 1,5         |             | 2,2         |             | 0,6         |       |
| piren                          |             |             | 1,5         |             | 0,6         |             |             |       |
| chryzen                        |             |             | 2,0         |             | 1,5         |             |             |       |
| inne krystalizujące            |             |             | —           |             | 0,9         |             | —           |       |
| oleje pakowe                   |             |             | —           |             | 10,7        |             | 6,4         |       |
| żywice pakowe                  |             |             | —           |             | —           |             | 5,3         |       |
| wolny węgiel                   | 8,0         |             | 8,0         |             | 6,0         |             | 4,0         |       |
| pozostałe                      | 52,0 — 62,0 | 60,0 — 70,0 | 42,0 — 49,0 | 55,0 — 62,0 | 32,0 — 42,0 | 50,0 — 60,0 | 40,7        | 57,0  |
| Razem:                         |             | 100,0       |             | 100,0       |             | 100,0       |             | 100,0 |

mysłu koksochemicznego. Chciałbym na tym miejscu podkreślić osobisty wkład prof. W. Świętosławskiego, który był szermierzem tej sprawy i zapał swój przelewał na współpracowników <sup>7, 18)</sup>.

Podane wyżej wskaźniki dowodzą, że stosowane dotychczas metody nie wyczerpują całkowicie możliwości pełnego wydobycia najcenniejszych składników ze smoły surowej. Można przyjąć, że wobec stale wzrastającego zapotrzebowania metody te osiągnęły optimum swej wydajności i że dalszego jej powiększenia szukać trzeba w zastosowaniu nowych sposobów fabrykacji, jak:

1. dalszej mechanizacji procesów wytwarzania,
2. powszechnego stosowanie metod ciągłych,
3. zastosowania zdobyczy chemii fizycznej do technologii przerobu smoły i benzolu.

Badania prof. dr W. Świętosławskiego wykazały, że smoła jest złożonym układem zeo- i azeotropowym i że zastosowanie klasycznych metod rozdzielania często zawodzi. Chemia fizyczna rzuciła nowe światło na stosunki ilościowe i wzajemne oddziaływanie składników smoły i wykorzystując jej osiągnię-

cia można wydzielić ze smoły w stanie wysokiej czystości substancje, które dotychczas — mimo stosowania rozmaitych zabiegów — występowały stale w towarzystwie innych związków.

Asortyment produktów przemysłu przerobczego z kilku czy kilkunastu produktów czystych otrzymywanych w latach dwudziestych, a nawet trzydziestych bieżącego stulecia wzrósł do kilkudziesięciu związków otrzymywanych w stanie bardzo wysokiej czystości. A. W. Schmidt <sup>8)</sup> wymienia 70 związków otrzymywanych ze smoły wysokotemperaturowej, których zastosowanie lub dalszy przerób znajduje techniczne i gospodarcze uzasadnienie. Już w roku 1943 firma Koppers przedstawiła 200 związków wyprodukowanych tylko ze smoły z węgla kamiennego. W literaturze <sup>27)</sup> wymieniono również kilkadziesiąt pozycji rozmaitych składników smoły wysopotemperaturowej. Większość tych związków nie była dotychczas produkowana w ogóle lub też są to związki o bardzo wysokim stopniu oczyszczenia, którego dotychczas nie umiano osiągnąć. Sięgnięto również do wysokowrzących frakcji smoły węglowej, pozostawianych przy normalnym przerobie w paku.

Celem przeróbki koksochemicznej jest wydobywanie składników smoły i benzolu i oczyszczanie ich do technicznego



Tablica 3. Wydajności produktów ze smoły wysoko-temperaturowej (przeważnie wg K. F. Langa)<sup>4, 5)</sup>

|                   | w 100 tysiącach ton smoły |                     |
|-------------------|---------------------------|---------------------|
|                   | znajduje się<br>t         | można wydobyć<br>t  |
| fenol             | 530                       | 530                 |
| krezol            | 1.320                     | 1.000               |
| ksylenole         | 180                       | 130                 |
| zasady pirydynowe | 110                       | 80                  |
| naftalen          | 6.120<br>(7 — 9000)       | 3.500<br>(6 — 8000) |
| acenaften         | 1.340                     | 450                 |
| tlenek dwufenylu  | 450                       | 150                 |
| fluoren           | 1.540                     | 500                 |
| fenantren         | 3.570                     | 1.800               |
| antracen          | 1.240                     | 800                 |
| karbazol          | 920                       | 450                 |
| Ogółem            | 17.320 (17,3%)            | 9.390 (9,4%)        |
| fluoranten        | 2.200                     |                     |
| piren             | 600                       |                     |
| chryzen           | 1.500                     |                     |

stopnia czystości. Oczyszczanie to ma się odbywać zasadniczo na drodze prostych metod destylacji, krystalizacji i ekstrakcji, bez wprowadzenia nowych grup, bez zmian struktury chemicznej. Produkty o specjalnych wymaganiach powinien przygotować sobie przemysł dalszej przeróbki. Cechą przeróbki koksochemicznej jest duży tonaż produktów, z reguły rzędu tysięcy ton jednego asortymentu w skali rocznej, co daje temu przemysłowi charakter przemysłu ciężkiego. Oczywiście mogą tu być odchylenia, jednakże wyrób produktów specjalnych o metodach oczyszczania odbiegających od znormalizowanych, szczególnie gdy chodzi o stosunkowo małe ilości — poniżej kilkudziesięciu ton rocznie, powinien przyjąć na swe barki odbiorca, a więc w większości przypadków przemysł chemiczny.

Ze związków, które wydobywa się ze smoły (choć zawarte są w niej w stosunkowo małej ilości), należy wymienić fenol, krezoły, ksylenole, zasady pirydynowe. Również i te związki znajdujące bez trudności zbyt a niektóre, np. fenol i pirydyna, stały się deficytowe i są dodatkowo otrzymywane syntetycznie; np. synteza fenolu przewyższa wielokrotnie naturalne jego zasoby.

Badania smoły, poszukiwania nowych związków w niej zawartych utknęły w pewnej chwili niemal na martwym punkcie. Trudności leżały w stosowanej metodzie pracy. Pogląd Świętosławskiego<sup>9)</sup>, że smoła jest mieszaniną wieloskładnikowych zeotropów i azeotropów w skomplikowany sposób ze sobą powiązanych, wyjaśnił wiele faktów, których dotychczas nie rozumiano.

Tak np. wiadano od dawna, że naftalen występuje zarówno w benzolu surowym jak w smole dachowej, lecz nie wiadano, dlaczego tak się dzieje. Nie umiano ilościowo rozdzielić takich związków jak np. indolu o temperaturze wrzenia 254,3° i dwufenylenu o temperaturze wrzenia 254,9°<sup>10, 11)</sup>, których temperatury krzepnięcia są również zbliżone. Indol i dwufenyl tworzą eutektyk o minimum temperatur krzepnięcia —27,4° przy zawartości dwufenylenu 33,7%. Do rozdzielania zastosowano destylację z glikolem dwuetylenowym jako czynnikiem azeotropującym, przy czym różnica temperatur wrzenia wzrosła do 12,2°C. To samo dotyczy np. pseudokumenu i kumaronu (temperatury wrzenia 166,4 i 168,9°C). Najlepiej rozdziela je glikol 1,2-propylenowy — różnica temperatur wrzenia mieszanin azeotropowych 4,9°C. Glikol etylenowy zastosowano do rozdzielania naftalenu i tionaftenu, przy czym uzyskano efekt mimo tego, że powiększenie różnicy temperatur wrzenia tu nie następuje. Ten sam glikol stosuje się do rozdzielania p-ksylenu i etylobenzenu. Kwasy organiczne, jak octowy i propionowy<sup>12)</sup>, a także wodę stosuje się do rozdzielania zasad wchodzących w skład tak zwanej frakcji trzystopniowej (2,6-lutydyna — 144,0°, 3-pikolina — 144,3° i 4-pikolina — 145,3°C).

Również destylacja ekstrakcyjna i ekstrakcja selektywna znalazły zastosowanie w rozdzielaniu węglowodorów. Tak np.

glikol dwuetylenowy rozpuszcza około 130% wag. indolu, a tylko 1% dwufenylu<sup>13)</sup>. Z frakcji indolowej glikol ten wytrąca praktycznie czysty dwufenyl. Na ekstrakcji selektywnej oparto metody wzbogacania antracenu i karbazolu.

Od niedawna wykorzystuje się również układy krioskopowe. Rozpoznanie tych faktów powinno być decydujące dla dalszego rozwoju technologii przeróbki smoły i należy spodziewać się wielu ciekawych i nieoczekiwanych odkryć będących konsekwencją zastosowania do badania i przeróbki smoły nowych metod zaczerpniętych z arsenału chemii fizycznej.

Odrębną zasługą ośrodka kierowanego przez Świętosławskiego jest zastosowanie jako środków azeotropujących innych składników smoły<sup>9)</sup>, w przeciwieństwie do uczonych np. niemieckich i amerykańskich, którzy pracują z pochodnymi glikolu i związki te wprowadzają do cyklu przerobowego smoły.

Poza pakiem, który stanowi ponad 50 — 60% smoły 35 — 45% to oleje. W olejach zawarte są składniki najbardziej cenne: naftalen w ilości 8 — 10%, antracen 1 — 2%, fenole 1 — 1,5%, zasady pirydynowe 0,1 — 0,2% (w przeliczeniu na smołę). Jednym z głównych składników olejów jest niewykorzystany dotąd fenantren zawarty w smole w ilości 4 — 5%.

Olejów używa się do produkcji smół preparowanych drogowych, dachowych, specjalnych. Poważną część sprzedaje się bezpośrednio w postaci olejów handlowych, np. oleju płuczkowego, impregnowanego, opałowego, napędowego. Wszystkie oleje smołowe są mieszaninami wieloskładnikowymi węglowodorów, aromatów heterocyklicznych, zawierających tlen, azot lub siarkę, fenoli, zasad, innych związków siarki, azotu, ketonów i innych związków. Tworzący mieszaninę wieloskładnikową olej może być w określonych warunkach cieczą, jednakże rozdestylowując ten olej na wąskie frakcje otrzymuje się przeważnie produkty krzepnące w wysokich temperaturach. Badany przez Francka<sup>14)</sup> olej impregnacyjny miał skład podany w tablicy 4.

Wymienione w tablicy 4 związki stanowią w sumie 54% badanego oleju, reszta to składniki kwaśne, zasady i mnóstwo związków występujących w zupełnie małych ilościach. Z wymienionych połączeń 1-metylonaftalen ma temperaturę krzepnięcia poniżej —36°C, jego izomer +32,5° i tionaftalen 34°C. Wszystkie inne krzepną około 80 — 100°C lub jeszcze wyżej (rys. 1). Ciekły stan skupienia olejów smołowych spowodowany jest tworzeniem się wieloskładnikowych układów eutektycznych.

Ważny wpływ wywiera tu fakt, że mieszanina dwu składników, które występują w smole w największej ilości, naftalenu i fenantrenu, ma krzywą krzepnięcia o wyraźnym minimum. Temperatury krzepnięcia mieszanin tych dwu związków z innymi składnikami smoły leżą poniżej temperatur krzepnięcia obu czystych składników. Tego rodzaju układy są przyczyną płynności frakcji olejowych. Obecność w oleju wielu innych związków sprawia dalsze obniżenie temperatury krzepnięcia mieszaniny. Podobnie jak krystalizacja naftalenu i fenantrenu przebiega krystalizacja wielu układów dwuskładnikowych, np. naftalenu i dwufenylu, naftalenu i acenaftenu,

Tablica 4. Główne składniki oleju impregnacyjnego

| Składnik           | Temperatura<br>krzepnięcia w °C | Zawartość<br>w % wag. |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| naftalen           | 80,1                            | 20,0                  |
| fenantren          | 100,0                           | 11,0                  |
| fluoranten         | 110,0                           | 6,0                   |
| fluoren            | 115,0                           | 4,0                   |
| acenaften          | 95,3                            | 4,0                   |
| tlenek dwufenylenu | 86,0                            | 2,0                   |
| piren              | 150,0                           | 2,0                   |
| antracen           | 216,0                           | 1,0                   |
| karbazol           | 245,0                           | 1,0                   |
| chryzen            | 250,0                           | 1,0                   |
| dwufenyl           | 69,0                            | 1,0                   |
| indol              | 52,5                            |                       |
| tionaften          | 34,0                            | 0,7                   |
| 2-metylonaftalen   | 32,5                            | 0,6                   |
| 1-metylonaftalen   | — 36,0                          | 0,4                   |



dwufenyli i indolu, fenantrenu i acenaftenu. Poniżej temperatury eutektyku krystalizuje faza stała w postaci mieszaniny kryształów.

Inne układy nie wykazują minimum temperatury krzepnięcia. Ich krzywa krzepnięcia przebiega niemal jako prosta po-

wyniki uzyskuje się przez hydrowanie, przy czym można się ograniczyć do uwodorniania osadów wykrystalizowanych z wąskich frakcji olejowych.

Składnikami otrzymywanymi z olejów przez ekstrakcję są fenole i zasady pirydynowe. Wśród fenolów ogólnie znane są takie produkty, jak fenol krystaliczny, ortokrezol, trójkrezol i metakrezol. Również z ksilenoli otrzymuje się produkty handlowe.

Pozostałość po ksylenolach oddestylowuje się do paku uzyskując homologię wysokowrzące. Należy tu zwrócić uwagę na fenole, którym przypisuje się korozyjny wpływ na aparaturę. Okazało się mianowicie, że na kolumnach do ciągłej destylacji smoły korozja występuje w pasie, w którym skoncentrowane są związki wrzące w temperaturach 240 — 250°C.<sup>15,16)</sup> Spośród fenolów znajdujemy tam: 7-hydroksykumaron wrzący w temperaturze 240°C, 4-hydroksyinden — 245°C, durenol (1-hydroksy — 2, 3, 5, 6-czterometylobenzen) — 248°C, 5-hydroksyhydrinden — 251°C. Przy kondensacji, do której związki te są skłonne, wydzielają one wodór i ten wydzielający się wodór ma powodować korozję.

Innym niepożądanym składnikiem surowego fenolu jest tiofenol ( $C_6H_5SH$ ) wrzący w temperaturze 167°C.

Poczyniono również poważne postępy w zakresie technologii zasad pirydynowych. Przez rektyfikację odwodnionej surowej pirydyny otrzymuje się: pirydynę czystą o granicach wrzenia 114 — 116°C, frakcję 2-pikoliny (128 — 130°C), frakcję trzystopniową, w skład której wchodzi 3- i 4-pikoliny oraz 2, 6-lutydyna (granice wrzenia 142 — 145°C), frakcję lutydynową (150 — 170°C) w skład której wchodzi: 2, 4-lutydyna (w największej ilości), 2, 5-lutydyna i 2, 4, 6-kolidyna obok zasad niżej i wyżej wrzających.

Dokładniejszy rozdział na poszczególnie zasady pirydynowe na drodze destylacji jest w praktyce niemożliwy z powodu bardzo zbliżonych temperatur wrzenia. Instytut Chemii Ogólnej opracował metody rozdziału tych składników przez zastosowanie destylacji z udziałem kwasów organicznych jak: octowy<sup>19)</sup> mrówkowy, propionowy, a także z udziałem chlorowodoru, jako czynników azeotropowych<sup>12)</sup>.

Z pozostałości podestylacyjnych przez redestylację otrzymuje się tzw. zasady pirydynowe wysokowrzące (90% w granicach 160 — 190°C).

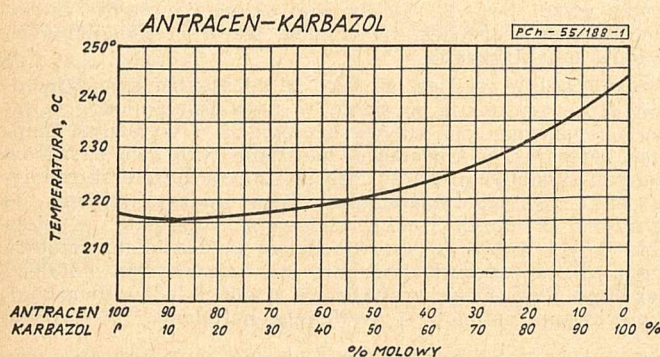
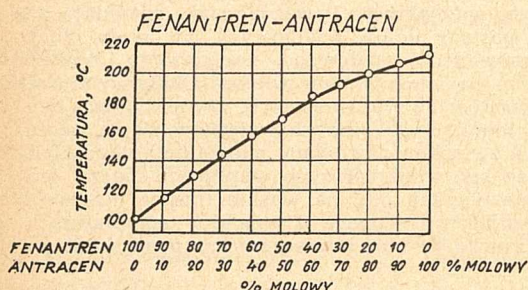
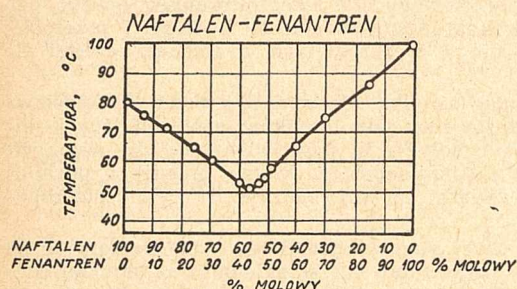
Z oleju płuczkowego wrzącego w granicach 230 — 270°C po uprzednim odkwaszeniu można wydzielić 7 — 8% zasad chinolinowych, w których 60% stanowią chinolina i izochinolina.

Zasady pirydynowe zawsze należały do najcenniejszych składników smoły węglowej, ceny ich kilkakrotnie przewyższały na rynkach światowych ceny czystych produktów benzolowych. Mniej więcej od roku 1949 datuje się dalszy wzrost cen płaconych za zasady pirydynowe. Pozostaje to w związku z odkryciem sposobów wydobycia z nich produktów skoncentrowanych i przerabiania ich na cenne lekarstwa i witaminy<sup>17)</sup>.

W Polsce produkcja zasad pirydynowych w roku 1956 wzrosła czterokrotnie w porównaniu z rokiem 1949.

Wkład nauki polskiej zarówno do rozdziału zasad pirydynowych na produkty indywidualne i skoncentrowane, jak również przy rozdzielaniu i oczyszczaniu podstawowego półproduktu otrzymywanego z zasad, a mianowicie izomerycznych kwasów nikotynowych, jest znaczny<sup>18,19)</sup>.

O znaczeniu i zapotrzebowaniu zasad pirydynowych świadczy fakt budowy w ostatnich latach fabryk, w których otrzymuje się na drodze syntezy pochodne pirydyny. Syntetyczne witaminy (jak witamina P, witamina PP), kwas nikotynowy i izonikotynowy, lekarstwa jak: koramina, kardiazol, niektóre sulfamidy, rimifon, narkotyki, sensybilizatory, oto naj-



Rys. 1. Wykres przebiegu temperatur krzepnięcia najważniejszych składników smoły

między temperaturami obu czystych składników. Według tego modelu przebiega krystalizacja układów: fenantren — antracen, fenantren — karbazol. Faza stała występuje w postaci kryształów mieszanym.

Pośrednią grupę stanowią układy, w których obniżenie temperatury krzepnięcia jest nieznaczne i dotyczy zwykle niewielkiego zakresu stężeń. Tak przebiega np. krzywa krzepnięcia mieszanin układu antracen — karbazol. Jest to powodem możliwości otrzymania antracenu wolnego od karbozolu na drodze krystalizacji.

Na rys. 1 przedstawiono wykresy przebiegu temperatur krzepnięcia najważniejszych składników olejów smołowych.

Możliwości przygotowania bardzo nisko krzepnących olejów są ograniczone, gdyż po tym zabiegu większość składników, nawet tworzących eutektyki, zastyga. Przez dodatek substancji opóźniających wypadanie kryształów można otrzymać oleje o znacznie mniejszej skłonności do wytrącania osadów. Zabieg ten jest jednakże tylko połowiczny, ponieważ efektem jest tylko opóźnienie ustalenia się równowagi fazowej. Najchętniej używa się substancji wywodzących się ze smoły, jak żywice kumaronowe, indolowe, paki itp. Trwałe



ciekawsze zastosowania zasad pirydynowych. Poza tym zasady pirydynowe pozostały jednym z ważniejszych rozpuszczalników niezbędnym przy bardzo wielu operacjach chemii organicznej. Dotychczas stosuje się jeszcze niektóre frakcje zasad do skażania spirytusu.

Przechodząc do omówienia poszczególnych składników benzolu i smoły wysokotemperaturowej jako surowców dla przemysłu chemicznego nie podobna pominąć dwóch węglowodórów o podstawowym znaczeniu, a mianowicie benzenu i naftalenu.

Wytwarzanie fenolu, styrenu, kumenu i innych półproduktów dla przemysłu wielkiej syntezy organicznej pozwoli na pełne wykorzystanie stojących w kraju do dyspozycji ilości benzenu. W każdym razie należy stwierdzić, że przemysł koksochemiczny jest gotów sprostać nawet wygórowanym zapotrzebowaniom przemysłu chemicznego, gdyż już obecnie bardzo poważne ilości benzenu eksportuje, a rozbudowa urządzeń produkcyjnych jest w pełnym toku.

To samo dotyczy naftalenu, który zajmuje pierwsze miejsce pod względem ilościowym wśród składników smoły. Poza dawnymi zastosowaniami naftalenu do wyrobu półproduktów organicznych i barwników, paliw ciekłych i rozpuszczalników oraz środków owadobójczych, znalazł on masowe zastosowanie do produkcji kwasu ftalowego, zużywającej w skali światowej 2/3 całej produkcji naftalenu, która — wyłącznie ze smoły koksochemicznej — sięga rzędu setek tysięcy ton. Dane te świadczą o szczególnym znaczeniu naftalenu.

Naftalen jest również produktem eksportowym i ewentualne zwiększone zapotrzebowanie przez przemysł krajowy może być bez trudności pokryte.

Obok naftalenu w oleju naftalenowym i płuczkowym występują jego homologi mono-, dwu i trójmetylonaftaleny. Z 26 możliwych teoretycznie metylonaftalenów wyodrębniono ze smoły 12, a mianowicie 2 monometylonaftaleny, 7 dwumetylonaftalenów i 3 trójmetylonaftaleny. Z nich jednakże jedynie 1- i 2-metylonaftalen zasługują na uwagę<sup>7, 18, 30)</sup>. Utlenianie 2-metylonaftalenu prowadzi do 2-metylonaftochinonu — 1,4 (witamina K — czynna), którego sól sodowa daje z bromkiem fitylu witaminę K — przeciwkrwotokową. Z chloro-1-metylonaftalenu otrzymuje się kwas 1-naftylooctowy, który znalazł zastosowanie do pobudzania kiełkowania i wzrostu nasion i roślin. Metylonaftaleny są świetnymi rozpuszczalnikami i znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki dezyntektorów krezolowych. 1-metylonaftalen służy do oznaczania liczby cetanowej i cetenowej w silnikach Diesla. Metylonaftaleny znalazły również zastosowanie jako nośniki ciepła.

Następna grupa ważnych składników smoły wysokotemperaturowej występuje w oleju antracenowym. Układy krioskopowe są tu jeszcze więcej skomplikowane niż w przypadku oleju płuczkowego. Obok mieszanin eutektycznych występują kryształy mieszane. Wykryształizowany z oleju antracenuowy tzw. surowy antracen składa się z antracenu i fenantrenu jako głównych składników obok wielu innych związków, z których najważniejszy jest karbazol. Skład zarówno oleju antracenuowego jak i surowego antracenu zależy w bardzo dużej mierze od warunków koksovania i podlega dużym wahaniom, jak to uwidoczniło się w tablicy 5.

Duże ilości fenantrenu, antracenu i karbazolu pozostają w filtrowanym oleju antracenowym i najczęściej sprzedawane są w postaci oleju impregnacyjnego lub smół preparowanych.

W 100.000 t smoły znajduje się około 1.300 t antracenu, 5.000 t fenantrenu i do 2.000 t karbazolu. Wymienione ilości stwarzają duże możliwości dla rozwoju przemysłu chemicznego i koksochemicznego.

Antracen służy do produkcji barwników kadziowych indantrenowych, pochodnych antrachinonu. W niektórych krajach produkuje się jednakże antrachinon z bezwodnika ftalowego, na skutek czego spadło zainteresowanie antracenenem.

Karbazol służy do produkcji kadziowych barwników siarkowych typu błękitu hydronowego. Poza tym otrzymuje się zeń interesujące produkty o charakterze żywic.

Z fenantrenu otrzymano szereg barwników, które nie znalazły szerszego zastosowania poza flawinduliną. Fenantren należy do tych składników smoły, które czekają na zastosowanie.

Według M. W. Gortmana i A. I. Gołuba<sup>32)</sup> utlenianie zarówno fenantrenu jak i surowych frakcji antracenowych do bezwodnika ftalowego i maleinowego zostało już w skali laboratoryjnej opracowane.

Tablica 5. Skład surowego antracenu

|                  | polski  | radziecki | niemiecki |
|------------------|---------|-----------|-----------|
| antracen         | 15 — 30 | 23        | 10        |
| grupa fenantrenu | 20 — 25 | 9         | 20 — 30   |
| grupa karbazolu  | 5 — 6   | 13        | 20 — 25   |

Oczyszczanie surowego antracenu było przedmiotem prac wielu badaczy i technologów. Należy tu wymienić niezwykle skrupulatne i szczegółowe badania przeprowadzone przez radzieckiego chemika Nikolskiego<sup>20)</sup>. Mnogość stosowanych sposobów świadczy o tym, że nie zadowalały one wymagań<sup>21)</sup>. Przed kilkunastu laty przyjęła się powszechnie metoda oparta na selektywnej rozpuszczalności antracenu w zasadach pirydynowych. Wzrastające w szybkim tempie zapotrzebowanie zasad pirydynowych jako surowca do syntez wielu ważnych leków i innych preparatów sprawiło, że poszukuje się obecnie nowych rozwiązań. Deficyt poszukiwanej ostatnio pirydyny ogranicza jej użycie w roli rozpuszczalnika związków towarzyszących antracenowi. Również w tej dziedzinie polski przemysł koksochemiczny ma szereg własnych pomysłów i patentów, należy wymienić tu m. in. J. Bojanowskiego, J. Szubę, H. Śmigiełskiego, M. Wnęka i innych<sup>22, 23)</sup>. Otrzymano wysokoprocentowy antracen w postaci bezbarwnych kryształów z piękną lekką fluorescencją fioletową<sup>23)</sup>. Instytut Chemii Ogólnej opracował pod kierunkiem Świętosławskiego (Górzyska i inni) piękną metodę pozwalającą na ilościowe niemal wydobycie antracenu i karbazolu z surowego antracenu<sup>24)</sup>.

Do mniej znanych składników smoły należą:

Chinolina  $C_9H_7N$ , która w normalnym toku przerobu smoły jest składnikiem oleju płuczkowego. Dotychczas produkowano stosunkowo niewielkie ilości chinoliny syntetycznie i otrzymywano z niej rozmaite lekarstwa, jak np. znany chinoloz, środki do ochrony roślin oraz barwniki.

Izomerem chinoliny jest izochinolina. Czerwien izochinolinowa jest sensybilizatorem stosowanym w fotografii podobnie jak barwniki produkowane z chinoliny.

2-metylocholinina, czyli chinaldyna  $C_{10}H_9N$ , służy do produkcji żółcieni chinolinowej, czerwieni chinolinowej i czerwieni etylowej, również używanych w charakterze sensybilizatorów. Prof. Świętosławski ocenia możliwość wydobycia frakcji chinolinowej z polskich smół na kilka tysięcy ton, chcąc ją wykorzystać do wyrobu półproduktów farmaceutycznych.

Dwufenyl  $C_{12}H_{10}$  znajduje zastosowanie do produkcji barwników benzydynowych, a także jako nośnik ciepła. Dwufenylowi towarzyszy indol  $C_8H_7N$ , o bardzo zbliżonej temperaturze wrzenia. Ostatnio rozdziela się je na drodze destylacji azeotropowej, używając glikolu dwuetylowego jako porywacza lub jeszcze prościej wytrącając nim dwufenyl z roztworu indolowego.

W temperaturze pokojowej glikol dwuetylowy rozpuszcza 130% indolu i tylko 1% dwufenylu. Podobnie działa glikol etylowy. Z przesączu wypłukuje się glikol wodą i regeneruje.

Zawartość dwufenylu w smole określają badacze radzieccy na 0,2 — 0,4%, co odpowiada ponad 1.000 t dwufenylu w stosunku rocznym w polskich smolach wysokotemperaturowych.

Acenaften  $C_{12}H_{10}$ . Literatura podaje kilka sposobów jego oczyszczania. Również polskie laboratoria opracowywały to zagadnienie. Należy tu wymienić prace Katedry Technologii Węgla Politechniki Śląskiej pod kierownictwem dr Szuby i prace Kuli i Śmigiełskiego, wykonane w laboratorium Z. K. Hajduki. Świętosławski, Szczepanik i Gruberski przeprowadzili dokładne studium chemofizyczne procesu wyodrębniania acenaftenu<sup>25)</sup>.

Acenaftenu używa się do produkcji barwników kadziowych. 5-bromoacenaften i kwas 5-acenaftenooctowy pobudzają wzrost roślin. Utlenianie acenaftenu prowadzi do kwasu 1,8-naftalowego, który daje rozmaite produkty kondensacji podobnie jak kwas ftalowy. Częściowe utlenianie prowadzi do acenaftochinonu, który zredukowany daje keton i acenaftenon. Acenaften jest surowcem wyjściowym do produkcji szkarłatu Ciba, oranżu C, czerwieni R, indyga alizarynowego B i innych. Kwas 5-acenaftenowy i 5-bromoacenaftenowy pobudzają wzrost roślin. Wg badań radzieckich ten ostatni wpływa w szczególności na rozwój pszenicy. Acenaften pod działaniem siarki w temperaturze powyżej 250°C kondensuje na



dekacyklen, którego pochodne znalazły zastosowanie do wyrobu bezpośrednich żółtych barwników.

Zawartość acenaftenu w smole ocenia się na 1 — 1,5%, co odpowiada zdolności produkcyjnej rzędu kilka tysięcy ton.

Tlenek dwufenylenu  $C_{12}H_8O$  znajduje zastosowanie przede wszystkim jako przenośnik ciepła. Zawarty jest w smole w ilości 0,5 — 1,0%, tzn. paru tysięcy ton.

Fluoren  $C_{13}H_{10}$  zawarty jest w smole wysokotemperaturowej w ilości 1,0 — 2,0%, czyli kilku tysięcy ton. Oczyszczanie fluorenu nie przedstawia trudności. Jednakże zastosowanie jest ograniczone. Służy jedynie do wyrobu barwników tetrazowych na bazie 2,7-dwuaminofluorenonu i 2,7-dwuaminofluorenu. Pochodne tych związków znalazły również zastosowanie w chemii analitycznej, a chlorofluoren — jako środek owadobójczy. Estrы aminoalkoholowe kwasu fluoreno-9-karboksylowego działają podobnie jak papaweryna.

Wyżej wymienione związki, jak chinolina i jej homologi, alkiłowane pochodne naftalenu, dwufenyl, wreszcie acenaften, tlenek dwufenylenu i fluoren są składnikami frakcji, która dotychczas w toku normalnego przerobu znajduje zastosowanie w koksowniach jako olej płuczkowy do wmywania benzolu. Otrzymuje się ją w ilości 6 — 8% w stosunku do smoły. Mimo wyraźnie krystalicznego charakteru większości swych składników olej płuczkowy jest cieczą. Pochodzi to stąd, że składniki oleju płuczkowego tworzą z sobą nawzajem eutektyki o minimum temperatury krzepnięcia. Ciekły stan skupienia oleju płuczkowego (i innych olejów smołowych) spowodowany jest występowaniem wieloskładnikowych układów eutektycznych.

Z bardzo licznych związków, których mieszanina stanowi smołę węglową, badania dotychczas objęły przeważnie połączenia o charakterystycznej budowie rdzenia stanowiące podstawowe człony szeregów homologicznych. Złożona budowa członów podstawowych sprawia, że ilość izomerów jest duża. Odnaczają się one z reguły wyższymi temperaturami wrzenia od członów podstawowych, ale bardzo duża ich ilość sprawia, że ich temperatury wrzenia pokrywają się z temperaturami wrzenia innych składników smoły. W smole wysokotemperaturowej połączenia homologiczne z natury rzeczy poważnie ustępują ilościowo związkowi podstawowemu, a tym samym mają mniejsze znaczenie.

Jednakże przeważnie obojętny charakter i bardzo zbliżone temperatury wrzenia tych związków powodują to, że wyodrębnienie związków o dużej czystości bywa utrudnione i w końcowych preparatach znajdujemy domieszki połączeń o budowie odmiennej od głównego składnika. Szczególnie niepożądane są one w półproduktach do wyrobu barwników, gdyż przechodząc do końcowego produktu psują efekt wyfarbowania.

Kolejną grupę interesujących składników smoły stanowią związki, które przy normalnym przerobie smoły zostają w pozostałości destylacyjnej zwanej pakiem, jednakże znajdują się również w niewielkich ilościach w najwyższych frakcjach oleju antracenowego. Najważniejsze z nich to fluoranten,  $C_{16}H_{10}$ , wrzący w  $384^{\circ}C$ , piren o tym samym wzorze sumarycznym, wrzący w  $393^{\circ}C$ , i chryzen,  $C_{18}H_{12}$ , wrzący w temp.  $440^{\circ}C$ . Związki te występują w smole wysokotemperaturowej w pokaźnych ilościach. Np. Franck<sup>4)</sup> ocenia zawartość fluorantenu w smole na 2,2%, co odpowiada kilku tysiącom ton fluorantenu w smołach polskich. Chryzen, a zwłaszcza piren nieco ustępują pod względem ilościowym fluorantenu. Najlepszym jednak surowcem do wydzielania wymienionych związków są tzw. destylaty pakowe, otrzymane przez destylację z parą wodną paku o temperaturze mięknienia  $70^{\circ}KS$  wyprodukowanego w drodze normalnego przerobu smoły. Przez kolejną kilkakrotną rektyfikację i krystalizację z rozpuszczalników (solwent-nafta) dochodzi się do produktów o czystości 95 — 99%. Wydajność pirenu w tej metodzie wynosi około 0,2%, chryzenu 0,1% w stosunku do smoły<sup>27)</sup>. Stanowi to ilości rzędu kilkuset ton w stosunku rocznym, a więc wydobywa się w ten sposób tylko część w stosunku do zawartości tych związków w smole.

Th. Holbro<sup>25)</sup> ogłosił interesujące materiały dotyczące zastosowania do wyrobu barwników wielordzeniowych węglowodorów aromatycznych, właśnie przede wszystkim fluorantenu, pirenu i chryzenu.

Związki te łatwo reagują i tworzą pochodne nitrowe, sulfo- nowe, benzoidowe, ftaloiłowe; przez utlenienie dają odpow-

wiednie chinony, ketony i kwasy. Ulegają one reakcji Friedela-Craftsa. Ten szeroki wachlarz pochodnych umożliwił otrzymanie i zbadanie wielu związków o interesujących zastosowaniach.

Barwniki utworzone z wielordzeniowych aromatów mają z reguły lepszą odporność na działanie światła i większe powinowactwo do włókna niż odpowiednie barwniki jedno-lub dwurordzeniowe.

Jest rzeczą charakterystyczną, że ze wszystkich tych połączeń dobrze ciągną na włókno pochodne sprzężone z dwiema częściami auksochromowymi. Połączenia mono nie ciągną. Należy tu wspomnieć o takich metodach jak siarkowanie, które stosowane w rozmaity sposób i z rozmaitymi związkami poważnie rozszerza możliwości otrzymywania barwników wielordzeniowych związków aromatycznych.

Systematyczne prace nad wydzieleniem i oczyszczeniem wielordzeniowych wysokowrzących składników smoły prowadzi Katedra Technologii Węgla Politechniki Śląskiej pod kierunkiem dr Szuby.

Oprócz wymienionych związków wiele innych czeka na opracowanie metody wydzielania i sposobów zastosowania. Oprócz zastosowania wielokrotnej rektyfikacji, selektywnych rozpuszczalników i metod opartych na sulfonowaniu i późniejszym odszczepianiu grupy sulfonowej należy wspomnieć o metodzie Clara i Langa<sup>5)</sup>. Metoda ta polega na tym, że wielordzeniowe węglowodory, posiadające przynajmniej trzy rdzenie benzenowe w układzie liniowym, tworzą sprzężone połączenie z bezwodnikiem kwasu maleinowego. Ten związek można wyekstrahować rozcieńczonym ługiem sodowym w postaci podwójnej soli sodowej. Wyodrębniona sól przechodzi po zakwaszeniu w kwas dwukarbonowy, który w temperaturze  $250 — 300^{\circ}C$  rozkłada się ponownie na bezwodnik kwasu maleinowego, wodę i pierwotny węglowodór.

W ten sposób otrzymuje się np. z frakcji chryzenowej tetrafen (1,2-benzantracen). Z frakcji pozbawionej tetrafenu można wydzielić teraz już znacznie łatwiej inne składniki.

Jako surowca wyjściowego obok destylatów z parą wodną z paku stosuje się frakcje otrzymywane przez rektyfikację pod wysoką próżnią destylatów z koksowania paku.

Jak wykazały badania O. J. Cypkiny<sup>28)</sup> zastosowanie wysokiej próżni pozwala na całkowite rozdzielanie pirenu i fluorantenu ( $40 — 60$  mm sł. rtęci), a także antracenu i karbazolu ( $20 — 40$  mm sł. rtęci). Jak wiadomo przez krystalizację półproduktu antracenowego z selektywnych rozpuszczalników dochodzi się do układu antracen — karbazol o mało wyraźnym minimum temperatury krzepnięcia na skutek występowania kryształów mieszanych ( $5,7\%$  mol. karbazolu i  $215,2^{\circ}C$  przy temp. krzepnięcia antracenu  $216,6^{\circ}C$ ), co utrudnia dalszy ich rozdział<sup>14)</sup>.

Pak obok węgla i wodoru zawiera przeciętnie 1,5 — 2,0% O, 1,2 — 1,5% N i 1,0 — 1,5% S. Pak składa się z wielordzeniowych związków o małej zawartości wodoru, prawie kompletnie brak grup metylowych i hydroksylowych. Przy dużym cięŜarce cząsteczkowym tych związków zawartość np. heterocyklicznych połączeń tlenowych dochodzi do 30% wszystkich składników paku.

Wszystkie destylaty pakowe zawierają zasady i to w ilości 7 — 8%. Niewątpliwą natomiast przeszkodą w wydzielaniu tych związków jest duża ich rozmaitość.

Rozwój przemysłu koksochemicznego w Polsce w ciągu ostatniego dziesięciolecia posunął się już tak daleko, że nie ma żadnych trudności w zapewnieniu dla przemysłu organicznego nawet bardzo dużych ilości takich podstawowych surowców, jak benzen i naftalen. Poważne rozszerzenie produkcji antracenu zgodne z aktualnymi potrzebami przemysłu chemicznego jest na ukończeniu. Rzeczą przemysłu chemicznego będzie wypowiedzenie się co do ewentualnego rozszerzenia zapotrzebowania na antracen.

Właściwie wszystkie inne składniki smoły, pomijając fenole i zasady pirydynowe, czekają dopiero na wyraźne określenie zapotrzebowania. To zapotrzebowanie musi być poprzedzone pracami badawczymi ustalającymi możliwość zastosowania takich czy innych pochodnych otrzymanych z surowców koksochemicznych. Niektóre z tych składników zawarte są w smole w dużych ilościach, jak przede wszystkim fenantren, dalej fluoren, acenaften. Mimo to znalazły one dotychczas bardzo ograniczone zastosowanie.



Inne, choć trudniejsze do wydobycia, jak karbazol, fluoranten, piren, chryzen i wiele innych, mają już liczne zastosowania i tym prawdopodobnie należy poświęcić szczególną uwagę. Brak jednak dotychczas powiązania między pracami instytutów zajmujących się zagadnieniami koksochemii i innymi instytutami chemicznymi<sup>17)</sup>. Nie należy również zaniedbywać poszukiwań nad możliwościami zastosowania w przemyśle chemicznym niewykorzystanych dotychczas składników smoły. Poważnie powiększyłoby to rentowność przemysłu koksochemicznego i pozwoliło na jego dalszy rozwój przez coraz to lepsze wykorzystanie licznych składników smoły przy jednoczesnym poszerzeniu bazy dla polskiego przemysłu chemicznego.

W minionym dziesięcioleciu koksochemia kilkakrotnie rozszerzyła i całkowicie zmodernizowała swój przerób masowy i wytwarzanie typowych znormalizowanych produktów. Dalszy jej rozwój gwarantują prace badawcze prowadzone dotychczas w sposób może mało systematyczny. Baza do prac planowych o szerokim zakresie jest w toku tworzenia się i organizowania.

Jednocześnie polski przemysł chemiczny powinien przejmować coraz to większe ilości zarówno tych składników, których wydobycie jest już całkowicie opanowane, a które wciąż jeszcze znajdują zbyt jako produkty masowe, jak również żądać w dużych ilościach coraz to nowych produktów.

Otrzymano 25.VII.55

#### Literatura

1. Koliandr L. J., *Uławliwanie i piererabotka chemicznych produktow koksowania*, Charkow—Moskwa 1953
2. Wilson Ph. J., Wells J. H. *Coal, Coke and Coal Chemicals*, New York—London 1950
3. Winkler H. I. V., *Der Steinkohlenteer und seine Aufarbeitung*, Essen 1951
4. Franek H. G. *Brennstoff-Chem.*, **36**, 12 (1955)
5. Lang K. F., *Angew. Chem.* **63**, 345 (1951)
6. Niewiadomski T., Szczepanik R., Wnęk M., *Przem. Chem.*, **9(32)**, 369 (1953)

7. Szczepanik R., *Przem. Chem.*, **9(32)**, 211, 263, 315, 375, 478, 589 (1953); **10(33)**, 46 (1954)
8. Schmidt A. W., *Oel u. Kohle*, **38**, 1455 (1942)
9. Świątosławski W., *Przem. Chem.*, **9(32)** 328 (1953)
10. Franck H. G., *Brennstoff-Chem.*, **32**, 199 (1951)
11. Gondzik J., Stateczny W., *Przem. Chem.* **9(32)**, 132 (1953)
12. Rostańska D., *Przem. Chem.*, **9(32)**, 357 (1953)
13. Franck H. G., *Angew. Chem.*, **63**, 260 (1951)
14. Franck H. G., *Brennstoff-Chem.*, **34**, 37 (1953)
15. Kruber O., *Angew. Chem.*, **53**, 69 (1940)
16. Potter F. M., *Chem. Trade J. a. Chem. Eng.*, **125**, 29 (1949)
17. *Zagadnienia chemicznej przeróbki węgla*. Praca zbiorowa, Warszawa 1955
18. Gruberski T., *Przem. Chem.*, **9(32)**, 336 (1953)
19. Bylicki A., Lisicki Z., *Prace Plac. Nauk Bad. MPChem.*, **2**, 3 (1953)
20. Nikolski N. A., *Koks i Chimia*, (1937), nr 10, 63
21. Jasienko S., *Przem. Chem.*, **9(32)**, 465 (1953)
22. Bojanowski J., Seniow S., Jędrzyak H., *Przem. Chem.*, **4(27)**, 285 (1948)
23. *Pat. pol.* nr 36 250 (1952)
24. Górzyska J., *Przem. Chem.*, **10(33)**, 411 (1954)
25. Świątosławski W., Szczepanik R., Gruberski T., *Przem. Chem.*, **10(33)**, 163 (1954)
26. Holbro Th., *Chimia*, **8**, 57 (1954)
27. BIOS nr 1634
28. Cypkina O. J., *Ž. prikl. Chim.*, **28**, 185 (1955)
29. Bylicki A., *Przem. Chem.*, **9(32)**, 351 (1953)
30. Bogucki T., *Przem. Chem.*, **10(33)**, 137 (1954)
31. Myhill A. G., *Coke a. Gas*, **15**, 285 (1953)
32. Gortman M. W., Gołub A. I., *Ž. prikl. Chim.*, **28**, 507 (1955)
33. Szuba J., *Przem. Chem.*, **7(30)**, 520 (1951)

## Podstawowe wytyczne przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej, I

R. Szczepanik

668.731.3

Autor niniejszej publikacji rozpoczął badania na temat „Charakterystyczne cechy oceny jakości i metod przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej”. Publikacja ta jest pierwszą z tego cyklu. Głównym celem autora jest chęć uzasadnienia doboru takiego kierunku przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej, który byłby jak najbardziej uzasadniony ze względu na zachodzące podczas przerobu procesy fizykochemiczne i jednocześnie był jak najbardziej korzystny ekonomicznie dla naszej gospodarki narodowej.

Metody przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej stosowane w przemyśle koksochemicznym.

Przemysł koksochemiczny jest ze względu na ilość przerabianej smoły przemysłem ciężkim, wielkim. Stara się na skutek tego stosować takie metody, które dają przede wszystkim szybkie efekty przerobu niezależnie od tego, czy uzyskany produkt jest mieszaniną wieloskładnikową (jak np. olej płuczkowy) czy bardziej lub mniej oczyszczonym produktem jednoskładnikowym (np. naftalen). W tym ostatnim przypadku przemysł koksochemiczny stara się przyspieszyć proces produkcji nawet wówczas, gdyby miało się to stać kosztem obniżenia czystości produktu końcowego. Jako przykład może tu posłużyć wydzielenie naftalenu, który przemysł koksochemiczny produkuje najchętniej jako naftalen prasowany lub wirowany. Wydzielanie naftalenu jest w rozwoju przemysłu koksochemicznego przykładem i jednocześnie dowodem wydzielania składnika nie dlatego, że przemysł dążył do tego celowo i świadomie, lecz dlatego, że zmuszony był ten związek wydzielić. Rozwój przemysłu koksochemicznego prowadzi poprzez doskonalenie. podnoszenie jakości wydzielo-

nych olejów w tym głównie oleju lekkiego w celu wydzielenia benzenu i toluenu, oleju karbolowego — w celu wydzielenia w pierwszym rzędzie fenolu, a następnie krezoli i wreszcie w celu wydzielenia wysokiej jakości oleju płuczkowego odpowiadającego wymaganiom hutnictwa stosowanego masowo bez dalszego przerobu.

Oleje te wydzielano i wydzielają się do chwili obecnej poprzez destylację. Pomiedzy frakcją oleju karbolowego i płuczkowego destyluje frakcja, która krzepnie już w temperaturze ponad 50°C — jest to frakcja oleju naftalenowego, z której łatwo krystalizuje naftalen. Frakcji tej nie można było dołączyć w całości do oleju płuczkowego, ponieważ powodowało to wzrost temperatury zaniku kryształów oleju płuczkowego i czyniło go nienadającym się do użycia, gdyż płuczki zapychały się kryształami naftalenu nawet w okresie lata, a w okresie zimy sytuacja ulegała jeszcze pogorszeniu.

Bezpośredniego zastosowania frakcji naftalenowej nie można było znaleźć, wobec tego zaistniała konieczność wydzielenia naftalenu z tej frakcji, aczkolwiek w 90% stawał się on uciążliwym produktem ubocznym, wyzyskiwanym co najwyżej w około 10% w przemyśle barwników oraz jako środek przeciwko molom. Pozostała część zalegała dziedzińce fabryczne grożąc niebezpieczeństwem pożaru. U nas w Polsce uważano za sukces jeszcze w 1948 r. przerób naftalenu na gałki do podpalenia ognia w kuchniach i piecach, (gałki „lofiksu”). Wydzielenie stałego naftalenu wyzwoliło jednak poważne ilości oleju pokrzystalizacyjnego tzw. oleju odciekowego, którego najważniejszą cechą charakterystyczną był fakt że był to w ogóle olej. Można go było pod postacią jednego z masowo produkowanych olejów wyzbyć się i to stosunkowo korzystnie.



Obecnie sytuacja dotycząca naftalenu ulega i ulega w dalszym ciągu zdecydowanej zmianie. Rozwój produkcji bezwodnika ftalowego czyni z naftalenu cenny surowiec wyjściowy i jednocześnie stwarza horoskopy powstania w wielu krajach większego zapotrzebowania na naftalen, aniżeli możliwości wydobycia tego składnika ze smoły węglowej. Ogólnie jednak biorąc istnieje dotychczas w większości krajów ciągle jeszcze poważny nadmiar tego składnika w stosunku do możliwości zbytu na rynku wewnętrznym. Polska należy również do tej kategorii krajów.

W chwili obecnej istnieje tylko pełne zapotrzebowanie wewnątrz kraju na fenol jako na składnik czysty wydobywany ze smoły węglowej. Gdyby wypadło liczyć wyłącznie na nasze zużycie wewnętrzne, to należałoby się spodziewać, że przy obecnych możliwościach i tendencjach rozwojowych tej gałęzi polskiego przemysłu chemicznego, która oparta jest na węglopochodnych, głównymi produktami przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej pozostaną nadal złożone mieszaniny a nie indywidua chemiczne.

W zakresie tych ostatnich wystąpi niewątpliwie wyraźny wzrost zapotrzebowania na niektóre z nich a przede wszystkim na naftalen, ksyleny, acenaften, antracen, karbazol, 2-metylnaftalen, zasady pirydynowe, oraz chinolinę i izochinolinę (ze smoły węglowej). Jednak jeśli wziąć pod uwagę jednoczesny wzrost produkcji smoły węglowej wysokotemperaturowej to stosunek ilości zużycia wymienionych indywiduów do ilości możliwych do wydzielenia odpowiednio tych samych indywiduów utrzyma się na tym samym poziomie, ewentualnie nieznacznie wzrośnie dla składników, które już obecnie znajdują zastosowanie jak np. dla naftalenu. Jednocześnie przy tym wskaźnik ten zaistnieje w ogóle dla składników nie wydobywanych dotychczas w Polsce, np. dla zasad chinolinowych, 2-metylnaftalenu, acenaftenu itp.<sup>1)</sup>

Sens maksymalnego wydzielenia wszystkich bez wyjątku indywiduów chemicznych występujących w smole węglowej leży wyłącznie w eksporcie na rynki zagraniczne. Jedyne więc eksport a nie zapotrzebowanie rynku wewnętrznego może zmienić u nas obecną strukturę przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej. Problem ten spostrzegali niewątpliwie pierwszy w Polsce i wytrwale walczył o jego realizację prof. dr W. Świętosławski<sup>2, 3)</sup>.

Eksport węglopochodnych nie jest zjawiskiem sztucznym, a zupełnie naturalnym, które ma i mieć będzie u nas charakter stały a nie koniunkturalny.

Polska jest krajem bogatym w węgiel i jednocześnie krajem o szybkim obecnie rozwoju hutnictwa żelaza.

W wyniku naturalnych przyczyn (rozwój metalurgii) kraj nasz jest niejako „skazany na wielkość przemysłu koksochemicznego”.

Zbyt wolny rozwój tej gałęzi naszego przemysłu chemicznego, która oparta jest na węglopochodnych nie zapewnia w tej chwili i nie może zapewnić w najbliższym pięcioleciu pełnego zużycia węglopochodnych na przerobione pochodne chemiczne, (np. naftalenu na bezwodnik ftalowy) aby te ostatnie dopiero stały się towarami eksportowym.

W tych warunkach eksport węglopochodnych jako indywiduów chemicznych jest dla nas korzystny, aczkolwiek związki te są surowcami dla przemysłu chemicznego. Wydaje się bowiem, że w ciągu najbliższego dziesięcia lat jest to jedyna metoda, jedyny bodziec udoskonalenia stosowanych dotychczas przestarzałych metod przerobu smoły koksowniczej i jednocześnie niezwykle poważne pod względem wielkości w ramach naszej gospodarki narodowej źródło dewiz. Być może, że będzie to również bodziec do szybszego rozwoju odpowiednich gałęzi naszego przemysłu chemicznego i lepszego wygospodarowania węglopochodnych — indywiduów chemicznych — przez nas samych<sup>3)</sup>.

Na udoskonalenie metody przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej składają się dwa czynniki o nieco odmiennym charakterze, a mianowicie:

1. wydzielenie ze smoły węglowej w możliwie jak największej ilości indywiduów chemicznych,
2. wielkość zapotrzebowania na indywidua chemiczne możliwe do wydzielenia ze smoły koksowniczej.

Z punktu widzenia zapotrzebowania na rynkach światowych można węglopochodne podzielić na dwie grupy. Jednej, do której należy przede wszystkim naftalen, można wyzbyć się praktycznie biorąc w ilości możliwej do wydobycia ze smoły węglowej. Do drugiej grupy można zaliczyć węglopochodne, które wchodzi dopiero na rynek i mają zbyt ograniczony np. zasady chinolinowe, antracen czysty itp.

Pierwsze z tych produktów wymagają opracowania metod zwiększania ich uzysku, drugie — opracowania korzystnych metod ich wydzielenia i ewentualnie oczyszczania.

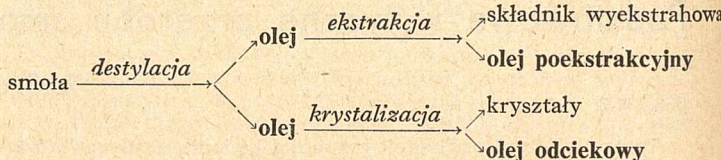
Wydzielone indywidua wpływają przede wszystkim na zmniejszenie ilości produkowanych mieszanin, a często również na ich własności fizykochemiczne takie jak np. granice temperatur wrzenia, czy temperatura zaniku kryształów. Zagadnienie to należałoby rozpatrywać oddzielnie dla każdego składnika i mieszaniny (oleju) w której składnik ten występuje. Jako przykład może posłużyć olej płuczkowy, którego temperatura zaniku kryształów znacznie wzrasta w wyniku wydzielenia z niego frakcji izomerycznych monometylnaftalenów czy nawet już samych zasad chinolinowych. Realizacja zatem tego zagadnienia wysuwa konieczność oszczędnego gospodarowania tymi olejami, a może nawet szukania innych źródeł surowcowych w celu wytworzenia produktów zastępczych przynajmniej dla niektórych z nich, co powiązane jest z wyżej wspomnianym drugim czynnikiem udoskonalenia metod przerobu smoły węglowej. Przykładowo nasuwa się przypuszczenie, że wymagane będzie oszczędne gospodarowanie olejem płuczkowym, który dotychczas nie jest, bądź nie może być regenerowany, a inne źródła surowca, może nawet produkty zastępcze, wymagane będą dla oleju impregacyjnego, który zawiera w sobie np. duże ilości naftalenu<sup>4)</sup> i raczej w tym kierunku winien być wyzyskany.

Pamiętać jednak należy, że nawet najbardziej doskonale przerob smoły węglowej wysokotemperaturowej nie pozbawi przemysłu koksochemicznego możliwości a nawet konieczności produkcji mieszanin wieloskładnikowych olejów — a jedynie może sprowadzić je do pewnego niezbędnego minimum. Wynika to stąd, że:

a. jeśli składnik (np. zasady chinolinowe, fenol itp.) wydzielą się przez ekstrakcję, pozostają wszystkie inne składniki, które się nie ekstrahują.

b. jeśli składnik (np. naftalen, 2-metylnaftalen, acenaften itp.), wydzielą się przez krystalizację w wyniku wymrażania, wówczas pozostaje olej odciekowy w ilościach tym większych, im wyższa jest temperatura wymrażania.

W skład oleju odciekowego wchodzi pewna, często dość znaczna, ilość wydzielonego indywiduum oraz substancje towarzyszące, a w nich pokażne ilości takich składników, których wydzielenie nigdy nie stanie się opłacalne (ze względu na ich niewielką procentową zawartość jak to ma miejsce np. przy wydzieleniu etylnaftalenów, bądź też ze względu na kosztowne metody wydzielenia — jak np. przy indenie).



Schemat 1

Na schemacie 1 przedstawiono przerób smoły węglowej wg stosowanych klasycznych metod. Rysunek ten charakteryzuje obydwa powyższe zagadnienia.

Stopień czystości wydzielanych ze smoły indywiduów chemicznych, ilości i miejsc ich wydzielenia

Każdy chemiczny proces technologiczny stawia wymagania odnośnie stopnia czystości używanych do przerobu surowców wyjściowych. Wydzielane ze smoły węglowej wysokotemperaturowej indywidua chemiczne są, poza nielicznymi wyjątkami w procesach technologicznych takimi surowcami wyjściowymi, jak np. naftalen w łuskach bądź w kulkach. Stawiane wymagania odnośnie ich stopnia czystości będą różne dla każdego konkretnego przypadku, różne też będą również metody i możliwości zastosowania tych metod w przemyśle koksochemicznym w celu otrzymania preparatów o wysokim stopniu czystości.

Niezależnie od rodzaju stosowanej metody wydzielenia składników, a więc czy to będzie destylacja, krystalizacja czy też ekstrakcja, zawsze w pierwszym stadium wydzielenia otrzymuje się produkty mocno zanieczyszczone innymi składnikami. Wynika to z polizeotropowo-poliazeotropowego charakteru smoły w przypadku destylacji oraz z tego, że składniki smoły węglowej tworzą układy eutektyczne bądź też roztwory stałe podczas krystalizacji<sup>5)</sup>.

Rozdzielanie olejów smoły węglowej metodą ekstrakcji z reguły prowadzi do produktów, które są złożonymi mieszaninami (np. składniki kwaśne z oleju karbolowego, zasady piry-



dynowe z oleju lekkiego, zasady chinolinowe z oleju płuczkowego itp.) i dalsze ich rozdzielanie wymaga stosowania dodatkowych procesów, głównie destylacji.

Dotychczas w przemyśle koksochemicznym jest opanowana i stosowana technika otrzymywania benzenu, toluenu i fenolu, produktów masowych o wysokim stopniu czystości, w mniejszych ilościach przemysł ten jest w stanie produkować pirydynę i niektóre pikoliny również o wysokim stopniu czystości. Zapotrzebowanie na te składniki datuje się od dość dawna i wybudowane zostały już całe oddziały fabryczne, jak benzolownie, fenolownie, które stanowią same w sobie fabryki zdolne do przeprowadzenia wszystkich procesów niezbędnych, w tym głównie destylacji, w celu wyprodukowania czystych indywidualów chemicznych.

Znacznie gorzej wygląda sytuacja pod względem oczyszczania naftalenu, który ilościowo zajmuje niewspółmiernie większą pozycję od poprzednich składników w bilansie materiałowym przerobu smoły węglowej i już tym samym powoduje poważne trudności aparaturowe (urządzenia rafinacyjne, destylacyjne i krystalizacyjne).

Poważnych trudności należałoby się spodziewać przy ewentualnym rozdzielaniu ksylenoli na składniki czyste, ponieważ związane to jest z destylacją, krystalizacją i sulfonowaniem. Podobne trudności występują przy rozdzielaniu zasad chinolinowych, przy wydzielaniu 2-metylnaftalenu, acenaftenu oraz antracenu i karbazolu.

W ostatnich przypadkach występują trudności odmienne niż dla naftalenu, spowodowane koniecznością budowy instalacji o niewspółmiernie małej wydajności w stosunku do zdolności wytwórczej aparatury w produkcji masowej.

Tych dwóch systemów produkcji fabryki koksochemiczne na obecnym etapie rozwoju nie są i nie mogą być w stanie zsynchronizować bez wyraźnego z reguły niekorzystnego zaburzenia w zakresie istniejącej produkcji masowej i również ze względu na rozbudowę zakładów koksochemicznych w kierunku tej produkcji, szczególnie jeśli wziąć pod uwagę niestanny wzrost ilości smoły.

Na tym też wydaje się oczywista konieczność przejścia z zakresu zainteresowań przemysłu koksochemicznego drobnej (w skali tego przemysłu) produkcji szeregu składników o wysokim stopniu czystości. Wskazane więc byłoby przeniesienie tej produkcji do istniejących już zakładów przygotowanych do podobnych rodzajów produkcji, bądź też, co wydaje się być korzystniejsze wybudowanie specjalnie do tych celów przeznaczonych zakładów, które byłyby równocześnie zakładami szeregu produkcji doświadczalnych. Zakłady tego rodzaju nastawione na dużą skalę półtechniczną zaspakajaliby jednocześnie potrzeby naszego przemysłu chemicznego, (np. acenaftenu) bądź farmaceutycznego (np. 2-metylnaftalenu).

Przykład 2-metylnaftalenu jest nieodosobniony, a jednocześnie niezmiernie charakterystyczny i bardzo konkretny, gdyż preparat ten jest surowcem wyjściowym do produkcji syntetycznej witaminy K<sup>7</sup>).

Autor tego artykułu wraz ze współpracownikami otrzymał jeszcze w r. 1952 dwadzieścia ton surowca, z którego łatwo jest wydzielić techniczny 2-metylnaftalen (czystość ta odpowiada przemysłowi farmaceutycznemu) jeżeli dysponuje się:

- aparaturą destylacyjną o dużej zdolności rozdzielczej (w granicach 4°C w temperaturze 240°C).
  - aparaturą do krystalizacji w temperaturze niższej niż 0°C.
- Aparatura destylacyjna w przemyśle koksochemicznym z reguły jest za duża w stosunku do zapotrzebowania przemysłu farmaceutycznego na wymieniony składnik, przy tym charakteryzuje się mniejszą zdolnością rozdzielczą od wymaganej. Ponadto temperaturę niższą niż 0°C można tam uzyskać jedynie w okresie zimowym. Z tych względów importuje się u nas 2-metylnaftalen jeszcze w chwili obecnej.

Gdyby jednak nawet istniały możliwości aparaturowe, to poważną przeszkodą będzie wprowadzenie krótkotrwałej a wymagającej dużej precyzji wykonania produkcji bez spowodowania poważnych zaburzeń w realizacji planów produkcji masowej.

Jedna tona 2-metylnaftalenu stanowi zaledwie 0,4% dobowego (a nie rocznego) przerobu jednej tylko kolumny do ciągłej destylacji smoły systemu Abderhaldena.

Czy biorąc powyższe pod uwagę kierownictwo zakładów koksochemicznych jest w stanie opanować powyższą produkcję, ewentualnie walczyć o jej realizację na tle całokształtu zdolności wytwórczej zakładów. Niewątpliwie nie. — Dla tego też istnieje poważna obawa, że podobny los, jaki spotyka uruchomienie produkcji 2-metylnaftalenu, grozi zasadom chinolinowym, acenaftenowi, dowthermom i wszystkim

innym składnikom gdyż zapotrzebowanie na te produkty dopiero powstaje w naszym przemyśle chemicznym, bądź też zagranicą.

Systematyczny wzrost ilości produkowanej smoły węglowej wysokotemperaturowej skłania a nawet zmusza do instalowania aparatury do produkcji masowej o mało zróżnicowanym asortymencie i mniej precyzyjnym działaniu. Jednocześnie przy tym w obecnej sytuacji przemysł koksochemiczny musi się bronić produkcją drobną. I to jest zupełnie oczywiste. Zagadnienie to rozwiązane może być wyłącznie na drodze podziału funkcji pomiędzy przemysłem koksochemicznym i chemicznym, bądź stworzeniem jakiegoś specjalnego nieistniejącego jeszcze u nas, oddziału półtechnicznego wyodrębnionego na terenie któregoś z zakładów koksochemicznych, a może poza nim. Tylko w takim wypadku stanie się możliwe wprowadzenie w nasz przemysł, a w niektórych przypadkach i na eksport, szeregu niewielkich ilościowo, ale o wysokim stopniu czystości i cennych składników smoły węglowej. W miarę wzrostu zapotrzebowania na nie rozwijać się będzie ich produkcja.

Odmienne zupełnie przedstawia się sprawa stopnia czystości dla naftalenu. W krajach postępowych największa procentowo ilość tego składnika bo już ponad 70%, utleniana jest na bezwodnik ftalowy<sup>8</sup>). Ze względu na łatwość zatrucia kontaktów stosowanych w pierwszym okresie produkcji bezwodnika ftalowego, używano jako surowca wyjściowego w tym procesie naftalenu o wysokim stopniu czystości (temp. topnienia ponad 79,5°C). Obecnie z powodzeniem utlenia się w skali technicznej naftalen prasowany, o temp. topnienia niższej niż 78°C. W literaturze fachowej podawane są pozytywne wyniki badań laboratoryjnych prowadzonych nad utlenianiem obojętnego oleju naftalenowego a nawet metylnaftalenowego<sup>9</sup>).

Należy się liczyć z faktem, że surowiec ten może wkrótce zdobyć znaczenie techniczne. Odpadnie wówczas proces krystalizacji i niezwykle niehigieniczny proces prasowania. Będzie to korzystne zjawisko dla usprawnienia przerobu smoły węglowej. Ważne jest, aby nasz przemysł chemiczny miał na uwadze zmiany jakie systematycznie zachodzą na tym odcinku, dzięki którym powiększa się zdolność produkcyjna i staje się bardziej oszczędna technika przerobu smoły węglowej.

Przemysł chemiczny, jako odbiorca poszczególnych składników wydzielanych ze smoły węglowej wysokotemperaturowej może niezwykle łatwo sterować sposobem przerobu smoły w przemyśle koksochemicznym jeśli weźmie się pod uwagę, że:

1. W celu wyprodukowania składników czystych i w niewielkich ilościach przemysł koksochemiczny może być jedynym źródłem surowców tj. olejów wzbogacanych w żądany składnik. Końcowa faza produkcjiżądanego składnika o wymaganej dla dalszego przerobu stopniu czystości musi w obecnej sytuacji odbywać się poza zakładem koksochemicznym.
2. W okresie, kiedy przemysł chemiczny staje się masowym odbiorcą, jak to będzie niebawem zresztą u nas odnośnie naftalenu, zaistnieje konieczność zastanowienia się nad możliwością obniżenia stopnia czystości składnika odbieranego z koksochemii aż do oleju wzbogaconego w ten składnik.

Wydaje się na podstawie dotychczasowych bezpośrednich obserwacji autora tej publikacji, że jest to jedyna droga, która może z jednej strony doprowadzić przemysł chemiczny istotnie do poważnego oparcia się o smołę węglową wysokotemperaturową jako o jeden z najważniejszych surowców, a z drugiej strony przyczynić się do wzrostu „wskaźnika uszlachetniania” smoły tzn. do zwiększenia ilości indywidualów chemicznych wydzielanych ze smoły koksowniczej w miejsce produkowanych masowo jeszcze mieszanek o nieokreślonym bliżej składzie chemicznym.

Otrzymano 2.VI.55

#### Literatura

1. Treszczanowicz E. Abramowicz J., *Przem. Chem.*, 11(34) 2, 1955
2. Świętosławski W., *Nauka Polska*, 1(9) 31, (1955)
3. Rumiński B., *Nowe drogi*, Nr 12, 19 (1954)
4. Franck H. G., *Brennstoff-Chem.*, 34, 37 (1953)
5. Lowry H. H., *Chemistry of Coal Utilization*, New York 1948
6. Świętosławski W., *Fizykochemia smoły węglowej*, w druku
7. Chmielewska I., Janiszewska S., *Witamina i Antywitamina K*, praca zbiorowa Łódź 1949
8. Sayre E. J., *Chem. a Eng. News*, 17, 2052 (1954)
9. Corliss R., Kinney, Pincus I., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2880 (1951)



# Racjonalne wykorzystanie węgla płomiennych i gazowo-płomiennych

(Artykuł dyskusyjny)

H. Zieliński

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

662.661/662

Obecnie stosowane metody użytkowania węgla kamiennego pozostawiają jeszcze wiele do życzenia zarówno z punktu widzenia racjonalnego wykorzystania potencjału, energetycznego węgla jako paliwa, jak i należytego wyzyskania węgla jako surowca chemicznego.

Powody takiego stanu rzeczy są bardzo złożone a należy ich szukać głównie:

a) W dużej różnorodności samych węgli i tym samym niemożliwości traktowania ich jako surowca standardowego o tych samych własnościach fizykochemicznych, do którego można stosować znormalizowane metody przeróbki;

b) W nieracjonalnych założeniach użytkowania oraz niedoświadczonych technologicznych metodach przeróbki i końcowego użytkowania węgla.

Zasadnicze parametry aktualnej w Polsce klasyfikacji węgla kamiennych przedstawione są w tablicy 1.

Tablica 1. Typy węgla kamiennych

| Nazwa węgla      | Typ | % części lotnych | Wskaźnik spiekalności LR |
|------------------|-----|------------------|--------------------------|
| płomienny        | 31  | > 30             | 0 — 10                   |
| gazowo-płomienny | 32  | > 30             | 10 — 30                  |
| gazowy           | 33  | > 30             | 30 — 55                  |
| gazowo-koksowy   | 34  | > 28             | 50 — 85                  |
| ortokoksowy      | 35  | 22 — 30          | 50 — 85                  |
| metakoksowy      | 36  | 18 — 22          | 25 — 55                  |
| semikoksowy      | 37  | 14 — 18          | 10 — 30                  |
| chudy            | 38  | 10 — 16          | 0 — 10                   |

Ilościowe światowe zasoby poszczególnych typów węgla różnią się bardzo i są zależne od warunków geologicznych nierównomiernie rozłożone. W zasobach światowych i naszych zdecydowanie najmniej jest węgli o wyższym stopniu uwęglenia (typy 37 — 38). Ich przydatność jako surowca chemicznego jest znikoma, a użytkowanie jako paliwa względ-

sobach. Racjonalność ich użytkowania w chwili obecnej nie podlega w zasadzie dyskusji, gdyż w całości są one kierowane do koksownictwa (obecnie ogólnie stosowaną metodą, którą nazwać należałoby koksownictwem klasycznym) i stanowią pozycję deficytową w ogólnym zapotrzebowaniu węgla przez ten przemysł<sup>5)</sup>.

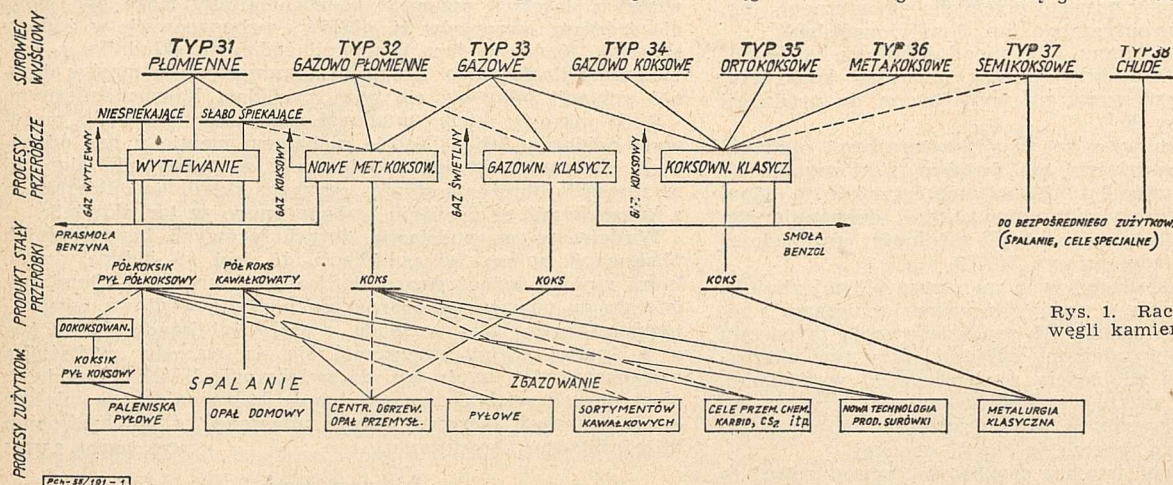
Wobec powyższego przyszłość metalurgii stoi pod znakiem wzrostu zapotrzebowania na koks hutniczy a jednocześnie zaostreżającego się deficytu węgla koksowych.

Rozwiązanie problemu deficytu koksu metalurgicznego produkowanego w koksownictwie klasycznym sprowadza się:

a) Do wykorzystania całej bazy węgla koksowych i zdolności produkcyjnej koksowni przez zastąpienie części koksu z tych węgli używanego do celów opałowych i przemysłowych innym paliwem np. koksikiem (drobne sortymenty) względnie półkoksem czy gazem i przerzucenia zwolnionego w ten sposób koksu oraz wykorzystania zdolności produkcyjnej koksowni dla potrzeb metalurgii.

b) W znacznie większym rozszerzeniu bazy surowcowej na węgle typu 33 ewentualnie nawet 32. Istnieją bowiem przy odpowiednim doborze mieszanek jeszcze pewne możliwości usprawnienia technologii koksownictwa klasycznego np. w stosowaniu selektywnego przemiatu wsadu, ubijaniu, odpowiednich warunków temperaturowych, szybkości ogrzewania i in. Typy 31—32 to słabo wzgl. niespiekające węgle o najwyższej zawartości części lotnych i najwyższych wydajnościach ruchowych prąsmy (od 6—15%). Stanowią one najlepszy surowiec do produkcji gazu oraz prąsmy czy smoły i mogą być podstawą dużego przemysłu węglowodnorodnych. Typy te występują w ogólnych zasobach w znacznej ilości (w Polsce 50—60%) są w niespółmiernie znikomym stopniu poddawane odgazowaniu. Węgla tych typów w większości zużywane są jako węgle energetyczne do spalania przemysłowego względnie jako paliwo domowe. Tym samym bezpośrednie spalanie tych węgli nie daje możliwości wykorzystania do celów chemicznych ich części lotnych, względnie wyzyskania zawartych w węglu kalorii bardziej ekonomicznie w formie paliw bardziej szlachetnych<sup>11)</sup>.

Praktycznie więc zwiększenie racjonalności użytkowania węgla kamiennego odnosi się głównie do typów 31—32. Jed-



Rys. 1. Racjonalne użytkowanie węgla kamiennych po ich odgazowaniu.

nie do celów specjalnych m. in. do mieszanek koksowniczych nie stanowi żadnego problemu.

Najważniejsza rola w obecnie ogólnie stosowanej przeróbce chemicznej węgla przypada na typy 33 — 36, które stanowią podstawową bazę surowcową przemysłu koksowniczego. Typ 33 jest poza tym podstawową bazą surowcową dla gazownictwa. Udział typowych węgli koksujących (34 — 36) jest w ogólnych zasobach wybitnie niekorzystny i wynosi w skali światowej ok. 25%, a w Polsce, ok. 15%. Węgla te wydobywane są ze względu na olbrzymie zapotrzebowanie koksu do celów hutniczych w dużo większym stopniu. Np. w Zagłębiu Ruhry, eksploatuje się węgle koksowe w ilościach 70 — 80% wydobywania przy 45 — 50% ich udziału w za-

nym z bardziej interesujących procesów termicznej przeróbki tych węgli jest wytłewanie tzn. odgazowanie w temperaturze 500—700° zwane półkokowaniem<sup>1, 8, 9, 10, 13)</sup>.

W procesie tym otrzymuje się następujące produkty: stały półkok o zawartości kilku procent części lotnych, prąsmy w ilości 2—4 krotnie większej od wydajności smoły przy odgazowaniu wysokotemperaturowym, na skutek mniej ostrych termicznych warunków, wodę reakcyjną oraz gaz, którego kaloryczność zależy od metody waha się w granicach 2000—8000 kcal/Nm<sup>3</sup>.

Celem określenia właściwego miejsca i celowości wytłewania na tle ogólnych metod przeróbki i użytkowania węgla kamiennego przeprowadzono ogólną syntezę metod przerób-



czyh i zużytkowania końcowego poszczególnych typów węgla (rys. 1).

W schemacie uwzględniono tylko węgle kamienne z pominięciem antracytów oraz węgla brunatnych. Pomija się jednocześnie przyjęte w założeniu jako niecelowe bezpośrednie spalanie i zużytkowanie tych węgla (poza chudymi) bez uprzedniego wydzielania części lotnych<sup>7)</sup>. Stanowi to założenie ogólne, do którego spełnienia należy zasadniczo dążyć. Jasne jest, że w praktyce stuprocentowa realizacja tego jest niemożliwa i np. spalania pewnej ilości węgla nieodgazowanego (np. brykietów z miazg odpadkowych, mułów, sortymentów wysoko-zapopielionych i innych) nie będzie można uniknąć. O bezpośrednim spalaniu węgla względnie innym jego zużytkowaniu np. zgazowaniu mogą ponadto zadecydować lokalne warunki gospodarcze. Schemat niniejszy ma więc w pewnym sensie charakter ideowy.

Jako zasadnicze uważa się tu następujące metody termicznej przeróbki węgla polegające na odgazowaniu w zakresie różnych temperatur:

1. Wytłewanie w temperaturze 500—700°C
2. Nowe metody koksowania (jedno wzgl. wielostopniowe)
3. Gazownictwo klasyczne (ok. 1000°C)
4. Koksownictwo klasyczne (ok. 1000°C).

Metody te mają różny zakres zastosowania dla odpowiednich typów surowca. Ogólną charakterystykę ilościowych wydajności produktów, zależną zasadniczo od wysokości stosowanych temperatur końcowych procesu odgazowania, przedstawiono w tablicy 2.

Jak wyglądają perspektywy tych metod? W sprawie wytłewania poglądy są wbrew pozorom najmniej skryształizowane. Jest to metoda bezsprzecznie przyszłościowa. Sprawa ta wymaga specjalnie w krajowych warunkach głębszego naświetlania w porównaniu z warunkami zagranicznymi, co m. in. jest celem niniejszej pracy, wobec czego powróci się niżej do tego zagadnienia.

Zaostrzający się deficyt węgla koksowych w szeregu krajów przy rosnącym zapotrzebowaniu na koks hutniczy stał się bodźcem do opracowania nowych metod produkcji koksu hutniczego z węgla słabo spiekających. Istnieje cały szereg koncepcji technologicznych. Większość z nich opiera się na koksowaniu jedno- względnie dwustopniowym brykietów sporządzanych z różnych składników, jak węgle słabo spiekające, półkoksy, różne lepiszcza, dodatek węgla koksowych i in. Brykietowanie następuje przy stosowaniu ciśnienia rzędu kilkuset kg/cm<sup>3</sup> w wypadku stosowania lepiszcza, względnie przy ciśnieniach wyższych bez lepiszcza. Proces może być prowadzony w sposób ciągły lub periodyczny i przy stosowaniu odpowiednich warunków termicznych daje półkoksy względnie koks wystarczająco wytrzymały dla celów hutniczych.

Jest to bezwzględnie przyszłościowy kierunek termicznej przeróbki węgla<sup>6)</sup>.

Gazownictwo klasyczne należy uważać za proces technologiczny coraz bardziej zanikający. Jest to na pozór

sprzeczne z założeniami jak najintensywniejszej gazyfikacji kraju, w rzeczywistości zaś chodzi tylko o wyeliminowanie formy otrzymywania gazu świetlnego, która nie jest najracjonalniejsza. Ciężar produkcji gazu będzie się coraz bardziej przesunął na metody koksowania (gazokoksownie), które dają wysoko kaloryczny gaz, i sprowadzi się do wyeliminowania gazu koksowniczego z opalania komór i zastąpienia go gazami słabymi, do wytłewania oraz nowoczesnych metod zgazowania tlenowego koksu względnie półkoksu w formie sortymentów czy pyłu.

Koksownictwo klasyczne zachowa swoją pozycję w stopniu ściśle uzależnionym od ograniczonych zasobów węgla koksowniczych i należy przypuszczać, że coraz bardziej nie będzie w stanie pokryć pełnego zapotrzebowania przemysłu hutniczego na koks metalurgiczny. Pokrycia tego deficytu należy oczekiwać od nowych opracowanych metod produkcji koksu metalurgicznego z węgla niekoksowych w oparciu o technologię odrębną od klasycznego koksownictwa uzasadnioną naukowo.

Spośród ciekłych produktów węglpochodnych odróżnić należy 2 zasadnicze grupy:

- a) wysokotemperaturowe — smoła i benzol,
- b) nisko i średniotemperaturowe (w ilościach 2-4-krotnie wyższych) prasmoła i benzyna.

Przeróbka i zastosowanie smoły wysokotemperaturowej i benzolu ma ustaloną pozycję. Stanowią one zdecydowanie aromatyczny surowiec dla szeregu ważnych produktów chemicznych oraz paliw płynnych. Inaczej ma się sprawa z prasmołami. Na skutek mniejszego krakowania są one mniej trwałe i składają się z większej ilości związków, co z góry stwarza większe możliwości ich przeróbki. Charakterystyczną właściwością prasmoł w porównaniu ze smołami wysokotemperaturowymi stanowi większa zawartość związków fenolowych. Prasmoły przy produkcji dużych ich ilości mogą stanowić jedno z zasadniczych źródeł pokrycia zapotrzebowania na paliwa płynne oraz zaspokojenia potrzeb przemysłu chemicznego. Zaznaczyć należy, że najwydatniejszą przeróbką prasmoł na materiały napędowe jest uwodornienie średnio i wysokociśnieniowe, które stanowiło zresztą jedną z podstaw potęgi niemieckiego militarysty w czasie ostatniej wojny.

Najważniejszym produktem odgazowania węgla jest jednak koks względnie półkoksy.

Stosowane obecnie metody odgazowania węgla nastawione są w zasadzie na otrzymywanie koksu względnie półkoksu kawałkowatego o odpowiednio wysokiej wytrzymałości mechanicznej. Specjalnie wysokiej wytrzymałości przy odpowiednio wysokim sortymencie wymaga się od koksów metalurgicznych, mniejsze znaczenie posiada to przy innych metodach zużytkowania przemysłowego, jak zgazowanie, różne procesy chemiczne (produkcja karbidu, cynkownie, produkcja dwusiarczku węgla). Dużą wagę do pewnej wytrzymałości półkoksu względnie koksu gwarantującej nierozpadanie się i małe opory przy przepływie gazów przywiązuje się także przy jego zastosowaniu do centralnego ogrzewania i jako paliwa domowego.

Miał koksowy, względnie półkoksy mimo stosowania go w pewnych typach palenisk jest paliwem dotychczas dość niepopularnym. Wymagania odnośnie odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej ograniczają więc stosowanie ogólnie metody odgazowania do węgla wykazujących odpowiednie właściwości spiekające i pomijają z góry przeróbkę węgla wchodzących w skład typów 31, które nie wykazują żadnych spiekalności. A przecież zarzut o marnotrawieniu cennych części lotnych odnosi się zarówno do typu węgla 32 jak i 31.

Racjonalne zużytkowanie węgla niespiekających pociąga za sobą wobec powyższego z jednej strony konieczność zastosowania starych względnie opracowania nowych metod do odgazowania węgla niespiekających, a z drugiej jednocześnie przedstawienia przemysłu na spalanie względnie używanie w innych celach drobnopokruszonego półkoksu czy koksu względnie ich pyłu. Tu właśnie leżą olbrzymie perspektywy właściwego zużytkowania potencjału energetycznego i chemicznego węgla słabo spiekających i niespiekających<sup>3, 4)</sup>.

Należy odróżnić 3 główne dziedziny w których możliwe jest stosowanie odgazowanego paliwa drobnopokruszonego.

1. Procesy spalania w urządzeniach energetycznych i ciepłowniach o dużych obciążeniach i zdolnościach produkcyjnych.

2. Procesy zgazowania z nastawieniem na gaz generatorowy, świetlny, względnie syntezowy z podmuchem powietrznym czy tlenowym.

Tablica 2. Porównanie wydajności metod odgazowania węgla

|                                     | Wydajność koksu wzgl. półkoksu % | Wydajność smoły wzgl. prasmoły % | Wydajność gazu licząc na niezrozcieniony mm <sup>3</sup> /t | Wartość opałowa gazu na nierozrozcienionego kcal/Nm <sup>3</sup> |
|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Wytłewanie typy 31 — 32             | 70 — 75                          | 8 — 12                           | 100 — 200                                                   | 6000 — 8000                                                      |
| Nowe metody koksowania typy 31 — 33 | 67 — 75                          | 6 — 10                           | 250 — 300                                                   | 4000 — 5000                                                      |
| Gazownictwo klasyczne typy 32 — 33  | 67 — 75                          | 3 — 4                            | 300 — 360                                                   | 4000 — 4600                                                      |
| Koksownictwo klasyczne typy 33 — 36 | 72 — 78                          | 3 — 4                            | 300 — 360                                                   | 4000 — 4600                                                      |



3. Nowe procesy produkcji surowki z pominięciem wielkiego pieca oparte na metodach fluidyzacyjnych czy przewałowych.

Jak już wspomniano, bezpośrednie spalanie węgla jest w znacznym stopniu jego marnotrawieniem. Bezpośrednie spalanie węgla i stosowane w tym celu pewne metody wymagają ostrej krytyki i rewizji w myśl nie nowych zresztą poglądów<sup>7)</sup>.

Do celów opałowych należy w zasadzie stosować pozostałość po odgazowaniu węgla. W niektórych krajach (Niemcy Zach., Anglia, USA) forsuje się już wydanie odpowiednich uchwał rządowych zabraniających bezpośredniego spalania węgla np. o zawartości powyżej 15% części lotnych. Przemawiają za tym względy natury ekonomicznej oraz higienicznej (bezdymne spalanie)<sup>7)</sup>.

W wypadku realizacji powyższych założeń zależnie od rodzaju odgazowanego węgla byłoby do dyspozycji zasadniczo 3 rodzaje paliw z punktu widzenia ich uziarnienia:

- Koks względnie półkoks kawałkowaty
- Koksik względnie półkoksik (od dziesiętnych milimetra do kilku milimetrów)
- Pył koksowy, względnie półkoksowy.

Zakres stosowności tych paliw jest jasny. Paliwo kawałkowe należy przeznaczyć do opalania instalacji o łatwym rozruchu i małych zdolnościach produkcyjnych, instalacji, które wymagają częstych zmian natężenia procesów spalania. Chodzi tu głównie o opał domowy i centralne ogrzewanie.

Koksik i półkoksik poza jego innymi zastosowaniami przemysłowymi można zużytkować jako paliwo na popularnych typach rusztów przemysłowych po ewentualnych nieznacznych zmianach konstrukcyjnych.

W hierarchii ważności dla uprzemysłowionego i zelektryfikowanego państwa na pierwszym miejscu jednak postawić należy zdecydowanie paliwo pyłowe i to koniecznie nie węgiel, ale chemicznie bardziej jednorodny półkoks względnie koks.

Rozwój energetyki stanowiący podstawę potęgi gospodarczej państwa stwarza konieczność budowy dużych jednostek o znacznym zużyciu paliwa. W tej skali straty groźowe na jednostkę produkowanej energii urastają do olbrzymich sum.

Procesy spalania w tych zakładach dla zapewnienia maksymalnej ekonomii muszą być możliwe zautomatyzowane i używać paliwa możliwie najbardziej jednorodnego zarówno pod względem chemicznym jak i fizycznym. Racjonalne paliwo winno być jednorodne, gdyż ułatwia to transport, dozowanie, mieszanie z podmuchem, szybkość i całkowite spalanie. Warunkom tym odpowiadają w zasadzie 3 rodzaje paliw: gaz, olej i pył koksowy czy półkoksowy. Paleniska pyłowe muszą mieć wprawdzie znaczne, przynajmniej około 40-procentowe obciążenie, jednak w dużych energocięplowniach nie jest to żadną przeszkodą. Spopularyzowaniu pyłu koksowego jako paliwa stoi na przeszkodzie głównie konieczność mielenia wytrzymałego koksu i niszczenie się przy tym młynów. Podobnie, chociaż w mniejszym stopniu, dotyczy to również półkoksu.

Ta ostatnia trudność wynika z dotychczasowego stosowania do odgazowania węgla spiekających względnie słabo spiekających, dających kawałkowatą pozostałość. Sprawa ulega radykalnej zmianie przy odgazowaniu węgla niespiekających, kiedy z odpowiednich asortymentów otrzymać można od razu stałe paliwo odpowiednio rozdrobnione nie wymagające dalszego mielenia.

Plany zużytkowania węgla do celów energetycznych wg Stiefa<sup>7)</sup> (Niemcy Zach.), koncepcje w Związku Radzieckim i ostatni rozwój technologii wylewania w USA rozwijają się zgodnie z tym kierunkiem.

Zastosowanie drobno ziarnistego koksu względnie półkoksu także do zgazowania może mieć pod wieloma względami przewagę nad zgazowaniem paliwa kawałkowatego (duże wydajności, możliwość automatyzacji i in.). Procesy te znajdują się również zagranicą w stadium forsownego opracowywania, bądź już wprowadzenia do praktyki przemysłowej.

Innym zagadnieniem wybitnie perspektywicznym jest gruntowna zmiana ogólnie stosowanej technologii wytopu surowki opartej na zasadzie nie zmienianej od XVIII wieku. Wśród szeregu proponowanych i wypróbowanych częściowo metod z pominięciem wielkiego pieca zasadniczego znaczenia nabierają w ostatnim okresie m. in. metody fluidyzacyjne redukcji rudy drobnoziarnistej.

Wśród nich idealnym w swoim rodzaju rozwiązaniem byłoby połączenie pyłowego procesu zgazowania półkoksu względnie koksu z fluidyzacyjnym procesem redukcji rudy żelaznej. Intensywne prace w tym kierunku prowadzi szereg krajów. Nonsensem byłoby naturalnie twierdzenie, że chodzi o wyparcie z praktyki wielkiego pieca w bliskiej przyszłości. Sprawa ta jednak niewątpliwie kiedyś znajdzie aspekt praktyczny.

Rozumowanie powyższe biegnie bezpośrednio względnie pośrednio po linii uzasadnienia celowości wylewania, choć tylko w części drogą popularnych dotychczas metod. Powraca się tu do zapowiedzianej głębszej analizy zagadnienia wylewania węgla jako naszym zdaniem racjonalnego sposobu chemicznego i energetycznego wykorzystania węgla słabo- i niespiekających.

Wylewanie węgla jest procesem technologicznym znanym i realizowanym od szeregu lat na skalę przemysłową według szeregu metod. Żadna z nich nie pozwoliła jednak do lat trzydziestych na radykalny rozwój wylewania o dużym znaczeniu gospodarczym.

Ostatnie lata przedwojenne i okres wojny znalazły się w Niemczech i krajach okupowanych pod znakiem spontanicznego rozwoju wylewania węgla kamiennego i brunatnego, przy czym półkoks był całkowicie pochłaniany dla celów opałowych i przemysłowych.

W latach powojennych jednak, wbrew temu, że powyższy proces technologiczny zdał egzamin przy zastosowaniu na tak znaczną skalę przemysłową, w pewnych sferach naszego życia gospodarczego utarł się pogląd, że wylewanie węgla kamiennych straciło na atrakcji wobec olbrzymich nowo odkrytych w świecie zasobów ropy, wysokiej ceny węgla, jego możliwości eksportowych itd. Przy czym jako wzór dążeń ograniczenia znaczenia wylewania wskazuje się zagranicę. Jak więc wygląda ta sprawa zagranicą?

Niemcy<sup>1, 9, 7)</sup> — Główny nacisk położono w pierwszym rzędzie na wylewanie węgla brunatnych. W Zagłębiu Ruhry ze względu na wystarczającą chwilowo bazę węgla koksujących rozbudowa przemysłu wylewania napotyka na trudności ze względu na obawy konkurencji dla koksowni. Toteż głównym terenem wylewnictwa węgla kamiennego miał być Śląsk co specjalnie atrakcyjne stało się dla Niemców w okresie okupacji. Z szeregu proponowanych i wypróbowanych metod kilka tylko zdało egzamin jak:

bezprzeponowa (bezpośrednie ogrzewanie spalinami) — Lurgi bezprzeponowa pośrednia — piece tunelowe (N. Zach.);

przeponowe z komorami stalowymi — Krupp+Lurgi, Brennstoff-Technik;

przeponowe z komorami ceramicznymi — Didier, Koppers, Otto.

Ekonomiczne porównanie procesu wylewania z koksowaniem z r. 1939 podaje Damm (w przeliczeniu 1 RM = 2 zł).

Tablica 3. Porównanie rentowności koksowania i wylewania węgla kamiennych

|                          | Jednostka       | Koksowanie   |                   |            | Wylewanie    |                   |            |
|--------------------------|-----------------|--------------|-------------------|------------|--------------|-------------------|------------|
|                          |                 | Wydajność kg | Cena jednostki zł | Wartość zł | Wydajność kg | Cena jednostki zł | Wartość zł |
| Koks                     | 1 t             | 730          | 36,0              | 26,28      | 760          | 36,0              | 27,36      |
| Smola względnie prasmoła | 1 t             | 35           | 100,0             | 3,50       | 100          | 100,0             | 10,00      |
| Benzol koksowniczy       | 1 t             | 12           | 600,0             | 7,20       | —            | —                 | —          |
| Benzyna wylewnicza       | 1 t             | —            | —                 | —          | 10           | 500,0             | 5,00       |
| Gaz nadmiarowy           | Nm <sup>3</sup> | 180          | 0,026             | 4,68       | —            | —                 | —          |
|                          |                 |              |                   | 41,66      |              |                   | 42,36      |



Tablica 4. Produkcja energii elektrycznej w USA<sup>12)</sup>

|      | Ilość miliardów kWh produkowanych z poszczególnych paliw |      |     |                  |
|------|----------------------------------------------------------|------|-----|------------------|
|      | energia wodna                                            | olej | gaz | węgiel (półkoks) |
| 1950 | 100                                                      | 40   | 60  | 200              |
| 1960 | 170                                                      | 80   | 70  | 450              |
| 1975 | 300                                                      | 150  | 150 | 800              |

Zakładano przy tym zarówno dla koksowni jak i wylewni koszty nakładowe 60 zł/t rocznej produkcji. Przy wylewaniu bezprzeponowym były one nieco niższe.

W okresie powojennym warunki gospodarcze uległy zmianie.

W NRD ze względu na niskie zasoby węgla kamiennego a olbrzymie wydobycie węgla brunatnego wylewa się tylko ten ostatni. W Niemczech Zachodnich pierwsze lata powojenne stały pod znakiem kryzysu w koksownictwie i nadmiar koks. Jasne, że w tych warunkach rozszerzenie przeróbki chemicznej węgla inną drogą było niemożliwe, zwłaszcza przy zakazie uwodorniania a jednocześnie niskiej cenie paliw płynnych. Wydobywany węgiel, poza ilością przerabianą w koksowniach i gazowniach i częściowo odgazowywaną, jest spalany bądź eksportowany. Ostatnio jednak obserwuje się zdecydowany zwrot ku zmniejszeniu eksportu węgla — surowca, a jednocześnie jego przeróbce na cenniejsze produkty. Łączy się to ściśle z dążeniami do rozpowszechniania spalania pyłu koksowego względnie półkoksowego i ściśłym sprzężeniu energetyki z koksoowaniem względnie półkoksowaniem węgla o dużej zawartości części lotnych. W oparciu o plany zużytkowania węgla wg Stiefa<sup>7)</sup>, Ruhrgas A. G., Staag-Essen i Lurgi prowadzą badania nad otrzymaniem poza węglowod. pochodnymi paliwa stałego tzw. „Kraftkoku” do bezpośredniego zużytkowania w paleniskach pyłowych. Mówi się coraz głośnie o ustawie państwowej zabraniającej spalania węgla o zawartości części lotnych powyżej 15%.

Hansen w obszernych rozważaniach ekonomicznych jako jeden z zasadniczych argumentów rozszerzenia w Zagłębiu Ruhry przeróbki węgla poza koksownictwem na wylewanie podaje fakt, że w miarę przesuwania eksploatacji w rejon północne Zagłębia zwiększa się coraz bardziej stosunek węgla mniej węglonych niekoksowych do koksowych aż do zniknięcia ostatnich. Sugeruje on jednocześnie konieczność przesuwania punktu ciężkości nowych inwestycji z koksownictwa na wylewanie<sup>9)</sup>. Francja — Chodzi tu głównie o Lotaryngię i Zagłębie Saary o podobnej do Śląska charakterystyce zasobów. Instalacje o przerobie 3,5 mili. ton rocznie zapoczątkowane przez Niemców zostały po wojnie natychmiast wykończone i uruchomione. Planu upaństwowionego przemysłu węglowego przewidują duży rozwój wylewnictwa. Czynne zakłady stosują metody opracowane w Niemczech<sup>1,9)</sup> przerabiając węgiel o pewnej spiekalności z nastawieniem na uzysk półkoks o maksymalnej wytrzymałości mechanicznej.

Anglia — Konserwatywne opalanie domów przy pomocy kominków było swego czasu bodźcem dla pewnego rozwoju produkcji bezdymnego paliwa — półkoks. Rozwój tej produkcji jak na zużycie węgla opałowego Anglii nie doczekał się znaczniejszych rozmiarów. Wsad roczny przed kilku latami wahał się w granicach 1 miliona ton, przy czym największe zakłady w Bolsover (met. Coalite) wylewały około 220 tys. ton. Zużycie w Anglii węgla do celów opałowych w ilości ok. 40 milionów ton rocznie krytykowane jest ostatnio coraz bardziej przy coraz częstszym żądaniu radykalnej zmiany gospodarki opałowej i energetycznej. Drogą do tego celu ma być spalanie węgla odgazowanego w założonej ilości 40 milionów ton rocznie. Wybór metodyki w tak dużej skali nie jest jeszcze skonkretyzowany<sup>1,9)</sup>.

USA — Ze wzrostem zapotrzebowania energii elektrycznej rośnie jednocześnie znaczenie wylewania jako procesu przygotowania węgla do spalania w formie półkoks.

Rozmiary zapotrzebowania na półkoks który ma stanowić podstawowe paliwo w energetyce, uwidaczniają się przy porównaniu ilości energii elektrycznej otrzymanej przy pomocy poszczególnych metod. Okazuje się, że w okresie do 1975 roku węgiel będzie głównym dostawcą energii elektrycznej (tablica 4).

Wylewanie znalazło uznanie w USA dopiero po ostatniej wojnie, przy czym oparto się głównie na doświadczeniach niemieckich.

W praktyce przemysłowej znajduje się już szereg metod, a po szeregu nieudanych prób główny nacisk położono na sprzężone z zakładami energetycznymi wysoko wydajne metody fluidyzacyjne, nastawione na produkcję półkoks drobnosiarnistego do palenisk pyłowych. W wypadku wylewania węgla o pewnej spiekalności celowo eliminuje się ją (przez wstępne utlenianie), aby uzyskać tylko półkoks niespieczony. W chwili obecnej już wsad węgla kamiennego w wylewniach wynosi kilkanaście milionów ton rocznie. Z ważniejszych metod należy wymienić: przeponową — Disco, Hayes (półkoks kawałkowy), bezprzeponową, podobną do procesu Lurgi — met. National, Fuels Corp. (półkoks kawałkowy), fluidyzacyjne — Parry, Singh. — (półkoks drobnosiarnisty).

Szczególnie atrakcyjne są te ostatnie. Dla przykładu podaje się ekonomiczną charakterystykę instalacji Parry'ego<sup>2)</sup> (Aluminium Company of America a. Texas Power Light Co) o wsadzie dobowym 8500 ton.

|                                        |               |
|----------------------------------------|---------------|
| Nakłady inwestycyjne                   | 11.500.000 \$ |
| Załoga ok. 100 pracowników             |               |
| roczny zysk z produkcji                | 3.500.000 \$  |
| % zwrotu kosztów inwestycyjnych w roku | 31%           |

Przy cenie węgla 1,025 \$ za 1 milion kcal koszty własne półkoks obniżają się do 0,722 \$ za 1 milion kcal.

Rentowność procesu jest zaskakująca. Przyczyn jej jest kilka, głównie jednak to olbrzymia przepustowość instalacji i kompletne prawie zautomatyzowanie ruchu.

Poza energetyką półkoks w USA znajduje coraz szersze zastosowanie w innych dziedzinach. Np. przy produkcji gazu syntezowanego zastąpienie węgla półkoksem powoduje obniżkę kosztów 1 miliona kcal z 2,70 \$ na 2,22 \$. Wschodnie okręgi ubogie w węgle chude stosują jako składnik schudzący wsad koksowniczy półkoks.

Planu rozbudowy wylewania są olbrzymie. Np. w pln. Dakocie (Atomic Energy Company) buduje się 3 elektrownie po 800 MW mocy, przewidziane na półkoks.

Poza podanymi państwami w wielu innych wylewanie dotąd nieaktualne nabiera coraz bardziej realnych podstaw rozwojowych. Prace są częściowo realizowane w sposób nowy i oryginalny, częściowo zaś opierają się na dotychczasowych wypracowanych metodach.

Radykalnym zmianom ulega gospodarka węglem w Związku Radzieckim<sup>14)</sup>. W Indiach w roku 1953 postawiono pierwszą doświadczalną instalację syst. Lurgi, podobnie jak ostatnio w Brazylii. Firma Otto uruchomiła duże zakłady w Japonii.

Dane powyższe powinny przemówić za całkowitą celowością wylewania węgla kamiennego także w Polsce i pchnąć je na bardziej realne tory niż to ma miejsce obecnie<sup>13)</sup>.

Za wylewaniem naszych węgla kamiennych przemawia bowiem szereg argumentów uzasadnionych naszymi potrzebami gospodarczymi:

a) Zapotrzebowanie istniejącego i rozbudowującego się przemysłu chemicznego na półkoks, który ma zastąpić brakujące ilości koks wysokotemperaturowego. (Dla wykorzystania potencjału produkcyjnego koksownie produkują koks opałowy i przemysłowy — można je przestawić także na produkcję koks hutniczego);

b) Znaczny deficyt koks do centralnych ogrzewań, który może być pokryty półkoksem;

c) Deficyt paliw płynnych oraz między innymi takich produktów jak fenole czy parafina, które można otrzymać ze smoł wylewnych;

d) Celowość stopniowego zastępowania bezpośrednio spalanych kamiennych węgla płomiennych i gazowo-płomiennych — ich półkoksem.

Baza surowcowa węgla typu 31 i 32 w Zagłębiu Śląskim jest wystarczająco duża przy jednoczesnym deficycie węgla koksowych, istnieją zatem realne możliwości rozbudowy wylewania nastawianego na cele opałowe, energetykę, przemysł chemiczny, nowe metody produkcji koks hutniczego i in. Całkowita realizacja powyższego programu pociągnęłaby za sobą celowość zastosowania w naszych warunkach kilku metod przerobczych zależnie od własności spiekających surowca i rodzaju uziarnienia żadanego półkoks. Niemiecki program wylewania węgla kamiennego na Śląsku, częściowo zresztą zrealizowany, nastawiony na maksymalną wydajność półkoks kawałkowego i prąsmyły przerabianej na paliwa płynne ograniczał się w zasadzie do węgla mało względnie średnio spiekających z pominięciem węgla w ogóle niespiekających.



Tablica 5. Średni uzysk produktów przy destylacyjno-rafinacyjnej przeróbce prasmoły z miliona ton węgla kamiennego

Uzysk prasmoły — 80.000 ton  
Uzysk benzyny z gazu — 7.500 ton

| Produkty                           | % na prasmołę<br>+ benz. gazową |               | ton          |               |
|------------------------------------|---------------------------------|---------------|--------------|---------------|
|                                    | altern.<br>I                    | altern.<br>II | altern.<br>I | altern.<br>II |
| Benzyna raf. do 210°               | 10,9                            | 10,9          | 9538         | 9538          |
| Zasady piryd. do 210°              | 0,2                             | 0,2           | 175          | 175           |
| Fenol                              | 0,9                             | 0,9           | 788          | 788           |
| Krezole                            | 3,5                             | 3,5           | 3052         | 3052          |
| Olej diesl. sur. 210—300°          | 23,8                            | —             | 20825        | —             |
| Olej diesl. odfenol. 210—300°      | —                               | 13,1          | —            | 11463         |
| Olej ciężki sur wy 300°            | 10,9                            | —             | 9537         | —             |
| Parafina (t. k. 50°)               | —                               | 0,6           | —            | 525           |
| Olej impregn. względnie<br>opałowy | —                               | 21,0          | —            | 18374         |
| Pak (70°KS)                        | 44,8                            | 44,8          | 39200        | 39200         |
| Straty                             | 5,0                             | 5,0           | 4375         | 4375          |

Pociągało to naturalnie za sobą odpowiedni dobór metod, który przedstawiał się następująco:

|              |                                      |  |
|--------------|--------------------------------------|--|
| met. Lurgi   | 1 zakład o 20 piecach w Blachowni    |  |
|              | o wsadzie rocznym 2,0 mil. t.        |  |
| met. Lurgi   | 1 zakład o 6 piecach w Oświęcimiu    |  |
|              | o wsadzie rocznym 0,6 „ „            |  |
| met. Didier  | 1 zakład o 36 komorach w Mysłowicach |  |
|              | o wsadzie rocznym 0,55 „ „           |  |
| met. Didier  | 1 zakład o 28 komorach w Oświęcimiu  |  |
|              | o wsadzie rocznym 0,4 „ „            |  |
| met. B. T.   | 1 zakład o wsadzie rocznym 0,5 „ „   |  |
| met. Koppers | 1 zakład o wsadzie rocznym 1,0 „ „   |  |
| met. Otto    | 1 zakład o wsadzie rocznym 1,0 „ „   |  |

łącznie o rocznym wsadzie 6,05 mil. t.

Z zakładów powyższych nadaje się do odbudowy względnie wykończenia część pieców Lurgi i 1 bateria systemu Didier. Uruchomienie więc powyższych zakładów stanowić winno pierwszy etap rozwoju naszego wylewnictwa.

Wbrew wszelkim logicznym przesłankom oddanie do eksploatacji powyższych zakładów napotyka na poważne trudności spowodowane głównie powstałym uprzedzeniem co do rzekomej nieprzerabialności prasmoły. Frakcje bowiem prasmoły otrzymywane bezpośrednio z pieców nie stanowią gotowych produktów handlowych i wymagają uprzedniej przeróbki. Główny sposób przerobu prasmoły w Niemczech to uwodornienie, nie mające jednak u nas szans rozbudowy w najbliższym okresie. Wyłania się więc konieczność innego przerobu prasmoły — najprościej drogą metod destylacyjno-rafinacyjnych i o to właśnie toczy się od kilku lat jałowy spór stwarzający zasadniczą przeszkodę pełnego wykorzystania wchodzących w rachubę zakładów. A sprawa napewno nie jest tak trudna do realizacji przy odpowiednio dobrym skoordynowaniu prac badawczych, projektowych, inwestycyjnych i naturalnie pewnym wkładzie kapitału. Jedno jest jasne, że po wprowadzeniu do praktyki przemysłowej przeróbki destylacyjno-rafinacyjnej w oparciu o doświadczenia krajowych zakładów przeróbki smoły i rafinerii naftowych, dającej produkty handlowe; sprawa wylewania węgla kamiennego w Polsce będzie brana poważniej. Dla przykładu podaje się możliwości uzysku produktów z prasmoły i benzyny gazowej przy pomocy podanej metody z 1 miliona ton węgla (roczny wsad 10 pieców Lurgi) (tablica 5).

Jak podano w pierwszym etapie będą u nas wchodziły w rachubę 2 metody wylewania systemu Lurgi i Didier przy założeniu, że rozwój wylewnictwa należy rozpocząć od rekonstrukcji nadających się do tego zakładów. Wsad dobowy 1 pieca Lurgi — ok. 300 ton, 1 komory systemu Didier ok. 40 ton.

Metoda Lurgi ma ograniczoną zasadniczo stosowalność dla węgla o optymalnej spiekalności 10—30, LR a więc praktycznie dla typu 32. Podyktowane to jest warunkami technologicz-

nymi procesu. W metodzie Didier przekroczenie górnych granic jest kłopotliwe ze względu na ruch ciągły wsadu w komorze wylewnej i możliwość tworzenia się zawisów przy zbyt- nym spiekaniu węgla. Stosować ją można natomiast dla niespiekających węgla typu 31, ponieważ zjawisko rozpadania się półkoku przy obsuwaniu się wsadu o ogrzewanej przepo- nowej komorze nie wpływa w sposób tak skomplikowany jak przy metodzie Lurgi, gdzie kawałki węgla ogrzewa się wla- czanymi bezpośrednio do wsadu gorącymi spalinami. Przy wyżej wymienionych spiekalnościach węgla półkoku, otrzyma- ny w piecach Lurgi z sortymentów względnie brykietów (co podraża koszty ale stanowi najlepszy sposób uśrednienia wsadu), jest kawałkowaty i ma średnią wytrzymałość mecha- niczną. Dodatkia cechą pieców stanowi ich duża przepusto- wość, stosunkowo mała obsługa, duża ekonomia ciepła. Do wad należą: rozcieńczony spalinami nadmiarowy gaz (war- tość opałowa ok. 2000 kcal/Nm<sup>3</sup>), częściowa tylko możliwość wykorzystania zdolności spiekających węgla, co wynika z roz- kładu temperatur w wylewnicy. Gaz można podnieść do war- tości opałowej ok. 4500 kcal/Nm<sup>3</sup> przez stosowanie poddmuchu tlenowego w komorach spalania względnie obiegu rekupera- torowego gazów.

Piece Didier mają mniejszą przepustowość, dają jednak przez odpowiedni sposób ogrzewania więcej możliwości wykorzy- stania własności węgla słabo spiekających w celu zwiększe- nia wytrzymałości półkoku. Niemieckie próby na instalacji doświadczalnej wykazały, że półkoks, a raczej już koks ni- skotemperaturowy, otrzymany z węgla typu 32 może być pod względem wytrzymałości mechanicznej użyty do celów me- talurgicznych. Inna dodatnia cecha to mocny gaz, który mo- że być włączony w sieć dalgazu względnie w wypadku są- siedztwa zakładów syntezy stanowi surowiec do produkcji gazu syntezowanego przez konwersję. Możliwości produkcji wytrzymałego półkoku są jeszcze większe przy przepono- wych metodach ze stalowymi ścianami wąskich komór wy- tlewnych, które gwarantują jeszcze szybsze ogrzewanie niż to ma miejsce przy proponowanych piecach ceramicznych (Didier, Koppers, Otto).

Gdyby więc zaszła potrzeba otrzymania wytrzymałego pół- koku z węgla słabo spiekających typu 31 względnie zwięk- szenia wytrzymałości półkoku z typu 32, to w pierwszym rzędzie należy brać pod uwagę metody Krupp-Lurgi wzglę- nie B. T. ze stalowymi komorami.

Poważnie należałoby poza tym przeanalizować możliwość stosowania pieców tunelowych gwarantujących bardzo szyb- kie ogrzewanie węgla.

Naturalnie żadna z tych metod nie zapewnia możliwości otrzymania dobrego kawałkowatego półkoku z niespiekają- cych węgla typu 31. Biorąc pod uwagę ich przeróbkę termicz- ną należy z góry zrezygnować z wylewania nastawionego na produkcję półkoku kawałkowatego, a przeciwnie nastawić się na półkoks drobnoziarnisty względnie pył.

Cel ten można osiągnąć w dwojaki sposób: wylewać wę- giel metodami popularnymi a otrzymany półkoks jeszcze do reszty rozdrabniać i mleć, względnie wylewać już rozdrob- niony węgiel unikając wtórnego mielenia. Możliwość tę da- ją przede wszystkim wysoko wydajne metody fluidyzacyjne.

Paliwo takie stosowane byłoby jako opał w kotłowniach, energociępłowniach, a w dalszej perspektywie dla wspomnia- nych nowych procesów technologicznych zgazowania, wytopu surowki i innych.

Korzyści ekonomiczne takiego użytkowania wynikają:

a) Z dużej jednorodności paliwa stałego pod względem fi- zycznym i chemicznym, co pociąga za sobą lepszą ekonomię procesów spalania;

b) Z wyzyskania ciekłych produktów odgazowania do celów chemicznych względnie do produkcji paliw płynnych;

c) Ze znacznego uzysku gazu opałowego przez co wylewa- nie stanowiłoby jeden z zasadniczych procesów gazyfikacji kraju.

#### Wnioski

Niektóre stosowane obecnie metody użytkowania węgla kamiennego wymagają krytyki i rewizji, przy czym należy wychodzić z założenia, że spalanie bezpośrednie węgla bez uprzedniego wydzielenia części lotnych jest nieracjonalne. W zasadzie wszystkie węgle kwalifikujące się do tego celu należy poddać odgazowaniu zależnie od typów węgla jedna z następujących metod:

wylewanie,  
nowe metody koksowania,  
gazownictwo klasyczne,  
koksownictwo klasyczne.



Koksownictwo klasyczne będzie nadal stosowane w zależności od bazy surowcowej deficytowych węgla koksowych. Możliwość częściowego rozszerzenia tej bazy na inne węgle zależy od usprawnienia technologii klasycznego koksowania.

Wobec zaostrego deficytu koksu metalurgicznego zachodzi potrzeba opracowania i wprowadzenia do praktyki przemysłowej nowych metod koksowania w oparciu o węgle słabiej spiekające niż koksowe. Gazownictwo klasyczne należy w zasadzie uważać za zanikający proces technologiczny wobec usprawnienia gospodarki gazu koksowniczego, budowy sieci dalgazu, wprowadzenia do produkcji gazu mocnego z nowych metod zgazowania.

Wytłewanie należy uważać za metodę przyszłości odgazowania węgla płomiennych i gazowo-płomiennych, które stanowią dużą część zasobów światowych, są przeważnie spalane i w niewspółmiernie małym stopniu poddawane odgazowaniu.

Wobec tego, że w tej grupie są węgle niespiekające i słabo spiekające, dające półkoks o pewnej wytrzymałości mechanicznej — technologia procesu wytłewania winna być nastawiona na:

- a) półkoks kawałkowaty przy węglach słabo spiekających
- b) półkoks drobnoziarnisty wzgl. pył przy węglach niespiekających.

O ile półkoks kawałkowaty jest produktem łatwym do wprowadzenia, o tyle racjonalne zużytkowanie pyłu i sortymentów drobnoziarnistych będzie wymagało opracowania wzgl. spopularyzowania spalania pyłowego (zakłady energetyczne, kotłownie), nowych metod zgazowania, wytopu surowki i in.

Przegląd sytuacji zagranicą pozwolił wyciągnąć wniosek, że wytłewanie jako proces termicznej przeróbki węgla kamiennego będzie odgrywało w przyszłości dużą rolę.

Względy powyższe przemawiają za rozbudową tej gałęzi przemysłu w Polsce, gdzie istnieją dogodne warunki surowcowe przy jednoczesnym deficycie koksu hutniczego, opałowego, paliw płynnych oraz znikomej gazyfikacji kraju. Łączy się z tym ściśle potrzeba zwrócenia uwagi na większe zużytkowanie w celach przemysłowych drobnych sortymentów wzgl. pyłu półkoksu i koksu.

Otrzymano 20.VII.55

#### Literatura

1. G. Lorenzen, *Brennstoff-Chem.*, **28**, 324 (1951)
2. R. G. Minet, H. B. Smitte, Jr. C. A. Trilling, *Chem. Eng. Progr.*, **50**, 342 (1954)
3. E. Ayres, *Chem. Eng. News*, **33**, 2876 (1954)
4. E. Trezczanowicz, J. Abramowicz, *Przem. Chem.*, **11**(34), 2 (1955)
5. A. Lissner, *Freiberger Forschungshefte*, **A23**, 91 (1954)
6. J. Nadziakiewicz, B. Roga, *Zagadnienie produkcji koksu metalurgicznego z węgla słabo koksujących i niekoksujących* (w druku)
7. E. Stief, *Das Gas u. Wasserfach*, **95**, 261 (1954)
8. W. Lewandowski, S. Rosiński, *Przegl. Gór.*, **6**(37), 255 (1950)
9. Ch. J. Hansen, *Brennstoff-Chem.*, **28**, 97 (1951)
10. B. Roga, J. Kowalski, *Przegl. Gór.*, **5**(36), 888 (1949)
11. A. Szpilewicz, *Węgiel*, **7**, 34 (1950)
12. R. E. Zinn, *Chem. Eng. Progr.*, **33**, 3 (1954)
13. *Zagadnienia chemicznej przeróbki węgla. Materiały ze Zjazdu Naukowo-technicznego*, Gliwice 1953, Warszawa 1955
14. E. F. Czukanow, *Za ekonomiju topliwa*, **7**, 1 (1950)

## Na marginesie dyskusji o rozwoju przemysłu węglpochodnych

M. Lenartowski

668.731.3/4

Tocząca się w Polsce od szeregu lat ze zmieniającym się okresowo ożywieniem dyskusja na temat kierunków rozwoju naszego przemysłu chemicznego na bazie węglpochodnych rzadko ujmuje kompleksowo całość zagadnień związanych z racjonalnym zużytkowaniem ciekłych produktów chemicznej przeróbki węgla. Placówki naukowo-badawcze w związku z rosnącą masą towarową smoły koksowniczej i benzolu surowego przeliczają ją na zawarte tam związki aromatyczne. Wynikają stąd bardzo duże, potencjalne ilości takich związków jak: benzen, naftalen i ich homologi, antracen, karbazol, acenaften, kumen, inden, fenole, zasady aromatyczne i wiele innych.

Dalszy tok rozumowania, logiczny z punktu widzenia chemików-technologów, wymaga wówczas celem wyodrębnienia tych substancji daleko idącej rozbudowy instalacji przerobczych, a w następstwie uruchamiania dalszych mocy produkcyjnych w przemysłach użytkujących wytworzone związki (organika, farmacja, tworzywa sztuczne).

Eventualny brak widoków zbytu krajowego nie stanowi tu zasadniczej przeszkody, gdyż wiadomo, że znaczna część czystych aromatyków i produktów ich dalszego przerobu stanowi poszukiwane artykuły eksportowe.

Przytoczonemu wywodowi nie można odmówić słuszności, lecz równocześnie uwzględnić należy szereg poważnych zagadnień pochodnych, jeśli postawiony powyżej problem będziemy uważać za główny.

Zacznę od sprawy stosunkowo prostszej tj. od przerobu benzolu surowego. Ze względu na to że główną rolę odgrywa u nas benzol koksowniczy, którego indywidua chemiczne łatwiej wyodrębnić w odpowiadające normom produkty, ograniczę się do uwzględnienia tylko tego surowca, uważając, że i nadal benzol gazowniczy będzie używany do wyrobu rozpuszczalników i do mieszanek pędnych.

Otóż wzrost ilości surowca benzolowego z koksowni raczej tylko wymagać będzie rozszerzenia bazy przerobowej bez istotnych zmian w schemacie technologicznym, gdyż już obecnie przerabia się go głównie na produkty czyste lub do nich bardzo zbliżone.

Dodatkowym zagadnieniem może być tylko możliwie całkowite uchwycenie zawartych w benzolu koksowniczym zasad or-

ganicznych i fenoli oraz kwestia wyodrębniania w razie zapotrzebowania pewnych wyższych homologów, a wreszcie zaostrezenie warunków jakościowych przy czystych produktach ze względu na eksport czy na wymagania przesyłu chemicznego.

Również otrzymywane żywice muszą ulec poprawie i ostrzejszemu różnicowaniu. Zasadniczo więc problemy technologiczne nie stanowią tu kłopotu, metody przerobu są znane i wymagają najwyżej pewnych udoskonaleń. Bardziej złożona jest jednak sprawa dalszego zużycia otrzymanych związków.

W ciągu realizacji planu 6-letniego okazało się, że przemysł chemiczny nie okazywał zapotrzebowania na takie ilości pochodnych surowca benzolowego, jakie odpowiadałyby jego „apetytom” zgłaszanym w r. 1949. Niektóre produkty, uważane pierwotnie za szczególnie ważne i cenne, z trudem znalazły zbyt za granicą, gdy małe zużycie krajowe doprowadziło do zapełnienia wszelkich rozporządzalnych zbiorników.

O ile więc nie chcemy wrócić do ekonomicznie niewłaściwej koncepcji przerabiania większości benzolu surowego na paliwo silnikowe, musimy mieć albo całkowitą pewność, że odbiór ze strony chemii (dotyczy to szczególnie benzenu) faktycznie wzrośnie i to zgodnie z planowanymi terminami, albo też trzeba w poważny sposób zająć się należytyim zorganizowaniem regularnego odpływu produktów za granicę.

Oznacza to w pierwszym rzędzie stworzenie wystarczającego parku zbiornikowego w gestii organizacji eksportowych, zlokalizowanego najlepiej w portach morskich. Bez tego bowiem nieuniknione stają się poważne zaburzenia produkcyjne, wynikające z trudności magazynowania gromadzących się wyrobów ciekłych. Przemysł koksochemiczny nie może stać przed ewentualnością nie tylko zatrzymywania instalacji przerobu benzolu, ale jak to często obecnie grozi przed koniecznością wstrzymania wymywania benzolu z gazu koksowniczego.

W tych warunkach rzecz jasna bardziej racjonalne byłoby zorganizowanie buforowego odbioru benzolu motorowego przez rynek krajowy.



Drugim warunkiem dla właściwego ustawienia produkcji na eksport jest uzyskanie długoterminowych kontraktów na duże ilości produktów o ustalonych parametrach jakościowych. Zrozumiałe jest, że przy dorywczym szukaniu odbiorców na małe nawet ilości artykułów stawia się przemysł wobec konieczności produkowania każdej partii towaru według innych norm, co niepomnie utrudnia proces wytwórczy i często staje się przyczyną reklamacji.

Lata 1954 i 1955 musimy więc raczej uważać za okres zdobywania rynków i doświadczeń w eksporcie węglopochodnych, na przyszłość jednak nasze organizacje eksportowe muszą zdać sobie sprawę z tego, że polski przemysł koksochemiczny produkujący coraz więcej artykułów musi otrzymać stałych odbiorców wymagających dużych partii towaru jednolitej jakości. Stajemy się już obecnie producentem takiej wagi, że dyktowanie nam specjalnych warunków na niewielkie ilości jakiegos produktu masowego nie powinno być uwzględniane.

Zagadnienia związane z przerobem smoły częściowo są zbliżone do wyżej omawianych, mają jednak jeszcze inne aspekty.

Bezsprzecznie jest celowe wyodrębnienie jak największej części związków ze smoły i oddawanie je poszczególnym branżom chemii do dalszego przerobu. Ale i tu jest nieodzowne powiązanie terminów uruchamiania nowych produkcji z konkretnymi terminami wzrostu zapotrzebowania u odbiorców.

Przemysł koksochemiczny poza tym ma ciężkie zadania inwestycyjne, aby zagwarantować przerób rosnącej puli smołowej przynajmniej w fazie wstępnej, prowadzącej do produktów masowych, jak smoły drogowe, budowlane, olej impregacyjny i pak, olej antracenowy i inne.

Otóż wiązanie poważnych sum na budowę urządzeń, może niezbyt dużych ale bardziej skomplikowanych, celem zwiększenia asortymentu i ilości wytwarzanych związków czystych musi być uwarunkowane istotnym zapotrzebowaniem na te artykuły.

Główna trudność leży tu w fakcie, że zarówno wśród koksochemików, jak i szczególnie wśród chemików, mówiło się

a co gorsze nawet czasem planowało się produkcję, dla których metoda nie zawsze była technologicznie opanowana, a istniała jedynie koncepcja wynikała z prac naukowo-badawczych.

Zasadą w takich przypadkach musi być jak najściślejsza konkretyzacja zamierzeń zarówno pod kątem metody, jak i pod kątem ilościowego zapotrzebowania. Należy się oprzeć na na- bytej dokumentacji importowanej, albo na realnych wynikach półtechnicznych w wypadku metod własnych.

Jeszcze raz chcę tu podkreślić, że brak należytych uzgodnień może spowodować, iż produkt koksochemiczny, który ni- znajduje w porę planowanego poprzednio zbytu w kraju, po- stawi nas znowu przed zagadnieniem dorywczego organizowa- nia eksportu.

Ze względu na to że możliwość eksportu często bywa okre- sowym zjawiskiem koniunkturalnym, ryzykowne jest anga- żowanie się w budowę instalacji mających pracować głównie dla wywozu, gdyż w terminie uruchamiania urządzeń sytuacja rynkowa może już być inna. Dlatego trzeba przy tego rodza- ju produktach myśleć zawsze o możliwości dalszego przerobu w kraju. Jako przykłady można tu podać naftalen prasowany lub benzen.

W zasadzie program winien być nastawiony na ich prze- rób w kraju w pierwszym przypadku na naftalen czysty, w drugim przede wszystkim na fenol, a eksport stanowić tylko uboczną stronę zagadnienia i wyrównywać rozbieżności mię- dzy produkcją a zbytem wewnętrznym.

Pamiętać bowiem należy, że eksport jest tym korzystniej- szy i gospodarczo bardziej uzasadniony, im obejmuje wyżej uszlachetnione produkty.

Zbyt szczupłe ramy tego artykułu nie pozwalają na bardziej szczegółowe omówienie złożonej problematyki przedmiotu. Zamierzeniem moim było zwrócenie uwagi na konieczność bardzo wnikliwej analizy techniczno-ekonomicznej przy usta- laniu linii rozbudowy przerobu węglopochodnych i związa- nych z nią gałęzi przemysłu chemicznego, tak aby pożądan- y z wszech miar entuzjazm naukowców i technologów regu- lowany był przesłankami gospodarczymi dotyczącymi celowości i możliwości inwestycyjnych oraz zbytu nowych wytworów.

## Notatka z praktyki w Związku Radzieckim

M. Skowerski

661.25(47)

Trzymiesięczna praktyka w fabrykach kwasu siarkowego w ZSRR pozwoliła nam poznać ogromną ilość spraw i zagad-nień z dziedziny produkcji kwasu siarkowego.

Obok zagadnień technicznych zetknęliśmy się bezpośrednio z radzieckim robotnikiem, z jego pracą, życiem i stosunkiem do fabryk, w których pracuje.

Nasza praktyka przebiegała w bardzo przyjemnych warun-kach. Na każdym kroku spotykaliśmy się z przyjaźnią, szcze- rością i gotowością udostępnienia nam wszystkiego, co uspra-wnia produkcję kwasu siarkowego. Kierownicy oddziału kwa- siarni: Kliachin w Winnicy i Wasiliew w Woskriesiensku spęd- zali wiele godzin dziennie z nami dyskutując o ciekawych zagadnieniach i dzielili się z nami swym bogatym doświad- czeniem. Poznawaliśmy organizację pracy oddziałów produk- cyjnych ułatwiających wzorowe prowadzenie technologiczne- go procesu.

Praktyka nasza była tym ciekawsza, że odbywaliśmy ją w fabrykach starych, ale zintensyfikowanych, a wspaniałe wy- niki, jakie w nich są osiągane, tymbardziej należy podkreślić, że notowano tu te wszystkie trudności jakie napotyka się przy intensyfikacji starych fabryk. Ponieważ mamy za sobą poważny etap intensyfikacji fabryk kwasu siarkowego w Pol- sce, intensyfikacji przeprowadzonej według wskazówek i przy pomocy specjalistów radzieckich, z zaciekawieniem i zdumie- niem oglądaliśmy to wszystko, co tu osiągnięto w porówna- niu ze stanem naszych fabryk.

Musimy niestety stwierdzić, że fabryki kwasu siarkowego i superfosfatu w Związku Radzieckim stoją pod względem po- stępu technicznego i BHP na znacznie wyższym poziomie niż fabryki polskie.

Wyższość ta przejawia się również w lepszym wykorzysta- niu aparatury, wskaźnikach techniczno-ekonomicznych, obni-żce kosztów własnych i całkowitym prawie wyeliminowaniu wypadkowości w czasie pracy.

Praktykę naszą odbywaliśmy zasadniczo w dwóch zakładach

chemicznych w kombinacie chemicznym w Woskriesiensku i fabryce kwasu siarkowego i superfosfatu w Winnicy.

Pierwszy zakład obejmował między innymi oddział kwasu siarkowego kontaktowego, wieżowego i oddział superfosfatu.

Najbardziej charakterystyczną cechą urządzeń w oddziale kwasu siarkowego jest wysoka ich intensywność. W prażal- ni pirytu średnie obciążenie pieców półkowych wynosi więc ponad 225 kg/m<sup>2</sup>/24h pirytu 45-procentowego. Spotyka się tu przeważnie piece typu W.Ch.Z. (Woskriesienskiej Chemicz-nej Kombinacji). Piece te zasadniczo są podobne do spotykanych u nas pieców mechanicznych, a zasadnicza różnica polega na innej konstrukcji wałów i ramion. Wał posiada większą śred- nicę niż np. wały pieca „Lurgi”, a kanały powietrzne do chł- dzenia wału i ramion posiadają konstrukcję umożliwiającą przy wspomnianym wyżej obciążeniu osiągać temperaturę wychodzącego z wału powietrza poniżej 200°C. Tu właśnie leży cała tajemnica wysokiego obciążania pótek pirytem. W naszych warunkach przeciętne obciążenie pieców półko- wych nie przekracza 150 kg/m<sup>2</sup>/24h pirytu 40% S i jedynie w Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych obciążenie to z powodzeniem podniesiono do 180 kg/m<sup>2</sup>/24h.

Nawet przy tym jednak obciążeniu temperatura powietrza chłodzącego u wylotu wału przekracza 350°C., a w niektórych zakładach nawet 400°C. Jasne, że w tych warunkach nastę- puje niebezpieczne przegrzanie wału i ramion, gięcie i pę- kanie, co skracca żywotność tych elementów i poważnie za- kłóca reżim technologiczny.

Znaczną poprawę przyniosłoby tu stosowanie na odlewy wa-łu i ramion żeliwa z dodatkiem 20% chromu. Stwierdziliśmy właśnie, że fabryki w ZSRR przy obciążeniach powyżej 225 kg/m<sup>2</sup>/24h pirytu 45% S stosują zwykle szare żeliwo. W dyskusji ze specjalistami radzieckimi dowiedzieliśmy się, że planowane, a nawet realizowane, jest już stosowanie że- liwa z dodatkiem chromu na odlewy ramion, ale jednocześnie czynione są próby dalszego podnoszenia obciążenia do 300 i wyżej kg pirytu 45%.



Niezmierznie korzystne dla nas było zetknięcie się w jednej z fabryk radzieckich z piecami „Lurgi”, identycznymi ze znajdującymi się w kilku naszych fabrykach kwasu siarkowego, do których przystosowano wały W.Ch.Z. Zmieniło to zupełnie warunki pracy tych pieców, a przy obciążeniu  $200 \text{ kg/m}^2/24\text{h}$  chłodzenie było dostateczne i temperatura powietrza opuszczającego wał nie przekraczała  $220^\circ\text{C}$ . Mając na myśli podobną przebudowę pieców mechanicznych u nas, zwróciliśmy się do kierownictwa Zakładu z prośbą o uzyskanie dokumentacji na wały i ramiona pieców W.Ch.Z.

Dokumentację otrzymaliśmy i w niedługim już czasie rozpoczęliśmy przebudowę pieców. Umożliwi to poważną intensyfikację pieców mechanicznych.

Poważną trudnością przy wysokich obciążeniach pieców jest szlakowanie pirytu w wysokich temperaturach. W fabryce kwasu siarkowego w Winnicy trudności w szlakowaniu rozwiązywane były w różny sposób. Najczęściej stosowany sposób spotykany również w innych fabrykach polegał na powiększeniu otworu wokół wału na półce trzeciej, a czasem piątej. Piryt spada wtedy z drugiej półki na piątą (a w wypadku braku pierścienia uszczelniającego na siódmą półkę), spalając się w zawieszynie. Część spadającego pirytu zostaje osadzona na półce trzeciej przez idące w przeciwnym kierunku powietrze. W tym samym Zakładzie w Winnicy wyburzono na jednym z pieców trzecią półkę całkowicie, nie zmieniając poza tym innych szczegółów pracy pieca. Piec pracował normalnie a szlakowanie zostało wyeliminowane całkowicie. Sprawa szybkości obrotu wałów nie jest jeszcze całkowicie zbadana przy zmiennych obciążeniach pieców, niemniej obroty nie mogą być za wolne (jeden obrót wału w ciągu półtorej minuty). Przy dużych obciążeniach pieców stosowane jest dozowanie powietrza na całej jego wysokości (przez otwory w drzwiczkach pieców).

Zmniejsza to temperaturę wewnątrz pieca i nie wpływa na zawartość siarki w wypałkach.

Wspominając o pracy prażalni należy poruszyć sprawę materiału, z jakiego budowane są tu coraz częściej piece. Wykonane są one z tak zwanego zbrojonego betonu żaroodpornego. Zalety tego pieca są następujące: niższy koszt budowy o około 1/3, łatwość i szybkość wykonania, większa trwałość od normalnych pieców murowanych kształtkami szamotowymi i pewne zalety w eksploatacji pieca. Piec z betonu żaroodpornego mniej się szlakuje, a pirynt na półce suszącej łatwiej wysycha.

Piec ten nie potrzebuje żadnego wstępnego wypalania, gdyż następuje ono w normalnej jego eksploatacji.

Sam beton żaroodporny jest tym ciekawszy jako materiał, że jest łatwo dostępny i może być stosowany do budowy wszelkich agregatów cieplnych. W ZSRR z betonu żaroodpornego budowane są piece do spalania pirytu, mechaniczne i zawieszinowe, piece martenowskie, fundamenty pieców hutniczych itp. Materiałami stosowanymi do betonu żaroodpornego jest szamot jako napelniając, czynnikiem wiążącym jest szkło wodne, a przyspieszaczem wiązania fluorokrzemian sodu.

Wysoka intensywność prażalni pirytu o wydajności ogromnej ilości metrów sześciennych  $\text{SO}_2$  stwarza w konsekwencji konieczność lepszego wykorzystania aparatury czyszczącej gaz i przerabiającej go na kwas siarkowy. Na pracę elektrofiltrów suchych kładzie się bardzo duży nacisk i nie dopuszcza do przekroczenia pyłu ponad  $0,2 \text{ g/m}^3$  gazu. Wykonywane na każdej zmianie analizy stopnia zapylenia informują o każdym zaburzeniu w pracy odpylaczy elektrycznych.

Intensywność systemu wieżowego w Winnicy wynosi  $200 - 210 \text{ kg/m}^3$ . Przy tej ogromnej intensywności zużycie kwasu azotowego nie przekracza  $22 \text{ kg}$  na jedną tonę. System

wieżowy w Woskresiensku przy wydajności  $100 \text{ kg/m}^3$  zużywa tylko  $18 \text{ kg}$  kwasu azotowego na jedną tonę.

Takie wskaźniki można uzyskać tylko przy dokładnym przestrzeganiu reżimu technologicznego.

Parametrów wpływających na proces technologiczny w systemie wieżowym jest bardzo dużo i nie wszystkie przestrzegane są przez obsługujący personel. Parametry te uszeregowano według ich ekonomicznej ważności i szybkości wpływu na proces. Nitrozę, temperaturę nitroz i rozchód  $\text{HNO}_3$  utrzymuje się na stałym poziomie, a operatywnymi parametrami kierowania procesu jest dotleniacz i woda. Tylko w tym wypadku, kiedy przy pomocy tych czynników nie da się szybko uregulować procesu, można zmienić ilość dodawanego kwasu azotowego, a w końcu temperaturę nitroz.

Wpływ temperatury nitroz na zużycie kwasu azotowego przedstawiony jest w tabeli 1. Cyfry zawarte w niej podają również najważniejsze parametry charakterystyczne dla Winnickiej Fabryki Kwasu Siarkowego.

Szczególną uwagę przy pracy systemu wieżowego zwraca się w ZSRR na równomierność zraszania wież. Na drodze doświadczeń stwierdzono, że najlepsze zraszanie otrzymuje się przy zastosowaniu jednej turbinki rozpylającej.

W systemie kontaktowym poświęca się również dużo uwagi zraszaniu wież myjących. Charakterystyczną cechą oddziały wież myjących jest tu wyeliminowanie ołowiu jako tworzywa. Wieże i zbiorniki wykonane są ze stali i murowane. Kwas obiegowy podawany jest na wieże przy pomocy pomp żelazokrzemowych lub faolitowych. Również rurociągi tłoczące wykonane są z tego samego materiału.

Zasadą pracy wież myjących jest schładzanie gazu kwasem o jak najniższej temperaturze, stąd znaczna powierzchnia czynna chłodnic kwasowych.

Oddział myjący w kontaktowej fabryce w Związku Radzieckim jest małą fabryczką wieżową produkującą kwas siarkowy do produkcji superfosfatu w ilości  $5 - 8\%$  całkowitej właściwej produkcji. Szlam osadzający się w odstojnikach, zbiornikach i wieżach jest skrupnie zbierany i służy do otrzymywania selenu.

Do utleniania  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  stosowane są katalizatory wanadowe.

Utlennianie zachodzi w aparatach kontaktowych o nazwie K—39. Są to aparaty o konstrukcji umożliwiającej znaczną wydajność kwasu z kilograma masy przy wysokim stopniu przemiany. Średnio z  $1 \text{ kg}$  masy otrzymuje się  $7,5 - 9 \text{ kg}$  kwasu siarkowego przy przemianie nie niższej od  $96\%$ . Aparat K—39 posiada cztery półki, na których ułożone jest około  $10 \text{ t}$  masy kontaktowej. Między półkami z masą znajdują się wwalcowane rury stalowe służące jako wewnętrzne wymienniki ciepła. Gaz idący do reakcji nagrzewa się w zewnętrznym, a następnie w wewnętrznych wymiennikach ciepła, a po reakcji jest chłodzony idącymi w przeciwnym kierunku gazami.

Zaletą tego aparatu jest obok dużej wydajności łatwość eksploatacji i remontu.

Praca tego oddziału przebiega bez zarzutu, mimo znacznej szybkości liniowej gazu w systemie absorpcyjnym. Zraszanie kwasem wież absorpcyjnych jest odmiennie niż u nas w kraju.

Wieżę wypełnioną są pierścieniami Raschiga o przekroju  $50 \text{ mm}$  a kwas podawany jest pod ciśnieniem pompy przez specjalne dysze rozpylające.

Należy zaznaczyć, że wysoka intensyfikacja urządzeń produkcyjnych kwasu siarkowego w Związku Radzieckim jest wynikiem doskonałej organizacji i współpracy robotników z pionem technicznym. Awaryjnie prawie zupełnie nie mają miejsca, a przypadkowych postojów w fabrykach, które zwiędziliśmy nie notowano od dłuższego czasu. Na przykład oddział kwasu siarkowego w Woskresiensku od przeszło dwóch

Tabela 1

| Miesiące                                        | Temperatura nitroz na wieżach |     |    |       |     |    | Zawartość<br>tlenków azotu<br>za wieżami |      | Procent nitrozy na wlocie<br>do wież |       |       |      | Inten-<br>sywn.<br>syste-<br>mu | Zuży-<br>cie<br>HNO <sub>3</sub><br>w kg<br>na t |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|-----|----|-------|-----|----|------------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|-------|------|---------------------------------|--------------------------------------------------|
|                                                 | Wlot                          |     |    | Wylot |     |    |                                          |      |                                      |       |       |      |                                 |                                                  |
|                                                 | II                            | III | IV | II    | III | IV | I                                        | II   | I                                    | II    | III   | IV   |                                 |                                                  |
| Stycz., luty, marzec, kwiec., paźdz.<br>Średnio | 75                            | 60  | 33 | 99    | 72  | 48 | 6,83                                     | 1,35 | 4,99                                 | 13,87 | 12,73 | 0,84 | 203,3                           | 21,7                                             |
| Czerw., lipiec, sierp., wrzes.<br>Średnio       | 81                            | 70  | 42 | 105   | 80  | 58 | 7,59                                     | 1,49 | 5,05                                 | 13,75 | 12,62 | 0,75 | 200,4                           | 26,7                                             |



lat nie miał nieplanowanego postoju, a zaznaczyć trzeba, że planowanych postojów nie ma więcej jak jeden raz w miesiącu.

Momenty te są dla produkcji kwasu siarkowego szczególnie ważne, gdyż każdy najmniejszy postój przynosi ubytek produkcji, rozregulowanie procesu technologicznego i zanieczyszczenie okolicy szkodliwymi gazami.

Na ten idealny bezawaryjny sposób prowadzenia Zakładu składa się kilka czynników. Pierwszy to istnienie rezerwowych urządzeń pozwalających na podłączenie poszczególnych agregatów do ruchu bez chwili przerwy.

Pieć posiadają rezerwowe wentylatory, aby nie dopuścić do przegrzania waku i ramion. Zapasowe pompy przy wieżach dzięki nienagannie pracującym zaworom mogą być każdej chwili oddane do ruchu, a nawet chłodnice ocirkowe na wypadek pęknięcia podzielone są na poszczególne segmenty, które można wyłączyć z ruchu i naprawić.

Drugim czynnikiem jest ściśle przestrzeganie reżimu technologicznego. Jest on tu prawem, od którego nie wolno odstąpić, a najmniejsze niedociągnięcia są natychmiast wychwytywane i likwidowane. Kontrola reżimu technologicznego ułatwiana jest dzięki dobrej aparaturze pomiarowej. Samorejestrujące aparaty do pomiaru stężenia  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , temperatur i ciągów pozwalają obsługującemu personelowi na spostrzeżenie każdego odchylenia. Zainstalowane urządzenie regulujące i rejestrujące stężenie kwasu siarkowego umożliwia wzorowe prowadzenie absorpcji.

Zapisywanie parametrów i wskaźników dotyczących procesu odbywa się na jednym arkuszu, co pozwala kierownictwu szybko zorientować się w całokształcie pracy fabryki.

Dalszym momentem wpływającym dodatnio na pracę fabryki kwasu siarkowego w ZSRR jest sposób prowadzenia zmian produkcyjnych, szkolenie, współzawodnictwo i stopień uświadomienia robotników.

Przyjmowanie zmian następuje w tzw. „czerwonym kąciku”, gdzie zbiera się zmiana mająca pracę przyjąć. Kierownik danej zmiany przeprowadza analizę pracy swej zmiany za dzień ubiegły, informuje o sprawach jakie miały miejsce na dwóch poprzednich zmianach, oraz nakreśla plan pracy na dany dzień. Na odprawach tych przeprowadza się krytykę poszczególnych pracowników, jeśli zachodzi tego konieczność. Przy mniejszej ilości spraw związanych z fabryką czyta się na takiej odprawie prasę, omawia najważniejsze sprawy partyjne i związkowe. Odprawa taka trwa 10 do 15 minut, przy czym jest to wystarczająco długi okres czasu, by poruszyć najważniejsze sprawy.

W czasie naszej bytności na takich odprawach zaobserwowaliśmy jej wychowawczy wpływ na robotników i korzyści, jakie daje uczyć systematycznej pracy. Zorganizowaliśmy więc po powrocie do kraju podobne odprawy w Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych przy współudziale Rady Za-

kładowej i Podstawowej Organizacji Partyjnej. Obecnie po kilkumiesięcznej działalności „czerwonego kącika” w TZNF przekonano się, że jest on doskonałym czynnikiem wychowawczym i pomagał już niejednokrotnie usuwać poważne trudności techniczne w tym zakładzie.

Wiadomości fachowe, jakie posiadają technicy i inżynierowie radzieccy są duże i o tym świadczą dobitnie postęp techniczny, jaki cechuje ich zakłady. Zadziwiający jest przy tym wysoki poziom i wiadomości teoretyczne radzieckiego robotnika. W rozmowach z robotnikami stwierdziliśmy, że orientują się oni doskonale w zachodzącym technologicznym procesie i to nie tylko na tych stanowiskach pracy, które sami obsługują. Jest to wynikiem szeroko stosowanego szkolenia. Szkolenie prowadzone jest w różnej postaci i poświęca się temu zagadnieniu bardzo dużo uwagi. Przeszeregowanie pracownika jest możliwe tylko po ukończeniu przez niego szkolenia i zdaniu egzaminu. Szeroko stosowane są tu szkoły przodownictwa pracy, które pozwalają osiągnąć wyraźne efekty ekonomiczne. Najbardziej pasjonowało nas zagadnienie współzawodnictwa. We współzawodnictwie bierze tu udział sto procent załogi, ale propagowanie tej akcji jest tego rodzaju, że każdy pracownik wykonując swą normalną pracę czuje, że od jego starań i wysiłków zależy, jakie we współzawodnictwie weźmie miejsce. Jest to jak gdyby współzawodnictwo parametrowe. Referent współzawodnictwa posiada specjalny regulamin najlepszych parametrów dla każdego stanowiska.

Rejestracja tych parametrów pozwala codziennie, wykazać, która z trzech zmian była najlepsza. We współzawodnictwie mogą brać udział tylko te zmiany i oddziały, które wykonują swoje plany produkcyjne. Na specjalnych tablicach codziennie wypisywane są nazwiska tych, którzy osiągnęli najlepsze wskaźniki (w ciągu każdego dnia). Przodownikiem zostaje ten, kto przy wykonaniu planu produkcyjnego osiągnął największą ilość najlepszych wyników. Zwycięstwo we współzawodnictwie indywidualnym połączone jest z przyznaniem nagrody pieniężnej i dyplomu.

Przywiązanie pracowników do zakładu jest wielkie. Wypływa ono z przeświadczenia, że własną pracą podnoszą dobrobyt i potęgę swego kraju. Za ofiarną i sumienną pracę państwo daje robotnikom wiele cennych świadczeń. Pobory robotnika są stosunkowo wysokie, a wynagrodzenie za tzw. wystugę lat wahające się od 5 — 30% rocznych poborów pozwala na zaspokojenie nie tylko pierwszych potrzeb.

Praktyka w Związku Radzieckim dała nam bardzo dużo. Wiele cennych doświadczeń przekazanych nam przez specjalistów radzieckich zastosowaliśmy w naszych fabrykach kwasu siarkowego. Nasze znajomości zawarte z radzieckimi technikami i robotnikami nie urwały się — korespondujemy z nimi i wiemy, że gorąco cieszą się z naszych sukcesów i zawsze gotowi są udzielić nam pomocy, gdy z tym się do nich zwrócimy.

## Perspektywa wykorzystania w Polsce doświadczeń produkcji i nauki radzieckiej w dziedzinie antybiotyków

Z. Synowiedzki

Instytut Farmaceutyczny, Warszawa

616.778(47)

Podczas dwumiesięcznego pobytu w fabryce penicyliny i streptomycyny oraz w Wszechzwiązkowym Naukowo-Badawczym Instytucie Antybiotyków w Moskwie stwierdziłem, że produkcja antybiotyków stała się w ZSRR dużą i stale rozwijającą się gałęzią przemysłu farmaceutycznego.

Fabryki produkują na wielką skalę penicylinę, streptomycynę oraz aureomycynę (biomycynę), terramycynę, albomycynę, gramicydynę, syntomycynę, ekmolinę i inne antybiotyki.

Rozwój tej gałęzi przemysłu farmaceutycznego jest zabezpieczony przez rozwijające się przemysły: rolniczy (kukurydza), mleczarski (laktoza), spożywczy (krochmal), chemiczny (octan butylu, chloroform, aceton, metanol, wymienniki jonowe, itd) aparatury chemicznej (tanks fermentacyjne, przewody rurowe ze stali uszlachetnionej, zbiorniki, kompresory, zawory i wentyle z przygotowanego tworzywa), elektryczny (silniki, rozruszniki, instalacje elektryczne, aparatura pomiarowa) i inne.

Zaplecze techniczne i naukowe dla rosnącego przemysłu antybiotyków są instytuty.

W samej Moskwie znajdują się:

- 1) Wszechzwiązkowy Instytut Antybiotyków,
- 2) Instytut Nowych Antybiotyków Akademii Nauk Medycznych,
- 3) Instytut Mikrobiologii Akademii Nauk ZSRR,
- 4) Instytut Projektowania Aparatury Nietypowej i Budowy Fabryk Antybiotyków.

Instytuty opracowują metody w skali laboratoryjnej i w skali półtechnicznej, uruchamiają produkcję znanych i nowych antybiotyków oraz szkolą kadry dla przemysłu i potrzeb własnych.

Ten wspaniały rozwój placówek naukowo-badawczych wynika stąd, że w ZSRR we właściwy sposób rozumiano znaczenie lecznictwa przy pomocy antybiotyków, stosowania ich w szeregu chorób społecznych, w epidemiach, w chorobach zakaźnych, wenerycznych, jako leki zapobiegawcze, jako le-



ki dające możliwość zwalczania chorób na tle wirusowym oraz trzody chlewnej i drobiu.

Oceniono też właściwie wielkie znaczenie gos-  
sę w czasie pobytu w fabryce penicyliny w ZSRR, należało-  
podarcze antybiotyków, ich zastosowanie w weterynarii  
i w rolnictwie, przy racjonalnym przygotowaniu karmy dla  
Następujące osiągnięcia radzieckie, z którymi zapoznałem  
by adaptować w naszej fabryce penicyliny:

1. Przystosowanie szczepu radzieckiego „producenta peni-  
cyliny”, posiadającego większą niż u nas zdolność penicyli-  
nową.

2. Zastosowanie tańszej pożywki dla otrzymania materiału  
posiewnego oraz zastąpienie drogiej krystalicznej laktozy  
przez tańsze składniki.

3. Przyjęcie wygodnej techniki posiewu, rozmnażania, susze-  
nia posiewnego materiału oraz szczepienia.

4. Adaptowanie sposobu kontroli morfologicznych zmian  
procesu wzrostu i rozwoju grzyba „*Penicillium*”, oraz reje-  
strowanie faz pojawiania się spor pojedynczych i rozrośnię-  
tych, etapów rozwijania się spor i ich przetwarzanie w my-  
cellium, rozrośnięcia mycellium, powstawania tłuszczów  
w płazmie tkankowej, wakuoli, autolizy oraz szczegółowe  
obserwowanie biochemicznych zmian środowiska podczas bio-  
syntezy penicyliny (możliwość sterowania procesem).

5. Skonstruowanie i zmontowanie urządzenia do sterylizacji  
systemem ciągłym wielkich ilości płynnej pożywki przeznac-  
zonej do biosyntezy penicyliny. Urządzenie takie umożliwi  
zwiększenie zdolności produkcyjnej aparatury fermentacyj-  
nej (tanki) o 10 — 15%.

6. Zastosowanie szybkiej metody fizykochemicznej ilości-  
owego oznaczania zawartości penicyliny w roztworach octanu  
amylu i w buforach.

7. Uzupełnienie aparatury urządzeniami pomiarowo-kontrol-  
nymi z ZSRR pozwalającymi rejestrować i sterować proces-  
ami biochemicznymi.

Należałoby również wykorzystać doświadczenia z zakresu  
produkcji streptomycyny, stałoby się bowiem wtedy możliwe  
szybkie wybudowanie i uruchomienie fabryki streptomycyny  
w Polsce bez budowania instalacji dla półtechniki produkcyj-  
nej oraz wykonania projektów wstępnych i dokumentacji tech-  
nicznej, realizowanych u nas z trudem wskutek braku wy-  
kwalifikowanych kadr projektantów.

Z rozmów z inżynierami i technikami radzieckimi oraz czyn-  
nikami kierowniczymi wynika, że Związek Radziecki wykazuje  
chęć przyjęcia nam z pomocą w przekazaniu pełnej dokumen-  
tacji technicznej, wykonania w wyspecjalizowanych fabry-  
kach urządzeń chemicznych nietypowej aparatury, dostarcze-  
nia sprzętu i aparatury pomiarowo-kontrolnej, zmontowania  
fabryki i dokonania rozruchu całego obiektu, który umożliwi  
podjęcie dużej produkcji streptomycyny w Polsce.

W czasie pobytu mego w fabryce streptomycyny w ZSRR  
skonstatowałem prawidłowe rozwiązania aparatury eliminują-  
ce często spotykane u nas i nieuzasadnione rezerwy oraz  
wysokie koszty inwestycji. Przez otrzymanie wyżej wymie-  
nionych pomocy zwiększylibyśmy szereg państw (w którym  
znajdują się CSR, Bułgaria, Rumunia i Chiny), korzystają-  
cych z pomocy technicznej ZSRR w zakresie przemysłowego  
budownictwa penicylin.

Miałem możliwość wglądu w organizację szkolenia kadr w fa-  
bryce antybiotyków w Moskwie.

Odbywa się ono w sposób stały, indywidualnie, wzgl. zbior-  
owo. Szkolenie ma na celu podwyższenie kwalifikacji i prze-  
kazanie doświadczeń robotnikom, technikom i inżynierom  
przez przydzielonych wykwalifikowanych robotników, maj-  
strów brygadzystów i inżynierów.

Organizowane są kursy nauczania drugiego zawodu, (np.  
ślusarz uczy się obsługiwać agregat wieloaparatowy) pozna-  
wania nowej technologii i przebiegu procesów np. fermentacji,  
obsługiwanie aparatów pomiarowych, maszyn, poznania tech-  
niki bezpieczeństwa pracy oraz obowiązków podczas zmian  
pracy itd.

Uczestnicy kursów po ich ukończeniu otrzymują w zależ-  
ności od wyników egzaminu świadectwa z wyszczególnie-  
niem specjalności. Świadectwa takie mają istotny wpływ na  
grupę uposażeń oraz awans pracowników.

Poza fabrycznym szkoleniem doszkalanie robotników odby-  
wa się w Technikum Antybiotyków na kursach wieczoro-  
wych. Wyszkolone kadry robotnicze i techniczno-inżynieryj-  
ne są przydzielane do swoich miejsc pracy i fabryk w zwią-  
zku z dodatkami pieniężnymi za wysługę lat w danej gałę-  
zi pracy. Wpływa to również w dodatni sposób na płynność  
kadr, która zredukowana jest do minimum, a na każdym od-

cinku pracy zatrudnia się przy tym przeszkolonych i posia-  
dających długotrwały staż pracowników, którzy dbają o wła-  
ściwy przebieg procesu np. fermentacyjnego i chemicznego  
oraz o konserwację i remont aparatury.

Fundusze na te masowe szkolenie i podwyższenie kwalifi-  
kacji są zabezpieczone przez plan techniczno-przemysłowo-  
finansowy.

To samo dotyczy organizacji komórki aparatury kontrolno-  
pomiarowej obsadzonej przez wykwalifikowanych inżynierów,  
elektroślusarzy i ślusarzy biorących udział w produkcji.

Produkcja penicyliny i streptomycyny jest sterowana za  
pomocą nowoczesnych zautomatyzowanych urządzeń kontrol-  
no-pomiarowych. Centralne stacje urządzeń rotametrów, ter-  
mografów, manometrów, potencjometrów itp. ułatwiają nadzór  
i zapewniają prawidłowy przebieg procesów zgodnie z ustalo-  
nymi reżimami technologicznymi i bezpieczeństwem pracy  
oraz przyczyniają się do wytwarzania półproduktów i goto-  
wych produktów posiadających wymagane własności fizycz-  
ne i chemiczne.

Aparatura reguluje i rejestruje szybkość przepływu gazów  
i cieczy, temperaturę, ciśnienie, pH oraz ruch mieszadeł.

Komórka aparatury pomiarowej zajmuje się poza tym pasz-  
portyzacją i ewidencją posiadanych przyrządów i narzędzi  
pomiarowych, czuwa nad prawidłowym ich używaniem, wy-  
krywa przyczyny niewłaściwego funkcjonowania przyrządów,  
remontuje, przesyła zremontowane aparaty do Urzędu Pań-  
stwowej Kontroli Aparatury Pomiarowej dla uzyskania oceny  
jakości, montuje i uruchamia przyrządy.

Aparatura pomiarowa wymagająca większego remontu jest  
wysyłana do specjalnych fabryk remontowych.

Manipulowanie urządzeniami kontrolno-pomiarowymi jest  
dozwolone wyłącznie pracownikom sekcji aparatury.

Praktyka w Wszechzwiązkowym Naukowo-Badawczym In-  
stytucie Antybiotyków umożliwiła mi poznanie organizacji  
i metod pracy naukowo-badawczej nad antybiotykami.

Instytut ten, podległy przemysłowi, zatrudnia kilkuset pra-  
cowników, w tym około 60 starszych pracowników nauki  
(profesorów, docentów, doktorów nauk i kandydatów nauk)  
specjalistów z dziedzin mikrobiologii, farmacji, fizjologii, we-  
terynarii, technologii, konstrukcji oraz kreslarzy. Wszech-  
związkowy Instytut Antybiotyków koordynuje pod nadzorem  
Komitetu Antybiotyków przy Akademii Nauk ZSRR prace  
badawcze nad antybiotykami Instytutu Nowych Antybioty-  
ków przy Akademii Medycznych Nauk i Instytutu Mikrobi-  
ologii przy Akademii Nauk ZSRR, uwzględniając prace zabez-  
pieczające potrzeby rozwijającego się przemysłu antybioty-  
ków oraz konieczność wprowadzenia postępu do przemysłu.

Komisja Problemowa Instytutu składająca się ze specjali-  
stów analizuje projekty rocznych planów badawczych i prze-  
syła je z ewentualnymi uwagami do Rady Naukowej Insty-  
tutu dla stwierdzenia celowości prac i zaopiniowania kie-  
runków.

Plany zaopiniowane są przekazywane Ministerstwu do osta-  
tecznej ekceptacji.

Plany Instytutu są realizowane przez zakłady dobrze wy-  
posażone w nowoczesną aparaturę.

1) Zakład Selekcji Szczepów jest kierowany przez genetyka  
dr nauk G. J. Alichaniana. Pracownicy Zakładu zajmują się na-  
turalną i sztuczną selekcją szczepów znanych oraz poszuki-  
waniem nowych szczepów. Do dużych osiągnięć należy zali-  
czyć otrzymanie drogą hybrydyzacji wysokoproduktywnych  
szczepów penicyliny oraz wyizolowanie szczepów produkcyj-  
nych streptomycyny, terramycyny i aureomycyny.

2) Zakład Fizjologii, kierowany przez zast. dyr. do spraw  
naukowo-badawczych dr Lewitona, zajmuje się badaniem  
mechanizmu biosyntezy penicyliny i innych antybiotyków  
w procesach fermentacyjnych.

3) Zakład Chemii jest kierowany przez dr nauk A. G. Cho-  
chlowa. Posiada on specjalistyczne pracownie dla penicyli-  
ny, streptomycyny, aureomycyny i terramycyny, w których  
opracowuje się za pomocą metod fizykochemicznych sposo-  
by izolowania i oczyszczania antybiotyków. Poza tym bada się  
w Zakładzie strukturę nowych antybiotyków, syntetyzuje i de-  
graduje antybiotyki.

4) Zakład Eksperymentalnej Terapii i Farmakologii kiero-  
wany przez członka koresp. Akad. Nauk. Med. prof. E. W. Jer-  
moljewa zajmuje się m.in. badaniem skuteczności biologicz-  
nej starych i nowych antybiotyków przez sprawdzenie ich  
działania na myszach, szczurach, królikach, małpach i psach  
uprzednio zarażonych mikroorganizmami tyfusu, dyzenterii lub  
gruźlicy, streptokokami, stafilocokami itd.



Poza tym prowadzi się tu badania nad nowymi formami farmaceutycznymi antybiotyków.

Zakład współpracuje z Instytutem Przeciwrakowym i Instytutem Wirusologii ze względu na badania prowadzone przy pomocy materiału zakaźnego, dla którego nie ma warunków w Instytucie Antybiotyków.

5) Zakład Aparaturowo-Technologiczny składa się z pracowni technologicznej wyposażonej w kadzie fermentacyjne o różnej wielkości (największe o pojemności kilku tysięcy litrów) hali technologicznej, (obecnie w budowie), warsztatów eksperymentalnych wykonywujących małą aparaturę i biura konstrukcyjnego. Zakładowi temu podlegają też oddziały technologiczne Instytutu znajdujące się przy fabrykach antybiotyków, w których opracowuje się w skali półtechnicznej nowe metody otrzymywania antybiotyku celem ustalenia parametrów niezbędnych dla projektowania obiektów przemysłowych, względnie podjęcia produkcji w adaptowanych oddziałach.

Zadania Zakładu Technologii zarysowują się na tle metod laboratoryjnych określających sposób postępowania oraz własności biologiczne, fizyczne i chemiczne antybiotyku.

Zakład Technologii opracowuje metody produkcji w skali półtechnicznej. Wymaga to szeregu wyszkolonych specjalistów celem wykonania wielu eksperymentów dla każdego etapu procesu, dostosowania najtańszego surowca, najmniejszej ilości surowca, dostosowania tworzywa aparatury, poznanie korozji tworzywa w czasie procesu i katalitycznego wpływu tworzywa na przebieg procesu.

Prowadzone są poza tym prace badawcze w zakresie ustalenia zarysowujących się parametrów reakcji m.in. ciśnienia, stężenia, temperatury w czasie alkalizowania, zakwaszania, zobojętniania, hydrolizy utleniania oraz podczas fermentacji ekstrakcji, adsorpcji, wirowania, filtracji, krystalizacji itd.

Po opracowaniu metody w skali półtechniczno-eksperymentalnej z uwzględnieniem jej ekonomicznej strony w stosunku do światowych cen analogicznych produktów Zakład Technologii opracowuje projekt dla półtechniki produkcyjnej przy pomocy swoich specjalistów a mianowicie: konstruktorów z inżynierii chemicznej i biochemicznej. Uwzględniają oni

w projekcie aparaturowym korozję tworzywa, mechaniczne działanie surowców na tworzywo, objętości, ciśnienie robocze aparatury, temperatury reakcji, przeciwpłydy energetyczne w masach reagujących, powierzchnie ogrzewalne i chłodzące urządzeń, sposoby ogrzewania, typy ogrzewania, typy mieszadeł, ilości obrotów mieszadeł, typu uszczelnień, zaworów wentyli itd. Wreszcie Zakład Technologii bierze udział w montażu półtechniki.

Metody opracowane przez wymienione wyżej zakłady są analizowane przez Komisję Naukowo-Techniczną Instytutu.

Zatwierdzone metody otrzymywania nowych antybiotyków lub nowych farmaceutyków są przekazywane do Prezydium Medycznej Rady Naukowej przy Ministerstwie Zdrowia dla ostatecznej oceny i opinii co do celowości podjęcia produkcji i szerokiego stosowania. Należy dodać, że w ZSRR są przygotowane warunki prac instytutów w powiązaniu z potrzebami gospodarczymi państwa.

Instytuty nie ograniczają się do swojskiego pojętej (w dawnym rozumieniu) pracy naukowej — dzieląc ją na naukę o antybiotykach i opracowywaniu metod otrzymywania antybiotyków względnie zaspakajania doraźnych potrzeb przemysłu, lecz pracują w oparciu o skoordynowany jednolity, długotrwały plan, uwzględniający zarówno rozwój przemysłu antybiotyków służącego potrzebom gospodarki, jak również naukę o antybiotykach.

Sposób organizacji i koordynacji prac nad starymi i nowymi antybiotykami, zaplecze kadrowe oraz środki finansowe zabezpieczają prawidłowy rozwój przemysłu oraz pozwalają na prowadzenie prac naukowo-badawczych w zakresie antybiotyków na szeroką skalę.

Wykorzystanie osiągnięć radzieckich i wydatnej pomocy technicznej i naukowej w zakresie projektowania dokumentacji budowy fabryk i instytutu antybiotyków, w zakresie dostawy aparatury i urządzeń oraz bezpośrednich ekspertów z wykonywanych przez specjalistów w czasie uruchomienia produkcji nowych antybiotyków, jak również w zakresie wymiany doświadczeń naukowo-technicznych w instytutach i fabrykach stwarza dla przemysłu antybiotyków w Polsce szerokie perspektywy rozbudowy.

## O chemii analitycznej w ZSRR (Wrażenia z pobytu)

J. Minczewski

Zakład F. Ch. Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN  
i Zakład Analityczny IChO

*W okresie od marca do czerwca br. przebywałem w Związku Radzieckim gdzie zwiedziłem znaczną liczbę zakładów analitycznych instytutów naukowych Radzieckiej Akademii Nauk i wyższych uczelni różnych typów.*

*Wyjazd ten doszedł do skutku dzięki wnioskowi Prezydium III Wydziału PAN, które niewątpliwie podjęło go w zrozumieniu roli chemii analitycznej w ogólnym rozwoju chemii polskiej.*

*Celem wyjazdu było zapoznanie się z kierunkami rozwoju i dydaktyką chemii analitycznej w Związku Radzieckim. Zadanie to udało mi się zrealizować w pełni dzięki bardzo dobrej organizacji mojego pobytu przez Wydział Zagraniczny Prezydium AN ZSRR i Instytut Związków Elementorganicznych AN w Moskwie, który był moją bazą w Związku Radzieckim oraz dzięki życzliwości i uczynności wszystkich analityków Radzieckich, z którymi miałem okazję zetknąć się w czasie pobytu w Moskwie, Leninogradzie i Kijowie.*

*Uwagi, które zamieszczam poniżej nie są oczywiście wyczerpującym sprawozdaniem z pobytu, a tym mniej pełnym obrazem stanu chemii analitycznej w ZSRR. Szkicuję w artykule tylko te ciekawsze i zasadnicze spostrzeżenia które analitykowi z Polski rzucają się szczególnie w oczy.*

543/545(47)

Metody nowoczesnej chemii analitycznej w świecie to przede wszystkim metody instrumentalne. Kierunki zainteresowań tematowych, jakie można najogólniej wyłonić przeglądając światową prasę analityczną, to analiza organiczna w ogóle, zaś w analizie nieorganicznej przede wszystkim metody precyzyjnego oznaczania bardzo znikomych zawartości pierwiastków z uwzględnieniem pierwiastków rzadkich, zdobywających sobie coraz większą rolę w różnych dziedzinach nauki i życia.

Wykładnikiem rozwoju metod instrumentalnych, który najłatwiej zaobserwować zwiedzając laboratoria, jest ich wyposażenie w aparaturę specjalną. Stan jaki zobaczyłem pod tym względem w laboratoriach Moskwy, Leningradu i Kijowa, la-

boratoriach instytutów naukowych i pracowniach dydaktycznych pozwala stwierdzić, że analiza instrumentalna w Związku Radzieckim stoi na mocnym gruncie i rozwija się bardzo szerokim frontem. Podstawą tych możliwości stał się wielki krok dokonany przez zespoły naukowców i konstruktorów w dziedzinie produkcji nowoczesnej aparatury dla celów analizy instrumentalnej. Wynikiem tego jest fakt, że w laboratoriach radzieckich, które zwiedziłem, 90% aparatury to przyrządy własnej produkcji seryjnej — przyrządy obejmujące pełny asortyment niezbędny do prowadzenia nowoczesnych prac. Wystarczy niewątpliwie, jeśli wymienię w tym miejscu takie aparaty, jak wagi analityczne aperiodyczne i wg Mendelejewa (pracujące pod stałym obciążeniem belki — jednoszalkowe)



w zakresach mikro, półmikro i zwykle, pehametry lampowe i zwykle, polarografy paru typów, kolorymetry fotoelektryczne, spektrofotometry na zakres widzialny, nadfiolet i podczerwień (te ostatnie również dwuwiazkowe z automatycznym zapisem), spektrografy szklane i kwarcowe z średnią i dużą dyspersją, spektrografy masowe z automatyczną rejestracją wyników, różne typy aparatów rentgenowskich, komplety aparatury pomiarowej do prac z izotopami promieniotwórczymi. Wymieniłem tu tylko aparaty typowe, nie wspominając o całym szeregu aparatów specjalnych budowanych w związku z tematami naukowymi, wymagającymi indywidualnego rozwiązania przyrządu, które również spotyka się na każdym kroku.

Możliwość szybkiego opanowania konstrukcji tak specjalnych aparatów (produkcję tę podjęto na szeroką skalę w ostatnim pięcioleciu) wynika, o ile mogę to ocenić na podstawie rozmów z naukowcami radzieckimi i obserwacji własnych, m. in. z dwu zasadniczych przesłanek: bardzo dobrego wyposażenia zarówno w fachowców, jak i w materiały warsztatów istniejących z reguły przy wszystkich placówkach naukowych oraz szeroko pojętej współpracy naukowców-użytkowników i koncepcjonistów z wytwórcami, z współpracy chemików-analityków, fizyków, elektroników i mechaników. Warsztaty każdego instytutu dysponują możliwościami budowy aparatów na wysokim poziomie technicznym. Pracownicy nauki dysponują zespołami fachowców, zdolnymi do konstrukcyjnego opracowania podjętych przez nich koncepcji aparatów. Przykładem wyników takiego współdziałania może być bardzo interesujący prototyp spektrofotometru na nadfiolet z automatyczną fotograficzną rejestracją widma badanego roztworu.

Aparat ten, skonstruowany w Zakładzie Metod Optycznych Instytutu Związków Elementoorganicznych AN ZSRR pod kierunkiem prof. dr I. W. Obreimowa pozwala otrzymać pełne zdjęcie fotograficzne widma badanego roztworu w przeciągu 2—3 sekund.

Jest oczywiste, że tego rodzaju możliwości techniczne jakimi dysponują analitycy radzieccy są widomym znakiem wagi, jaką przywiązują czynniki decydujące do rozwoju chemii analitycznej w ZSRR.

Prace w zakresie metod instrumentalnych prowadzone są w dwu kierunkach. W pierwszym z nich, typowo analitycznym, metody te wykorzystywane są do rozwiązywania zagadnień analitycznych oraz ew. podstawowych fizykochemicznych z zakresu wyjaśniania mechanizmu procesów, struktury związków itp. Drugi kierunek obejmuje rozwój i wyjaśnienie teorii samych metod. Rozwój i jednego i drugiego kierunku jest bardzo ułatwiony przez rzucający się w oczy fakt zaangażowania do tego typu prac w placówkach chemicznych dużej liczby fizyków, fizyków bardzo swobodnie orientujących się w zagadnieniach chemicznych, współpracujących ściśle z kolegami-chemikami. „Nie wyobrażam sobie, abym mógł pracować zdaleka od chemików. Chemia jest przecież dla nas fizyków kopalnią tematów” — powiedział mi w rozmowie jeden z czołowych fizyków, zajmujących się rentgenografią, prof. dr Kitajgorodskij.

W ręku chemika-analityka metody instrumentalne stanowią przeważnie narzędzie do rozwiązywania zadań typowo analitycznych, związanych z potrzebami nauki i życia. Jakież są główne kierunki prac analityków radzieckich?

Zacznę od analizy organicznej, z którą zetknąłem się od razu na początku pobytu w Moskwie.

Mówiąc o analizie organicznej mamy zawsze na myśli trzy zasadnicze kompleksy zagadnień: analizę elementarną, analizę funkcyjną i analizę mieszanin i roztworów substancji organicznych.

Pierwszy kierunek — analiza elementarna — ma w Związku Radzieckim bardzo duże osiągnięcia w postaci prac M. O. Korszunowej i jej szkoły w Zakładzie analitycznym Instytutu Związków Elementoorganicznych AN ZSRR. M. O. Korszunowa zerwała z tradycją Pregla i opracowała z współpracownikami szereg oryginalnych metod spalania w skali mikro w rurze kwarcowej bez żadnego wypełnienia wobec dużego przepływu tlenu. Podstawową koncepcję i oryginalność metody stanowi bardzo przekonujące założenie, że każdą substancję organiczną łatwiej spalić po uprzedniej pirolizie. Stąd ogólny bieg spalania polega na pirolizie substancji przeprowadzanej w rurze do spalań i spalania produktów rozkładu substancji w nadmiarze tlenu we właściwej temperaturze uzyskiwanej za pomocą pieca elektrycznego. Opracowanie dodatkowych oryginalnych absorbentów pozwala M. O. Korszunowej oznaczać w jednym spalaniu np. węgiel, wodór, fosfor

i siarkę w obecności azotu. Opracowano również oznaczanie krzemu i tytanu w związkach organicznych. Chlorowce oznacza M. O. Korszun po spalaniu substancji w bombce z niezbędną ilością potasu metalicznego. Metody te, do których pełne zestawy aparatury produkuje już przemysł radziecki, są jak stwierdziłem bardzo szeroko wprowadzone w laboratoriach analitycznych i dydaktycznych ZSRR. Prostota wykonania, szybkość i dobre wyniki zasługują na zainteresowanie nimi naszych laboratoriów mikroanalizy elementarnej\*).

O ile zagadnienia analizy organicznej elementarnej są jak widać z powyższego opracowane bardzo wyczerpująco, o tyle pozostałe kierunki prac z zakresu analizy organicznej są raczej, o ile mogłem to zaobserwować, rozproszone i nie są tak dobrze postawione jak prace w zakresie analityki nieorganicznej. To moje wrażenie potwierdziły również rozmowy z radzieckimi analitykami-nieorganikami.

Wśród placówek naukowych, które miałem możliwość odwiedzić, prace w szerszym zakresie z dziedziny analizy funkcyjnej spotkałem w Katedrze Chemii Organicznej Moskiewskiego Uniwersytetu. Są to prace czł. koresp. AN ZSRR A. P. Terentiewa ujęte przez autora najogólniej jako zastosowania odczynników organicznych w analizie organicznej, a dotyczące oznaczania wodoru czynnego, węglowodorów olefinowych, oznaczania grupy karbonylowej, grup alkoholowych itd.

Przechodząc do chemii analitycznej nieorganicznej należy od razu na wstępie zaznaczyć, że już zetknięcie z takimi ośrodkami jak Instytut Geochemii i Chemii Analitycznej im. Wernadskiego AN ZSRR w Moskwie (w którym nota bene chemia analityczna znajduje się pod przemożnym wpływem geochemii), Katedr Chemii Analitycznej Uniwersytetów Moskiewskiego i Leningradzkiego, rozmowy z członkami komisji Chemii analitycznej AN pozwalają się zorientować, że ta dziedzina chemii analitycznej jest w Związku Radzieckim bardzo dobrze zorganizowana i postawiona.

Tematyka prac skierowana jest głównie na oznaczenia małych i bardzo małych zawartości pierwiastków dla metalurgii (oznaczanie metali rzadkich w stopach, śladów gazów w metalach i stopach), dla geochemii (mikroelementy), geologii (analizy minerałów i rud — pierwiastki rzadkie), dużo prac poświęca się analizie ziem rzadkich i krzemianów.

Tego typu tematyka opracowywana jest bardzo wyczerpująco, z zastosowaniem wszelkich możliwych metod. Np. zainteresowanie niobem, jako ważnym składnikiem stali stopowych powoduje, że analityka niobu wchodzi jako jeden z tematów prac Katedry Chemii Analitycznej. Temat ten jest wtedy opracowywany wszechstronnie i obejmuje metody wydzielania i rozdzielania chemiczne i chromatograficzne (na jonitach), oznaczanie spektralne, kolorymetryczne, potencjometryczne itd. Katedra Chemii Analitycznej Uniwersytetu Leningradzkiego pod kierunkiem prof. Moraczewskiego ma jako główny kierunek prac analizę surowców mineralnych — w wyniku tych prac geologia otrzymała metodę półilościową szybką spektralną analizy minerałów na zawartość ok. 40 pierwiastków, opracowaną przez doc. Klęra, metodę polowej, szybkiej, suchej analizy minerałów na płytkach nie polewanych opracowaną przez doc. Isakowa, chromatograficzne rozdzielanie trudnych zestawów w analizie krzemianów i szeregu innych. Tego rodzaju specjalizacja katedr i zakładów w pewnych kierunkach oraz kompleksowe rozwiązywanie zagadnień bardzo ułatwia pracę, jest jednak możliwe tylko w tak rozbudowanych, obsadzonych i wyposażonych placówkach chemii analitycznej jak wymienione.

Pisząc o analizie nieorganicznej nie można nie wspomnieć o bardzo szerokim stosowaniu w niej w Związku Radzieckim jonitów. Prace dyrektora naukowego Inst. Geochemii i Chemii analitycznej prof. dr D. I. Rjabczykowa z zakresu analityki ziem rzadkich, kierownika Katedry Chemii Anal. Instytutu Farmaceutycznego w Moskwie prof. dr F. M. Szemjakin z zakresu analityki metali są przykładami olbrzymiej ilości prac, jakie w tej dziedzinie prowadzone są w Związku Radzieckim. Większość tych prac wykonuje się już na jonitach własnej produkcji, co ułatwia wprowadzenie ich do laboratoriów przemysłowych.

Nie mogąc w krótkim artykule wyczerpać całości obrazu, wspomnę jeszcze o trzech bardzo ciekawych kierunkach prac. Jeden to prace z dziedziny ultramikroanalizy czł. koresp. AN ZSRR prof. dr I. P. Alimarina, kierownika Katedry Chemii

\*) Wszystkie omówione w artykule metody są lub będą w niedługim czasie opublikowane w czasopiśmie naukowych radzieckich. Autor niniejszego służy w przypadku zainteresowania bliższymi danymi.



Anal. Moskiewskiego Uniwersytetu. Mikroskop biologiczny ze stolikiem i manipulatorami (zwykły model fabryczny) służy w nich za cały stół laboratoryjny, a wszystkie reakcje prowadzi się w kapilarach lub też „zlewkach” o wymiarach  $2 \times 5$  mm. W „aparaturze” tej wykonywane są zwykłymi metodami analizy jakościowe, oznaczenia objętościowe wizualne, potencjometryczne, elektrolityczne, amperometryczne. Metodyka ta ma konkretne zastosowanie w przypadkach konieczności analizowania próbek osiągalnych tylko w mikroilościach, co szczególnie obecnie nie jest rzadkim przypadkiem.

Drugi kierunek, który należy wymienić, to prace nad zastosowaniem odczynników organicznych w analizie nieorganicznej — kierunek od czasów Ilińskiego i Czugaiewa bardzo szeroko opracowywany w Rosji, a następnie w Związku Radzieckim. Prace doc. W. M. Pieszkowej nad wpływem podstawników na analityczną wartość odczynnika organicznego, prace prof. dr A. K. Babko nad stałymi nietrwałości kompleksów, dr P. Ł. Łastowskiego nad opracowaniem nowych odczynników, z którymi, miałem możność zapoznać się osobiście, należą do olbrzymiej liczby prac prowadzonych w tym kierunku w ZSRR.

Wreszcie trzeci kierunek, który chciałem wymienić, to zastosowanie izotopów radioaktywnych w chemii analitycznej.

Technika zastosowania izotopów jest już dziś w Związku Radzieckim opanowana bardzo powszechnie. W dziedzinie chemii analitycznej pozwala ona badać podstawowe procesy rozdzielania substancji, badać zjawisko współstrącania (prace

prof. Moraczewskiego w Instytucie Krzemianów AN w Leningradzie), sprawdzać szybko stopień czystości odczynników (prace Instytutu Odczynników Czystych w Moskwie) i daje szereg innych możliwości.

Przechodząc na zakończenie do uwag ogólnych chciałbym podkreślić dwie sprawy które mogą mieć znaczenie podczas dyskusji na temat chemii analitycznej w Polsce. Pierwsza z nich to doskonała organizacja prac w zakresie analityki nieorganicznej, która niedługo obejmie niewątpliwie również analitykę organiczną. Organizacja ta jest zasługą działającej od 20 prawie lat Komisji Chemii Analitycznej AN ZSRR, która ułatwia wzajemne kontakty analityków wszystkich branż, koordynuje tematykę, współdziała z wydawnictwami i producentami aparatury, sprzętu i odczynników.

Druga sprawa to wielka rola, jaką odgrywają w rozwoju chemii analitycznej katedry chemii analitycznej wyższych uczelni wszelkich typów, nie tylko kształcąc kadry dobrze przygotowanych analityków, ale stanowiąc poważne ośrodki pracy naukowej.

Rozwój chemii analitycznej w ZSRR możliwy jest niewątpliwie dzięki właściwemu nastawieniu czynników decydujących, świadomych roli chemii analitycznej wśród innych nauk. Niewątpliwa zasługa analityków radzieckich polegała i polega na tym, że nie ograniczają oni chemii analitycznej do przygotowania przepisów wykonania analizy, ale opracowując do nich podstawy teoretyczne i wnikając głęboko w ich istotę usuwają empirię z podręczników analizy.

## Refleksje z praktyki w Węgierskiej Republice Ludowej

J. Gdynia

661.25(439.1)

Przeciętny Polak zapytany co wie o Węgrach i Węgierskiej Republice Ludowej odpowie bez wahania, że kraj ten słynie z doskonałych win gronowych — a jeśli indagowany należy do młodszej generacji — zareplikuje z miejsca, że Węgry to ojczyzna najlepszych w świecie sportowców. Doda jeszcze, że stolicą Węgier jest Budapeszt. Na tym jednak z reguły wiadomości się kończą. A szkoda, gdyż kraj ten jest ze wszechmiar godnym poznania i uznania. Doskonałe wina i prężność sportowa nie są jedynymi cechami charakterystycznymi Węgier i Węgrów.

Taką samą prężność jak w sporcie wykazują we wszystkich bez wyjątku dziedzinach życia gospodarczego i kulturalnego.

Ze szkolnego podręcznika geografii gospodarczej możemy się dowiedzieć, że do roku 1939 Węgry należały — podobnie jak Polska — do najbardziej przemysłowo zacofanych krajów w Europie. Podstawą ich egzystencji było rolnictwo eksploatowane przez klikę obszarńiczą, podczas gdy naród wegetował. Dopiero władza ludowa zmieniła całkowicie oblicze gospodarcze tego kraju. Od 1945 roku poczynił się rozwój w szybkim tempie przemysł, prowadzona jest konsekwentna akcja industrializacji wsi. Przystąpiono energicznie do badań geologicznych i planowej eksploatacji bogactw mineralnych tego kraju.

A trzeba nam wiedzieć, że natura nie wyposażała specjalnie hojnie Węgier w bogactwa naturalne. Posiadają co prawda jedno z największych na świecie złóż boksytu, a poza tym — już w znacznie skromniejszych rozmiarach — naftę, węgiel i rudy żelazne. Nie mają jednak wcale soli kamiennej, fosforów, kopalin siarkonośnych — będących przecież podstawą rozwoju wielkiego przemysłu nieorganicznego.

Mankament ten nie hamuje jednak w niczym rozwoju przemysłu. Dzisiaj posiadają Węgry silnie rozwinięty przemysł hutniczy, przemysł maszynowy (parowozy, lokomotywy elektryczne i Diesla, autobusy, samochody ciężarowe, wszelkiego rodzaju urządzenia przemiałowe itp.) rozwija się dynamicznie przemysł włókienniczy, energetyczny i chemiczny. Jeśli idzie o tę ostatnią gałąź, to dużym osiągnięciem szczytą się w pierwszym rzędzie przemysł farmaceutyczny i spożywczy.

Widzimy zatem, że na Węgrzech padają rekordy nie tylko na stadionach sportowych. Szczególnie łatwo aklimatyzują się tutaj wszelkie przejawy postępu technicznego i na tym polu możemy się od Węgrów niejednego nauczyć.

Mimo znacznie słabszego potencjalnie przemysłu nawozów fosforowych (gleba na Węgrzech należy do najurodzajniejszych w Europie), — wyprzedzili nas Węgrzy w produkcji

superfosfatu granulowanego wcześniej od nas wprowadzili nowoczesną technologię kwasu chlorosulfonowego i jeszcze do niedawna byli naszym poważnym dostawcą tego artykułu. Mają duże osiągnięcia na polu chemii farmaceutycznej i biochemii. Przykładów podobnych można by podać znacznie więcej. W tych warunkach — zacieśniająca się coraz bardziej współpraca gospodarcza i wymiana doświadczeń między Polską a Węgierską Republiką Ludową przyczynia się nie tylko do pogłębienia przyjaźni między naszymi narodami, lecz jest przede wszystkim jednym z poważnych bodźców postępu technicznego.

Celem naszego wyjazdu do Węgierskiej Republiki Ludowej było zaznajomienie się z praktyczną stroną produkcji kwasu siarkowego z siarki elementarnej. Odkryte w ostatnim czasie i udokumentowane poważne złoża siarki rodzimej w naszym kraju — postawiły przed przemysłem kwasu siarkowego poważne zadania przedstawienia się na produkcję z siarki. Do tej pory wytwarzaliśmy kwas siarkowy wyłącznie z minerałów siarkonośnych (piryty, markazyty, blenda cynkowa, anhydryt), a produkowana przez nasz przemysł w niewielkich ilościach siarka elementarna szła przede wszystkim na potrzeby przemysłu gumowego. Obecnie na skutek radykalnego przeistoczenia się bazy surowcowej wyłoniła się konieczność dostosowania technologii do nowych potrzeb, w taki sposób by przemysł nie odczuł ujemnie tego przejścia. W tym celu zamierzamy systematycznie wzmacniać potencjał przemysłowy naszych fabryk piecami do spalania siarki — niezależnie od budowy nowoczesnej fabryki kwasu siarkowego z siarki. Oto z grubsza geneza naszego wyjazdu na praktykę zagraniczną.

Wybraliśmy Węgry, gdyż jak się okazało — w kraju tym od kilku już lat czynne są piece siarkowe w dwóch zakładach produkcyjnych.

Trzytygodniowy pobyt w Węgierskiej Republice Ludowej pozwolił nam nie tylko poznać dość dokładnie technikę produkcji kwasu siarkowego z siarki, lecz równocześnie dał nam okazję do poczynienia szeregu spostrzeżeń szerszej natury.

Mieliśmy możność poznać również węgierskich ludzi i ich serdeczną gościnność.

Terenem naszej praktyki były dwie fabryki kwasu siarkowego kontaktowego — w Budapeszcie i w Szolnok. Oto krótki opis tych Zakładów.

Budapeszteńska Fabryka Kwasu Siarkowego („Budapesti Kénsavgyár”) jest zakładem starym, zbudowanym jeszcze za czasów kapitalistycznych. Nosi też wyraźnie piętno kapitali-



zmu a więc ciasnotę miejsca i szeroki wachlarz asortymentów. Prócz kwasu siarkowego wytwarza się tutaj jeszcze cały szereg innych produktów nieorganicznych, a mianowicie: superfosfat pylisty i granulowany, kwas solny i sól glauberską, sole boru, fosforany itp.

Wydział kwasu siarkowego rozbity jest na trzy oddziały, z których dwa wytwarzają niezależnie od siebie — kwas siarkowy, a w trzecim produkuje się pochodne tzn. kwas akumulatorowy i kwas chlorosulfonowy. Kapitalistyczny charakter budowy uwidacznia się tu na każdym prawie miejscu. Prażalnie obu ciągów kwasowych składają się z całego szeregu różnorodnych typów pieców mechanicznych. Spotykamy tu 9- i 7-półkowe Lurgi, dalej 7- i 5-półkowe Wedge i wreszcie 7-półkowe piece typu „Riba” o powierzchni prażalniczej 63,5 m<sup>2</sup> każdy.

Rzecz jasna, że tego rodzaju mieszanka jest źródłem trudności i kłopotów, z którymi boryka się załoga.

Potencjał piecowni uzupełnia jeden piec siarkowy, spalający 12 t sierki na dobę.

Podobnie różnorokie systemy spotykamy na kontaktowni. Dominują tutaj małe aparaty kontaktowe typu BASF, zawierające po 1,8 t masy wanadowej każdy, obok nowoczesnego aparatu Krebsa z wewnętrzną wymianą ciepła. Dla odmiany fabryka w Szolnok należy z pewnością do najnowocześniejszych zakładów w Europie produkujących kwas siarkowy. Zbudowana już po wojnie — imponuje rozmachem i celowością lokalizacji poszczególnych obiektów. Począwszy od budynku administracyjnego i laboratorium, poprzez stację wodną, magazyny surowców aż do obiektów przemysłowych i magazynów gotowego produktu — wszystko odznacza się wygodą, prostotą i logiką rozmieszczenia.

Obiekty produkcyjne składają się z dwóch równoległych ciągów kwasowych, między którymi można przeprowadzić idealną oś symetrii.

Prażalnia posiada piece typu „Humboldt” 11-półkowe o bardzo dużej powierzchni prażalnej — bo aż 275 m<sup>2</sup> każdy.

Wybór tego typu pieców jest zasadniczym mankamentem Zakładu. Z naszej praktyki wiemy, że tak wielkie piece nadają się wyłącznie do spalania surowców ubogich w siarkę np. blendy cynkowej — natomiast są bardzo kłopotliwe przy prażeniu piritów, zawierających przecież dużo siarki bo ponad 40%.

Nasi gospodarze odczuwają to bardzo dotkliwie, gdyż muszą „rozcieńczyć” piryty — mieszając je z pyłami z elektrofiltrów lub wypalkami — dla uzyskania koncentracji maksymalnie 37% S. Rzecz jasna, że w takich warunkach piecownia nie potrafi nasycić systemu gazem prażalnym, dlatego fabryka musiała dobudować dodatkowo dwa piece siarkowe i w ten sposób usunąć wąskie gardło.

Gazociągi pieców mechanicznych posiadają wmontowane kotły La Monta. Para uzyskana w kotłach pędzi turbozespół. Gazy z pieców łączą się w jeden kolektor, skąd rozprowadzane zostają do dwóch równoległych, bliźniaczych systemów. Każdy system składa się z suchego elektrofiltru o selenowych prostownikach, dwóch wież myjących (szeregowych) dwustopniowego mokrego elektrofiltru, dalej dwóch wież suszących — również pracujących szeregowo, 5-półkowego aparatu kontaktowego z wewnętrzną wymianą ciepła, wieży oleum i dwóch szeregowo ułożonych wież absorpcyjnych.

Magazyn piritów jest całkowicie zmechanizowany. Wagon wyładowuje wywrotnica i podaje transporterem do leja, skąd duże suwnice rozprowadzają surowiec po magazynie, obsługując równocześnie transportery przenoszące pirit poprzez młynownię do zasobników piecowych. Do tej pory nie rozwiązano jeszcze mechanizacji wywozu wypalków. Zarówno w Budapeszcie jak i w Szolnok wypalki wywozi się ręcznie wózkami na hałdy.

Z kolei poświęćmy nieco uwagi piecom siarkowym. Jak już wspomnieliśmy piec siarkowy w Budapeszteńskiej Fabryce Kwasu Siarkowego posiada zdolność prażalną 12 t na dobę. Ma on kształt komory o wymiarach zewnętrznych 3260×4000×4600 mm. Konstrukcja jak widzimy — niesłychanie prosta. Do budowy użyto z zewnątrz zwykłej cegły, a ściany wnętrza wyłożono normalną cegłą szamotową. Wewnątrz komora zaopatrzona jest w dwa stropy, na których ułożono w kratownicę cegły szamotowe. Ściana frontowa posiada otwór zasypowy i otwory do doprowadzania powietrza. Ściana tylna ma dwa otwory do wygarniania szlaki, otwór wylotowy dla gazów oraz otwory do doprowadzania wtórnego powietrza. Piec nie jest umieszczony w budynku, posiada jedynie dach dla ochrony przed deszczem.

Odprowadzenie gazów rozwiązano również w sposób najprostszy: mianowicie gaz schładza się wstępnie ogrzewając jednopłomienicowy kocioł i następnie odprowadza długim stalowym gazociągami wprost do wieży myjącej — z pominięciem elektrofiltru. Stężenie gazu reguluje się za pomocą zasuwek doprowadzających powietrze do spalania.

Obsługa pieca niesłychanie prosta i polega jedynie na dozowaniu surowca (co 12 minut — 100 kg siarki) oraz regulowaniu zasuwami dopływu powietrza i stężenia gazów. Praca jest łatwa i niemęcząca — a całą „załogę” stanowi 1 robotnik na zmianę. Szlakę usuwa się raz na 10 dni.

Prostota konstrukcji i łatwość obsługi sprawiają, że fabryka nie zna pojęcia awarii pieca. Agregat pracuje już bez żadnej przerwy prawie od dwóch lat.

Piece siarkowe w Szolnok posiadają całkowicie odmienne konstrukcje. Piec mały o zdolności prażalnej 8 t siarki na dobę składa się z komory murowanej o wymiarach 2000×5000×1620 mm i dwóch komór dotleniających o kształcie cylindrycznym o wymiarach 3000×4000 mm. Piec duży o zdolności produkcyjnej 20 t S na dobę jest — podobnie jak w Budapeszcie — trzypiętrową komorą o większych gabarytach i nieco innym rozwiązaniu wnętrza. Oba piece stoją rzecz jasna na wolnym powietrzu.

Jest rzeczą bardzo charakterystyczną, że żaden z wymienionych trzech pieców nie jest do drugiego podobny — a wspólną cechą stanowi jedynie prostota konstrukcji i tanie tworzywo. Kilkuletnia obserwacja pracy poszczególnych pieców pozwoli stwierdzić, który z nich jest najlepszy.

Na pytanie nasze — kto i jak długo sporządzał dokumentację techniczną oraz ile czasu upłynęło od powstania koncepcji do wybudowania i uruchomienia pieca — odpowiedział nam z prostotą, że dokumentację techniczną opracowało biuro konstrukcyjne przy Zakładzie i że cała procedura projektowania i budowy nie trwała roku. Sami zresztą naocześnie stwierdziliśmy, że biura konstrukcyjne obu fabryk ciągle są zajęte rozwiązywaniem żywotnych problemów zakładowych, między innymi w Szolnok opracowano projekt nowej konstrukcji wnętrza dużego pieca siarkowego. W tych okolicznościach droga od projektu do wykonawstwa jest bardzo krótka i co najważniejsze tania.

Biurom projektowym powierzane są jedynie dokumentacje nowych dużych oddziałów lub nowych zakładów.

Wydaje się, że takie podejście jest właściwe i że nasz przemysł chemiczny winien pójść tą samą drogą, zamiast z każdą drobnostką zwracać się do Biprochemu. Na dowód powyższego przytoczmy charakterystyczny przykład: CZP Kwasu Siarkowego zlecił „Biprochemowi” wykonanie dokumentacji pieca siarkowego dla jednej z fabryk. Po upływie 6 miesięcy przedłożono projekt wstępny nowego oddziału, który Komisja Oceny Projektów Inwestycyjnych odrzuciła, gdyż nie odpowiadał założonym warunkom. Z prostego rozwiązania zrobiono problem, zaprojektowano oddział, którego koszt ma wynosić 3 miliony zł, w tym sama dokumentacja 300.000 zł. Między innymi projektant chciał koniecznie wepchnąć piec do budynku o wartości kosztorysowej 0,5 miliona zł — podczas gdy na całym świecie ucieka się — tam gdzie tylko można — z budynków, bo to i taniej i przede wszystkim higieniczniej.

Nie otwierajmy dawno otwartych drzwi, nie silmy się bez przyczyn na oryginalność lecz raczej adaptujmy bez fałszywego wstydu znane i uznane rzeczy, projektujemy urządzenie o ile możliwości proste i nieskomplikowane. Będą one z pewnością sprawnie działały, będą łatwe do obsługi i tanie, a co najważniejsze okres projektowania skróci się co najmniej do połowy.

W cytowanym przez nas przykładzie Komisja Oceny Projektów Inwestycyjnych „obciążyła” kosztorys o równe 50%, wyrzucając cały szereg zbędnych urządzeń, a jestem przekonany, że gdybyśmy mieli przy każdej fabryce przyzwoite biura konstrukcyjne — projekt taki można by zrealizować za sumę znacznie niższą od 1 miliona zł.

Należałoby jeszcze pokrótce zająć się zagadnieniem — czy kraj nie posiadający własnych zasobów siarki czyni słusznie instalując u siebie piece siarkowe — albo krócej — czy piece siarkowe są ekonomiczniejsze od pieców mechanicznych spalających piryty?

Skonfrontujmy dla przykładu 7-półkowy piec piritowy typu Lurgi LC5 z piecem siarkowym pracującym w Budapeszteńskiej Fabryce Kwasu Siarkowego.

Oto bliższe dane charakterystyczne:

A. Piec Lurgi LC5.

1. średnica — 5 m



- 2) wysokość — 5,72 m
- 3) powierzchnia prażalna 98 m<sup>2</sup>
- 4) ciężar części stalowych — 24 tony
- 5) ciężar wymurówki — 85 ton
- 6) ciężar całkowity — 109 ton
- 7) tworzywo wymurówki — kształtki żaroodporne w kilkunastu różnych wymiarach produkowane na podstawie specjalnej dokumentacji.
- 8) skomplikowana konstrukcja wału i ramion
- 9) obsługa trudna, wymagająca wysokich kwalifikacji
- 10) zdolność produkcyjna w przeliczeniu na kwas siarkowy — 15 t/24h

#### B. Budapeszteński piec siarkowy

- 1) wymiary — komora 3, 26×4,0×4,6 m
- 2) ciężar konstrukcji stalowej — 10 t
- 3) ciężar wymurówki — 40 t
- 4) tworzywo wymurówki — cegła zwykła i cegła szamotowa normalna
- 5) prostota budowy
- 6) prostota obsługi — bez specjalnych kwalifikacji

Zdolność produkcyjna w przeliczeniu na kwas siarkowy — 33 t/24 godz. Ocena tych zestawień jest łatwa i nie wymaga żadnych dodatkowych komentarzy.

Można bez przesady przyjąć, że koszt budowy pieca parytowego przekracza co najmniej czterokrotnie koszt pieca siarkowego, który jak widzimy jest przecież więcej niż dwukrotnie wydajniejszy od pieca parytowego. Licząc zatem na jednostkę gotowego produktu — nakłady na piecownię są prawie 10-krotnie niższe. Piec siarkowy daje gazy czyste — nie wymagające odpylania w bardzo kosztownych elektrofiltrach. Ciepło spalania siarki wykorzystuje się do produkcji pary, którą z kolei można przetworzyć w energię elektryczną i zaspokoić potrzeby całego zakładu.

Pozostaje jeszcze do rozważenia kwestia ceny za surowiec. Jak nas informowano — zakłady na Węgrzech płacą za 1 tonę siarki mniej więcej 2,5 razy tyle co za 1 tonę paryt — i w takim samym stosunku uzyskują z obu surowców kwas siarkowy, a zatem koszty surowców kształtują się na tym samym poziomie.

Węgierska Republika Ludowa nie posiada ani własnych parytów, ani własnej siarki, oba surowce musi importować, dlatego robi mądrze inwestując również piece siarkowe.

Na tle tych rozważań widać wyraźnie jak kolosalne efekty ekonomiczne osiągnął polski przemysł chemiczny po przestawieniu się na produkcję kwasu siarkowego z własnej siarki.

Po tych refleksjach na temat biur konstrukcyjnych i ekonomiki produkcji kwasu z siarki elementarnej przejdźmy do następnej sprawy — mianowicie do laboratoriów. Stwierdziłbym, że zarówno Budapeszteńska Fabryka Kwasu Siarkowego jak Zakłady w Szolnok posiadają obok laboratoriów ruchomych również placówki badawcze. Szczególną prężność wykazało laboratorium badawcze w Budapeszcie — a to z uwagi na posiadaną silną obsadę fachową. Szolnok jest typową prowincją i dobór kadr jest tam mocno utrudniony. Tematyka badań jest szeroka i urozmaicona. Obok zagadnień związanych z produkcją kwasu siarkowego — rozwiązuje się cały szereg innych tematów — jak np. badania dotyczące granulacji superfosfatu, uzysku fluoru, stopnia czystości kwasu chlorosulfonowego i in.

Ta bezpośrednia zależność placówki naukowej od zakładu produkcyjnego, bezpośrednie sąsiedztwo i ustawiczny kontakt — sprawiają, że prace laboratorium badawczego koncentrują się na najżywotniejszych problemach zakładowych, że rozwiązuje się sprawy najbardziej palące i ściśle związane z zakładem i co najważniejsze — wszystko to czyni się w oparciu o najnowszą literaturę i najnowsze zdobycze techniki.

W bibliotekach zakładowych widzieliśmy dużo książek radzieckich w języku rosyjskim i dużo książek radzieckich przetłumaczonych na węgierski bądź niemiecki. Książka Malina po węgiersku ukazała się znacznie wcześniej niż po polsku. Na półkach księgarskich Budapesztu leży znacznie więcej książek fachowych niż to się widzi w Warszawie — ceny są również dostępnejsze.

U nas akcja tworzenia laboratoriów badawczych przy zakładach jest na szczęście również w pełnym toku, co niewątpliwie przyniesie przemysłowi bardzo duże korzyści.

Mielibyśmy możliwość badać wskaźniki techniczno-ekonomiczne w obu zakładach. Jeśli idzie o stopień wykorzystania surowców, czyli tzw. uzysku siarki to stoimy mniej więcej na tym

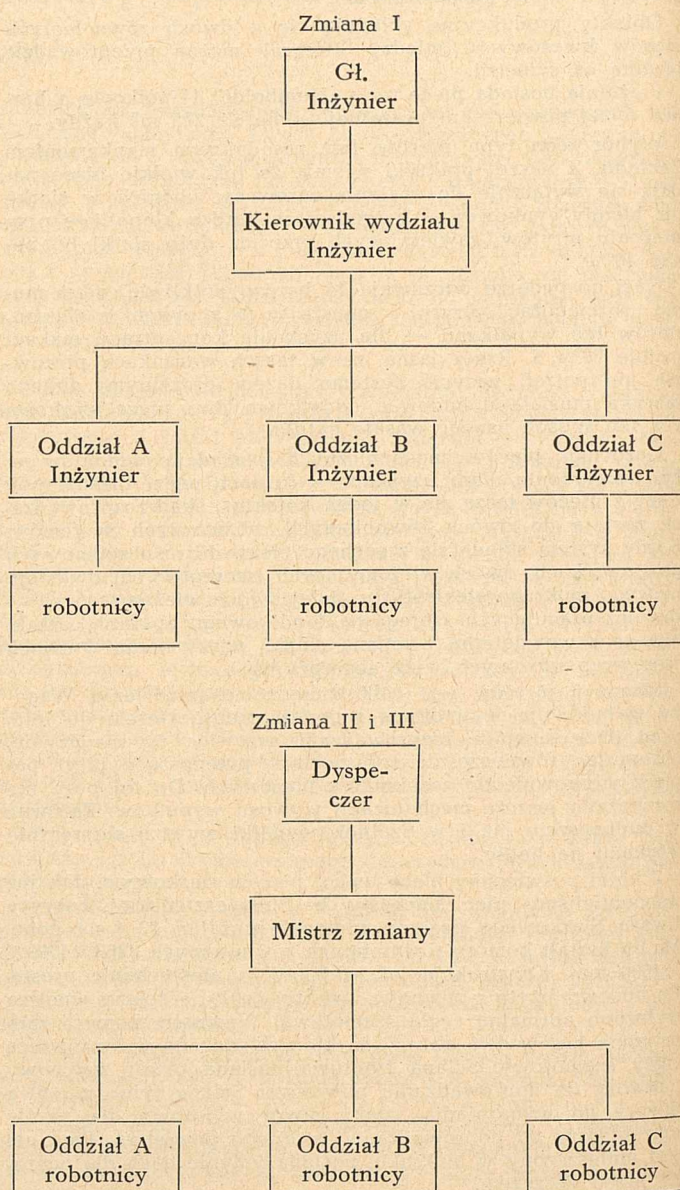
samym poziomie. Bijemy Węgrów na odcinku obciążenia pieców prażalnych: oni osiągają średnio 135 kg surowca przeliczonego na 40% S — na 1 m<sup>2</sup> powierzchni prażalnej — podczas gdy my zbliżamy się do średniej 160 kg/m<sup>2</sup>/24 godz a w niektórych zakładach przekroczyliśmy już 180 kg.

Dla odmiany konwersja jest w węgierskich zakładach lepsza i w Budapeszcie na jednym systemie uzyskuje się regularnie 97% konwersji przy wydajności 5 kg kwasu z 1 kg masy kontaktowej na dobę. Stężenie gazów w zakresie 7—7,5%.

Kilku ciekawych spostrzeżeń dokonaliśmy analizując za trudnienie na oddziałach produkcyjnych. W Budapeszcie np. I aparatuowy system A jest równocześnie szefem piecowych. Pociągnięcie bardzo interesujące, gwarantujące dopływ gazów o równym stężeniu. Nie ma stałej obsługi elektrofiltru suchego — a pieczę nad nim sprawuje I piecowy. Dla odmiany w warsztatach wyodrębniono grupę elektryków, specjalistów od wysokich napięć (3 osoby), którzy czuwają nad sprawnością elektrofiltrów — oraz wytypowano 1 ślusarza opiekującego się aparatami kontaktowymi obu systemów.

Obsada ta pracuje jednak wyłącznie na zmianie pierwszej. Prace fizyczne nie są objęte żadnymi normami. Robotnicy otrzymują płacę dniówkową oraz premię zależną od stopnia wykonania planu przez dany oddział produkcyjny. Jakkolwiek system taki jest niewątpliwie bardzo prosty i wygodny w obliczeniach zarobków, to jednak nie jest w takim stopniu mobilizujący, jak system akordowy stosowany u nas.

Sądzę, że ciekawymi także czytelnika schemat organizacyjny Wydziału Kwasu Siarkowego w fabryce budapeszteńskiej. Oto on w ujęciu graficznym dla poszczególnych zmian:





Wynika z tego, że bardzo silnie jest obsadzona zmiana I. Natomiast na zmianie II i III funkcję Głównego Inżyniera Zakładu obejmuje dyspecer (w sumie jest ich 4), a funkcję kierownika wydziału — mistrz zmianowy, który czuwa nad wszystkimi trzema oddziałami. Zaznaczyć należy, że dyspecer zarządza całym zakładem, gdyż na pozostałych wydziałach zostają tylko mistrzowie zmianowi. Nie wdając się tutaj w analizę czy ocenę słuszności takiego rozstawienia służb technicznych w ruchu — musimy jednak stwierdzić, że na Węgrzech dozór techniczny jest liczbowo znacznie szczuplejszy niż w Polsce. Mam wrażenie, że ten fakt zainteresuje naszych fachowców z dziedziny organizacji.

Obraz naszych wrażeń i spostrzeżeń nie byłby pełny, gdybyśmy nie wspomnieli o ludziach węgierskich, z którymi stykaliśmy się w służbie i poza służbą. Już pierwsze bezpośrednie zetknięcie się z przedstawicielami węgierskiego przemysłu chemicznego dało nam przedsmak prawdziwej przyjaźni, którą nas hojnie darzono przez cały czas pobytu. Oficjalna wizyta w Ministerstwie straciła z miejsca swój oficjalny charakter i przekształciła się w przyjacielską pogawędkę. Formalności zostały w mig załatwione, a przedstawiony przez nas program pobytu w całości akceptowany. W obu zakładach przyjęto nas jeszcze serdeczniej. Więzy nieśmiałości i zakłopotania zostały szybko zerwane gdy nasi gospodarze dowiedzieli się, że jesteśmy Polakami. Trzeba z przyjemnością stwierdzić, że Polacy są szczególnie lubiani.

Jeśli idzie o nas — to potrafiliśmy ową sympatię przerodzić w prawdziwą przyjaźń — psychologicznie wykorzystując narodową słabość Węgrów — umiłowanie sportu.

Wymieniliśmy po prostu z pamięci w prawidłowej kolejności nazwiska reprezentacyjnej jednostki piłkarskiej Węgier. Od tego momentu wszystkie serca stanęły przed nami otworem. Opieka roztoczona nad nami nie nosiła znamion „służby”, gdyż nie kończyła się w Zakładzie — lecz czuliśmy ją wszędzie. Nasi gospodarze oprowadzali nas po Budapeszcie — wydostawali dla nas bilety do oper i kin — wytworzyli wokół nas atmosferę ciepła domowego, dzięki której ani razu nie czuliśmy się osamotnieni.

Szczególnie wiele mamy do zawdzięczenia Głównemu Inżynierowi Budapeszteńskiej Fabryki Kwasu Siarkowego — dr Zadorowi za cenne uwagi i rady dalej Głównemu Technologowi tego Zakładu — inż. Karolyému — naszemu opiekunowi „z urzędu”, który jednak w niczym urzędnika nie przypominał oddając się bez reszty do naszej dyspozycji. Z sympatią i uznaniem wspominamy naszego „srogiego” Cicerone z Szolnok — młodzieńca inżyniera Zuzannę Szanto i melomana inż. Bogdana Koraczę.

Niech nam będzie wolno tą drogą przesłać im oraz wszystkim innym — tutaj nie wymienionym — nasze serdeczne podziękowania łącznie z zapewnieniem zachowania dla nich prawdziwej przyjaźni.

#### Prace naukowo-badawcze

## Z badań nad metodyką bilansu zasad organicznych z produktów koksowania

### Oznaczanie zawartości i składu zasad pirydynowych w smołe węglowej i benzolu surowym

A. Bylicki, D. Rostańska i M. Wnęk

668.736.36

*Podano wyniki prac nad metodyką sporządzania bilansu zasad pirydynowych w produktach koksowania węgla. Opisano metodę oznaczania zawartości wąskich frakcji w surowych zasadach z olejów smołowych za pomocą destylacji połączonej z kriometrycznymi oznaczeniami temperatur zaniku kryształów bezwodnych chlorowodorów oraz metodę szczegółowej analizy składu frakcji zasad pirydynowych opartą na oznaczaniu zawartości poszczególnych izomerów na drodze frakcjonowanej krystalizacji ich soli chlorowodorowych. Podano pełny skład zasad pirydynowych w średniej próbie polskiej smoły węglowej i produktach jej destylacji oraz średniej próbie benzolu surowego.*

Ze względu na znaczenie zasad pirydynowych jako cennych surowców dla produkcji leków, witamin i tworzyw sztucznych oraz ich deficyt w całym świecie, zagadnienie możliwie maksymalnego ich wyodrębnienia z produktów koksowania należy uważać za szczególnie aktualne w naszych warunkach wobec skali procesu koksowania które stawia Polskę pod względem produkcji smoły na jednym z pierwszych miejsc w świecie.

W Polsce wskaźnik wydobywania zasad oceniany na podstawie danych z literatury dotyczących ich zawartości w produktach koksowania do roku 1950 wynosił zaledwie 0,12<sup>1)</sup> i brak było wystarczających podstaw dla stwierdzenia, w jakim stopniu realne jest w naszych warunkach podniesienie uzysku zasad powyżej wartości osiąganych dotychczas w świecie<sup>2, 3)</sup>. W tej sytuacji konieczne było wykonanie bilansu zasad pirydynowych w różnych produktach koksowania zarówno celem oceny ich zawartości i opłacalności procesu wyodrębniania jak i procentowej zawartości poszczególnych izomerów decydującej o przydatności zasad do dalszego ich przeobrażenia w przemysle chemicznym.

W pracy niniejszej wykonanej w Zakładzie Chemii Fizycznej Instytutu Chemii Ogólnej wspólnie z Zakładami Koksochemicznymi Hajduki przedstawiono wyniki badań nad metodyką sporządzania bilansu zasad pirydynowych oraz podano wstępny bilans sporządzony na podstawie tej metodyki.

#### Rozmieszczenie zasad pirydynowych w produktach koksowania

Zagadnienie występowania zasad pirydynowych obok innych zasad organicznych i związków azotowych w produktach koksowania omówione zostało w jednym z poprzednich artykułów<sup>4)</sup>.

Na podstawie danych radzieckich, niemieckich i USA można przyjąć, że ilość zasad pirydynowych w produktach koksowania waha się w granicach 110—180 g na 1 tonę wsadu węglowego<sup>5, 6)</sup>. Z ilości tej około 35—40% skrapla się wraz ze smołą, a pozostałe 60—65% przechodzi dalej z gazem. Technologia wydzielania pirydyn z gazu jest związana ściśle z wydzieleniem amoniaku. W procesie półpośrednim, najczęściej stosowanym, około 20—25% pirydyn skrapla się w wodzie pogazowej, około 35% pochłonięte zostaje w saturatorach amoniakalnych, 3—5% w płuczkach benzolowych. Jeśli jednak nie są zachowane odpowiednie warunki w saturatorach amoniakalnych, znaczna część pirydyn przechodzi dalej z gazem i wówczas wzrasta ich zawartość w benzolu surowym<sup>7)</sup>. Tak np. wstępne badania wykonane w Zakładzie Chemii Fizycznej IChO w roku 1952 wykazały, że w przeciwieństwie do danych z literatury w warunkach prowadzenia procesu w polskich koksołniami ilość zasad w benzolu surowym jest nie wiele niższa od ich zawartości w smołe<sup>8)</sup>. Wobec tego należało przypuszczać, że w obu tych produktach łącznie zawarta jest przeważająca część zasad pirydynowych powstających w procesie koksowania. Wobec powyższego badania nad bilansem objęte niniejszą pracą ograniczono jedynie do ciekłych produktów koksowania tj. do benzolu surowego i smoły węglowej, zwłaszcza że zasady pirydynowe dotychczas nie są wyodrębniane z saturatorów amoniakalnych i uzyskanie średnich prób zasad z saturatorów przedstawiało znaczne trudności techniczne.

W toku prowadzonych badań zwrócono uwagę szczególnie na zagadnienie rozmieszczenia zasad w produktach destylacji smoły węglowej. Destylacja zasad pirydynowych w mieszaninie z pozostałymi składnikami niżej wrzących olejów stanowi bowiem typowy przykład destylacji mieszaniny poliazeotropowej<sup>9, 10)</sup> i uzyskane wyniki szczegółowych analiz ważne były jako potwierdzenie badań podstawowych nad fizykochemicznym charakterem smoły węglowej.

W toku prowadzonych badań zwrócono uwagę szczególnie na zagadnienie rozmieszczenia zasad w produktach destylacji smoły węglowej. Destylacja zasad pirydynowych w mieszaninie z pozostałymi składnikami niżej wrzących olejów stanowi bowiem typowy przykład destylacji mieszaniny poliazeotropowej<sup>9, 10)</sup> i uzyskane wyniki szczegółowych analiz ważne były jako potwierdzenie badań podstawowych nad fizykochemicznym charakterem smoły węglowej.



Na podstawie badań W. Świętosławskiego i jego współpracowników<sup>11, 12, 13)</sup> można stwierdzić, że o zachowaniu się zasad w czasie destylacji smoły i redestylacji odpowiednich frakcji olejów decydują w pierwszym rzędzie zasięgi azeotropowe poszczególnych zasad w stosunku do szeregu homologicznego fenoli, a dalej zasięgi utworzonych azeotropów ujemnych fenole-pirydyny względem szeregu homologicznego węglowodorów aromatycznych i parafinowych.

Ze względu na stosunkowo niewielką zawartość w smole niższej wrzących składników obojętnych, leżących w dolnym zasięgu azeotropów ujemnych pirydyny-fenole, składniki te prawdopodobnie wyczerpują się szybko i znaczna ilość zasad destyluje w postaci azeotropów dodatnio-ujemnych z fenolami i węglowodorami wyżej wrzącymi przede wszystkim z naftalenem leżącym w pobliżu górnej granicy zasięgu azeotropów pirydyny-fenole<sup>13)</sup>.

Badania nad poliazeotropowym charakterem smoły węglowej pozwoliły więc na wyjaśnienie dlaczego znaczna część zasad pirydynowych nawet niskowrzących destyluje powyżej 200°C przechodząc do oleju naftalenowego.

Tak więc wskutek destylacji azeotropowej zasady pirydynowe, których granice temperatur wrzenia 115–171°C zawarte są w przybliżeniu w granicach temperatur wrzenia oleju lekkiego, rozproszone zostają w czasie destylacji smoły w trzech frakcjach olejów: lekkim, karbolowym i naftalenowym nie osiągając w żadnym z nich stężenia wyższego od 3%. Niskie stężenie zasad w olejach jest powodem trudności związanych z ich racjonalnym wyodrębnianiem.

Badania nad możliwością zagęszczania zasad w wąskich frakcjach olejów prowadzone są między innymi w Zakładzie Chemii Fizycznej IChO. Dotychczasowe wyniki pozwoliły na opatentowanie metody, przez zastosowanie której uzyskać można znaczne zagęszczanie zasad pirydynowych w wąskich frakcjach otrzymywanych w czasie redestylacji oleju odkwaszonego<sup>14)</sup>.

Podobnie przedstawia się sprawa rozmieszczenia zasad pirydynowych w produktach destylacji benzolu surowego, gdzie również wskutek destylacji azeotropowej nie jest możliwe zagęszczanie zasad w wąskiej frakcji oleju. Badania nad przebiegiem destylacji benzolu surowego podjęto w Zakładzie Fizykochemicznym IChO i ich wyniki zostaną podane w osobnym artykule<sup>15)</sup>.

Zagadnienie opracowania metodyki sporządzania bilansu zasad pirydynowych w produktach koksowania węgla

Mimo że badania nad zasadami pirydynowymi z produktów koksowania węgla były prowadzone już od połowy zeszłego stulecia<sup>16)</sup>, jednakże zajmowali się nimi przeważnie chemicy, którzy interesowali się przede wszystkim opracowaniem metod rozdzielania poszczególnych grup izomerów i identyfikowania wydzielonych składników, a nie ich procentową zawartością w produktach koksowania. Prace te polegały przeważnie na rozdestylowaniu różnych produkowanych przez zakłady koksownicze pod różnymi nazwami frakcji zasad i następnie na wydzielaniu z nich poszczególnych składników, zwykle na drodze frakcjonowanej krystalizacji ich soli. Trudno jest tutaj wymienić wszystkich badaczy zajmujących się tymi zagadnieniami. W ciągu ostatnich kilku lat Coulson i jego współpracownicy<sup>17, 18, 19)</sup> podjęli systematyczne fizykochemiczne badania nad rozdzielaniem składników i analizę różnych będących w handlu frakcji pirydynowych i produktów koksowania węgla.

Prace Coulsona przyczyniły się bardzo znacznie do poznania nowych metod rozdzielania i oczyszczania oraz własności fizykochemicznych czystych izomerycznych metylowych pochodnych pirydyny. Ponieważ jednak badane przez niego frakcje były już gotowymi produktami handlowymi, trudno uważać je za próbę zrobienia bilansu zasad pirydynowych w produktach koksowania. Również ostatnio pojawił się w literaturze szereg publikacji z prac nad zawartością i składem zasad pirydynowych wydzielanych z japońskiej smoły węglowej wysoko- i niskotemperaturowej<sup>20, 21, 22, 23)</sup>. Prace te pod względem metodyki sporządzania bilansu nie wniosły zasadniczo nic nowego. Autorowie tych prac wydzielali zasady ze smoły przez ekstrakcję kwasami mineralnymi, a następnie po zobojętnieniu ekstraktu rozdestylowywali wydzielone wolne zasady lub wyodrębniali niektóre składniki jako połączenia addycyjne z  $ZnCl_2$ , względnie na drodze frakcjonowanej krystalizacji pikrynianów, fosforanów, szczawianów itp.

Ponieważ jednak nie były zbadane układy eutektyczne utworzone przez wyżej wymienione sole izomerycznych zasad otrzymane wyniki rozdzielania były wątpliwe oraz nie

Tabela 1. Zawartość zasad w olejach smołowych i benzolu surowym

| Nazwa oleju            | Granice temp. wrzenia oleju (na aparacie Spilkera) | %-wa zawartość oleju w średniej próbie smoły węglow. | %-wa zawartość zasad w oleju | %-wa zawartość zasad w stosunku do smoły |
|------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|
| Olej lekki i karbolowy | 50–218°C                                           | 2,3 %                                                | 3,7 %                        | 0,018 %                                  |
| Olej naftalenowy I     | 205–218°C                                          | 4,5 %                                                | 1,6 %                        | 0,072 %                                  |
| Benzol surowy          | —                                                  | —                                                    | 0,55 %                       | —                                        |

było możliwe określenie składu zasad na podstawie temperatur krzepnięcia mieszaniny ich soli.

Poza tym wyżej opisane badania dotyczyły metod rozdzielania składników wąskich frakcji zasad, brak było jednak dotychczas metod pozwalających na ściśle zdefiniowanie poszczególnych frakcji oraz określenie zawartości frakcji w surowych zasadach<sup>24)</sup>.

Opracowana już w latach powojennych przez W. Świętosławskiego metoda kontroli<sup>25)</sup> przebiegu destylacji za pomocą znormalizowanego aparatu Englera w zastosowaniu do zasad pirydynowych dała dobre wyniki w technice dla przybliżonego określenia czystości frakcji, jednakże okazała się zbyt mało dokładna dla określenia ich zawartości.

Dopiero ostatnio opracowano nową metodę badania przebiegu destylacji i kontroli czystości otrzymanych frakcji zasad pirydynowych za pomocą kriometrycznych oznaczeń temperatury zaniku kryształów bezwodnych chlorowodorów<sup>26)</sup>.

Metoda ta pozwala na dokładne określenie granic temperatur, w których destylują frakcje główne oraz badanie przebiegu destylacji frakcji pośrednich, rozwiązując w ten sposób zagadnienie oznaczania zawartości frakcji w mieszaninie izomerycznych zasad pirydynowych.

Jednocześnie opracowano metody rozdzielania składników frakcji pikolinowej, lutydynowej i kolidynowej na drodze frakcjonowanej krystalizacji chlorowodorów<sup>27, 28, 29, 30)</sup>. Jak wykazały badania można za pomocą tych metod wyodrębnić poszczególne składniki frakcji w stanie wysokiej czystości<sup>31)</sup> a jednocześnie, dzięki dokładnemu oznaczeniu składu mieszanin eutektycznych utworzonych przez chlorowodorki poszczególnych izomerycznych metylowych pochodnych pirydyny<sup>31)</sup> można dokładnie oznaczyć skład frakcji. Wyniki tych badań pozwoliły na opracowanie metodyki sporządzania bilansu zasad pirydynowych w produktach koksowania węgla, którą zastosowano w niniejszej pracy.

Ostatnio pojawiły się prace dotyczące oznaczania składu frakcji izomerycznych zasad pirydynowych na drodze analizy spektralnej w podczerwieni<sup>18, 32)</sup>. Badania nad tym zagadnieniem w Polsce prowadzone są w Zakładzie Fizyki Technicznej IChO. Niewątpliwie w przypadku opracowania metod tych zagadnienie analizy składu mieszanin zasad pirydynowych ulegnie znacznemu uproszczeniu.

#### Oznaczanie zawartości zasad w benzolu surowym i w olejach smołowych

Sporządzanie bilansu zasad stanowi fragment obszerniejszych badań prowadzonych w Zakładzie Chemii Fizycznej IChO nad bilansem materiałowym składników smoły węglowej.

Średnie próby smoły węglowej i benzolu surowego otrzymane przez zmieszanie próbek z kilkunastu większych koksowni pobranych w ilościach proporcjonalnych do ich produkcji w 1953 r., poddano frakcjonowanej destylacji na kolumnie technicznej periodycznej o około 30 półkach w Zakładach Koksochemicznych, zbierając 15 frakcji w granicach temperatur wrzenia do 360°C.

W pracy niniejszej uwzględniono jedynie niższe frakcje olejów, w których stwierdzono obecność zasad pirydynowych.

W czasie destylacji średniej próby smoły węglowej odebrano razem olej lekki i karbolowy oraz cztery frakcje oleju naftalenowego: olej naftalenowy I w granicach temp. 205–218°C, olej naftalenowy II 207–223°C, olej naftalenowy III 209–226°C oraz olej naftalenowy IV 209–233°C. Następną frakcją stanowił olej płuczkowy. Jak stwierdzono, zasady pi-



rydynowe występują w dwóch pierwszych frakcjach: oleju lekkim i karbolowym oraz w oleju naftalenowym I.

Interesujące jest, że, jak wynika z przebiegu destylacji wydzielonych zasad, w oleju naftalenowym II występują już tylko wyżej wrzące zasady pochodne aniliny i zasady chinolinowe. Stąd wniosek, że zasady pirydynowe destylujące w obszarze temperatur 200–201°C jako azeotropy ujemne z krezolami względnie dodatnio-ujemne z krezolami i naftalenem wyczerpują się w pierwszych frakcjach destylacji oleju naftalenowego.

Celem oznaczenia zawartości zasad pirydynowych w olejach smołowych i benzolu zastosowano, jak już wspomniano, metodę potencjometrycznego miareczkowania w środowisku bezwodnym<sup>33</sup>). Metoda ta pozwala na oznaczenie łącznej zawartości zasad organicznych tj. pirydynowych, chinolinowych oraz amin pierwszorzędowych pochodnych aniliny. Dokładność

tej metody wynosi 0,01%, przy czym oprócz jej stosunkowo dużej dokładności zaletą jej jest możliwość oznaczania wyżej wymienionych zasad obok nadmiaru składników kwaśnych i amoniaku.

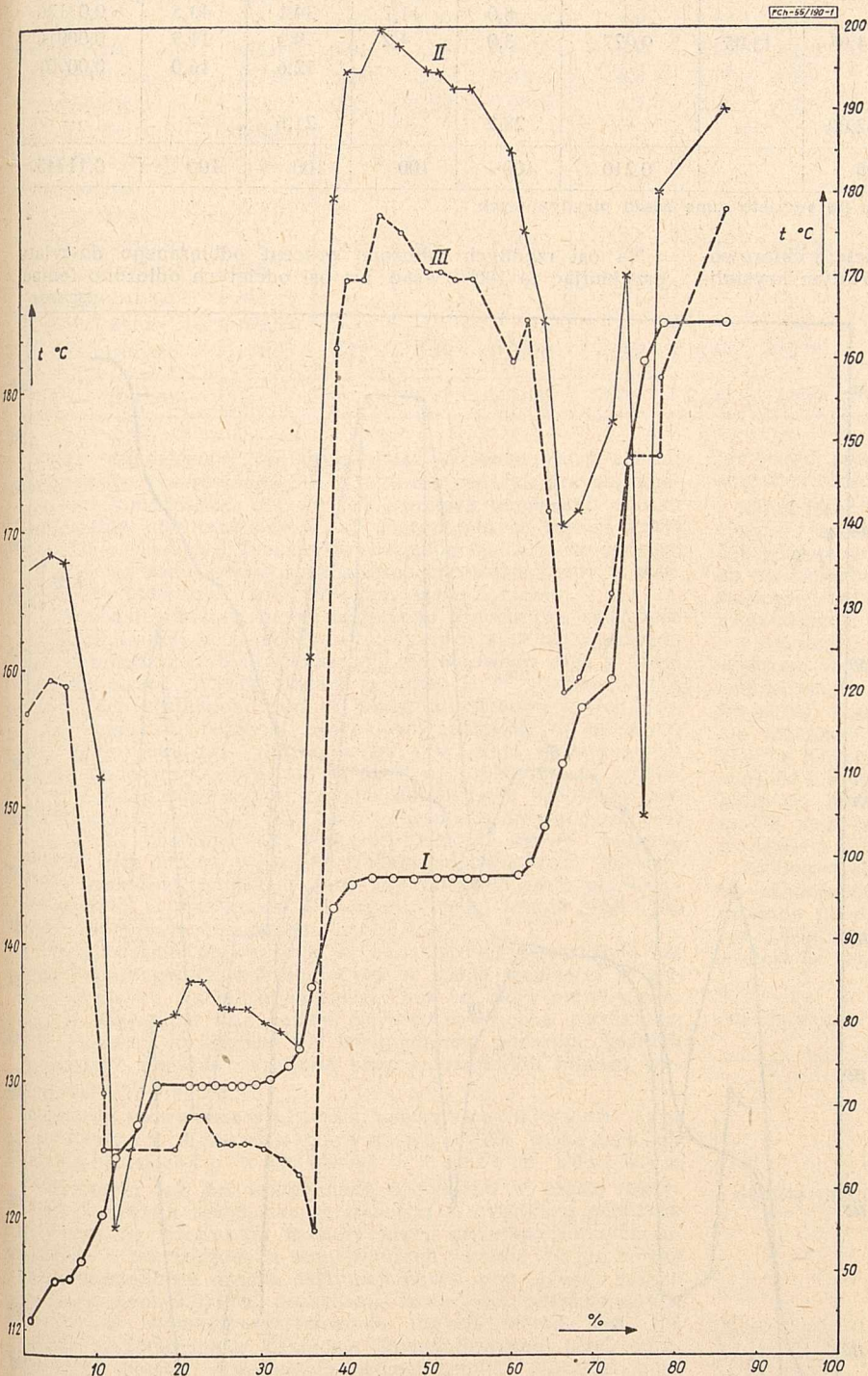
W tabeli 1 zestawiono otrzymane wyniki, a w poszczególnych rubrykach podano nazwę oleju, jego granice temperatur wrzenia i procentową zawartość w średniej próbie smoły węglowej, procentową zawartość smoły i oleju i procentową zawartość w stosunku do smoły. W tabeli tej podano również procentową zawartość zasad w średniej próbie benzolu surowego.

#### Charakterystyka wydzielonych zasad i oznaczenie zawartości wąskich frakcji

Wyodrębnianie zasad pirydynowych z przygotowanych frakcji odkwaszonych olejów wykonano znanym sposobem wyimując je rozcieńczonym kwasem siarkowym. Zasady rozpuszczone w fenolanach usuwano przez destylację z parą wodną i łączono z pozostałymi.

Oleje obojętne usuwano z siarczanów zasad również przez destylację z parą wodną wobec znacznego nadmiaru wolnego kwasu siarkowego. Wolne zasady wydzielano z siarczanów przez zobojętnienie ługiem sodowym i odwodniono je za pomocą stałego KOH.

Dla sporządzenia bilansu frakcji zasad pirydynowych otrzymywanych w czasie destylacji surowych zasad zastosowano wspomnianą wyżej metodę destylacji, połączoną z kriometrycznymi oznaczeniami temperatur zaniku kryształów bezwodnych chlorowodorów<sup>26</sup>). Metoda ta była już opisana w poprzednim artykule i tutaj będzie tylko pokrótce omówiona. Polega ona na oznaczaniu temperatur zaniku kryształów bezwodnych chlorowodorów frakcji zasad pirydynowych otrzymywanych w czasie destylacji na kolumnie laboratoryjnej. Jak wykazały badania chlorowodoru izomerycznych zasad pirydynowych tworzą między sobą mieszaniny eutektyczne doskonale<sup>27,35,31</sup>). W czasie destylacji zasad pirydynowych poza frakcjami głównymi poszczególnych izomerów, względnie grup izomerów, przechodzą międzyfrakcje, zawierające składniki obu frakcji sąsiednich. W miarę przechodzenia od frakcji niżej wrzącej do wyżej wrzącej skład destylatu zmienia się stopniowo, przy czym ilość składników wyżej wrzących w destylacie wzrasta od 0 do 100%. Pobierając w czasie destylacji dostatecznie często próbki można odebrać taką, której skład jest zbliżony lub odpowiada składowi mieszaniny eutektycznej chlorowodorów destylujących izomerów. W czasie więc destylacji mieszaniny zasad pirydynowych temperatura zaniku kryształów osiąga swoją najwyższą wartość, gdy destylują frakcję, których składniki stają się składnikami głównymi krystalizacji. Następnie, gdy zaczyna destylować międzyfrakcja, temperatura zaniku kryształów opada i po przejściu przez minimum odpowiadające mieszaninie eutektycznej wznosi się stopniowo, aby osiągnąć znowu najwyższy poziom na następnej frakcji. Jak wykazały badania, metoda kriometryczna pozwala na znacznie dokładniejsze oznaczenie czystości frakcji aniżeli określenie granic wrzenia. Tak więc np., mimo że temperatura destylacji osiągnęła poziom odpowiadający danej frakcji, obniżona temperatura zaniku kryształów wskazuje jeszcze na obecność niżej wrzących składników. Analogicznie pod koniec destylacji chociaż temperatura kondensacji nie ulega jeszcze widocznemu podwyższeniu, obniżone temperatury zaniku kryształów wskazują na pojawienie się już w destylacie domieszek wyżej wrzących składników. Jeżeli w mieszaninie zasad których z izomerów występuje w zbyt małej ilości, aby utworzyć na



Rys. 1

Przebieg destylacji połączonej z kriometrycznymi oznaczeniami temperatur zaniku kryształów chlorowodorów frakcji zasad wydzielonych z mieszaniny oleju lekkiego i karbolowego. Krzywa I — krzywa temperatur kondensacji, krzywa II — krzywa temperatur zaniku kryształów ( $t_1$ ); III — krzywa temperatur krzepnięcia.



Tabela 2. Procentowa zawartość wąskich frakcji zasad wydzielonych z olejów smołowych i benzolu surowego

| Frakcja                          | Granice tempera-<br>tury<br>wrzenia | Nazwa oleju                        |                                              |                                                                     |                                    |                                              |                                    |                                              | Zawartość<br>zasad piry-<br>dynowych<br>w średniej<br>próbie<br>smoły<br>węglowej<br>% |
|----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                  |                                     | Benzol surowy                      |                                              | Zawartość<br>zasad piry-<br>dynowych<br>w benzolu<br>surowym<br>w % | Olej karbolowy                     |                                              | Olej naftalenowy                   |                                              |                                                                                        |
|                                  |                                     | Skład*<br>surowych<br>zasad<br>w % | Skład**<br>zasad<br>pirydy-<br>nowych<br>w % |                                                                     | Skład*<br>surowych<br>zasad<br>w % | Skład**<br>zasad<br>pirydy-<br>nowych<br>w % | Skład*<br>surowych<br>zasad<br>w % | Skład**<br>zasad<br>pirydy-<br>nowych<br>w % |                                                                                        |
| Pirydyna                         | 114 — 115                           | 13,79                              | 36,28                                        | 0,076                                                               | 11,6                               | 16,2                                         | —                                  | —                                            | 0,00991                                                                                |
| 2-pikolina                       | 129 — 130                           | 11,75                              | 30,92                                        | 0,068                                                               | 25,6                               | 35,6                                         | 5,8                                | 7,4                                          | 0,02594                                                                                |
| Frakcja trzystopniowa            | 142 — 145                           | 7,50                               | 19,75                                        | 0,039                                                               | 23,6                               | 32,9                                         | 16,6                               | 21,2                                         | 0,03217                                                                                |
| Frakcja lutydynowa               | 157 — 159                           |                                    |                                              |                                                                     | 8,0                                | 11,1                                         | 34,1                               | 43,5                                         | 0,03126                                                                                |
| Frakcja kolidynowa               | 160 — 171                           | 4,96                               | 13,05                                        | 0,027                                                               | 3,0                                | 4,2                                          | 9,3                                | 11,9                                         | 0,00916                                                                                |
| Frakcja 2, 4, 6-kolidyny         | 171 — 172                           |                                    |                                              |                                                                     |                                    |                                              | 12,6                               | 16,0                                         | 0,00901                                                                                |
| Anilina i zasady wyżej<br>wrzące | powyżej<br>180°C                    | 62,00                              | —                                            | —                                                                   | 28,2                               | —                                            | 21,6                               | —                                            | —                                                                                      |
| Razem                            |                                     | 100                                |                                              | 0,210                                                               | 100                                | 100                                          | 100                                | 100                                          | 0,11745                                                                                |

\*) za 100 przyjęto ogólną ilość zasad

\*\*) za 100 przyjęto sumę zasad pirydynowych

krzywej temperatury kondensacji wyraźną frakcję, i chlorowodorek jego nie może stać się składnikiem głównym krystalizacji, metoda kriometryczna pozwala na wykrycie obszaru temperatur, w których składnik ten destyluje, gdyż w tym obszarze na krzywej temperatur zaniku kryształów występują załamania.

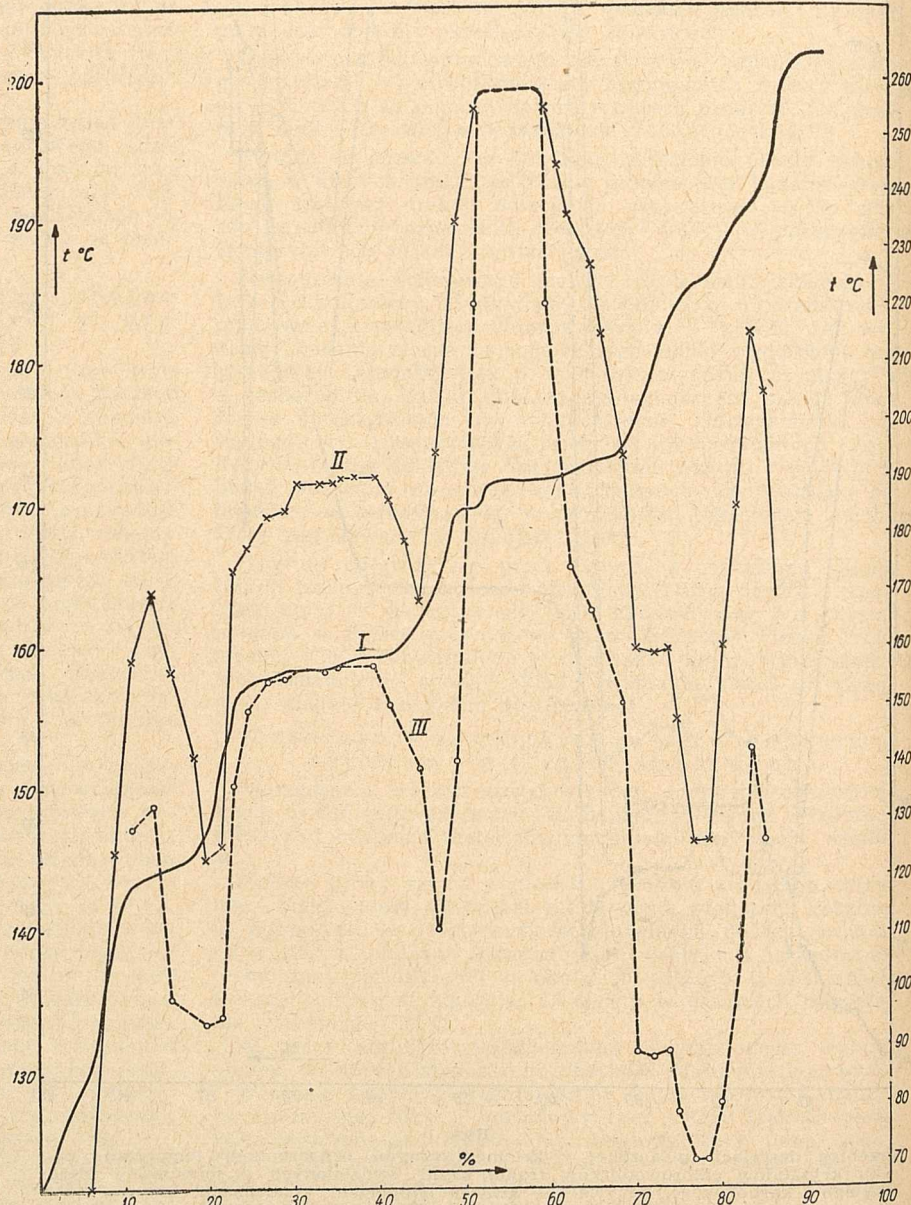
Znając przebieg krzywych równowagi ciecz-faza stała w układach soli chlorowodorowych poszczególnych izomerów, można z przebiegu krzywej temperatur zaniku kryształów chlorowodorków poszczególnych frakcji odczytać przybliżony skład procentowy międzyfrakcji. Tak więc metoda destylacji połączona z kriometrycznym oznaczaniem temperatur zaniku kryształów chlorowodorków pozwala na określenie z dość znaczną dokładnością procentowej zawartości poszczególnych frakcji.

Zasady wydzielane, jak opisano wyżej, z mieszaniny oleju lekkiego i karbolowego, z oleju naftalenowego oraz benzolu surowego poddano destylacji na szklanej kolumnie laboratoryjnej o około 30 półkach, zaopatrzonej w głowicę ebulliometryczną W. Świętosławskiego<sup>35)</sup> ogrzewaną elektrycznie.

Odbierane frakcje przeprowadzono w bezwodne chlorowodorki przez zadanie nadmiarem kwasu solnego, oddestylowanie wody i nadmiaru chlorowodoru i oznaczono temperatury zaniku kryształów  $t_1$ , temperatury, gdy wykrystalizowało około 50% fazy stałej  $t_2$  i temperatury  $t_3$ , gdy pozostało

około 10 — 20% fazy ciekłej. Na rys. 1 i 2 przedstawiono przykładowo przebieg destylacji połączonej z kriometrycznymi oznaczeniami temperatur zaniku kryształów chlorowodorków poszczególnych frakcji zasad wydzielonych z mieszaniny oleju lekkiego i karbolowego i z oleju naftalenowego.

Na osi rzędnych odłożono procent odbieranego destylatu przyjmując za 100% wsad. Na osi odciętych odłożono tempe-



Rys. 2

Przebieg destylacji połączonej z kriometrycznymi oznaczeniami temperatur zaniku kryształów chlorowodorków frakcji zasad wydzielonych z oleju naftalenowego I. Krzywa I — krzywa temperatur kondensacji; krzywa II — krzywa temperatur zaniku kryształów ( $t_1$ ); krzywa III — krzywa temperatur krzepnięcia.



Tabela 3. Zawartość izomerycznych metylopo pochodnych pirydyny w olejach smołowych i benzolu surowym

| Nazwa zasady              | Temperatura wrzenia | Skład zasad pirydynowych w benzolu surowym w % | Zawartość zasad pirydynowych w benzolu surowym |        | Skład zasad pirydynowych w oleju lekkim i karbolowym w % | Zawartość zasad pirydynowych w oleju lekkim i karbolowym |       | Skład zasad pirydynowych w oleju naftalenowym w % | Zawartość zasad pirydynowych w oleju naftalenowym |        | Zawartość zasad pirydynowych w średniej próbie smoły węglowej |               | Ilość zasad pirydynowych w smołe i benzolu surowym na 1 t w sadu węgla w g |
|---------------------------|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                           |                     |                                                | w g/1 t w sadu węgla                           | w %    |                                                          | w g/1 t w sadu węgla                                     | w %   |                                                   | w g/1 t w sadu węgla                              | w %    | w g/1 t w sadu węgla                                          | w g/1 t smoły |                                                                            |
| Pirydyna                  | 115                 | 36,28                                          | 8,36                                           | 0,0760 | 16,2                                                     | 3,47                                                     | 0,431 | —                                                 | —                                                 | —      | 3,47                                                          | 99,14         | 11,83                                                                      |
| 2-pikolina                | 129,4               | 30,92                                          | 7,15                                           | 0,0650 | 35,6                                                     | 7,62                                                     | 0,947 | 7,4                                               | 1,46                                              | 0,0925 | 9,08                                                          | 259,14        | 16,23                                                                      |
| 2,6-lutydyna              | 144,0               | 7,74                                           | 1,80                                           | 0,0163 | 13,2                                                     | 2,83                                                     | 0,351 | 8,5                                               | 1,67                                              | 0,1062 | 4,50                                                          | 128,58        | 6,30                                                                       |
| 3-pikolina                | 144,1               | 6,01                                           | 1,39                                           | 0,0126 | 9,9                                                      | 2,12                                                     | 0,263 | 6,4                                               | 1,26                                              | 0,0800 | 3,38                                                          | 96,57         | 4,77                                                                       |
| 4-pikolina                | 145,4               | 6,01                                           | 1,39                                           | 0,0126 | 9,9                                                      | 2,12                                                     | 0,263 | 6,4                                               | 1,26                                              | 0,0800 | 3,38                                                          | 96,57         | 4,77                                                                       |
| 2,4-lutydyna              | 157,0               | 8,85                                           | 2,05                                           | 0,0186 | 8,3                                                      | 1,77                                                     | 0,221 | 32,6                                              | 6,42                                              | 0,4075 | 8,19                                                          | 234,27        | 10,24                                                                      |
| 2,5-lutydyna              | 157,0               | 0,85                                           | 0,20                                           | 0,0018 | 1,7                                                      | 0,36                                                     | 0,045 | 6,5                                               | 1,28                                              | 0,0812 | 1,64                                                          | 46,86         | 1,84                                                                       |
| 2,3-lutydyna              | 160,8               | 2,05                                           | 0,47                                           | 0,0043 | 2,3                                                      | 0,49                                                     | 0,061 | 7,9                                               | 1,56                                              | 0,0988 | 2,05                                                          | 58,87         | 2,52                                                                       |
| 6-etylo-2-metylo-pirydyna | 161                 |                                                |                                                |        |                                                          |                                                          |       |                                                   |                                                   |        |                                                               |               |                                                                            |
| 3,4-lutydyna              | 163                 |                                                |                                                |        |                                                          |                                                          |       |                                                   |                                                   |        |                                                               |               |                                                                            |
| 4-etylopirydyna           | 165                 |                                                |                                                |        |                                                          |                                                          |       |                                                   |                                                   |        |                                                               |               |                                                                            |
| 3-etylopirydyna           | 166                 | 1,29                                           | 0,30                                           | 0,0028 | 2,9                                                      | 0,63                                                     | 0,078 | 24,3                                              | 4,79                                              | 0,3038 | 5,42                                                          | 154,86        | 5,72                                                                       |
| 2,3,4-kolidyna            | 168                 |                                                |                                                |        |                                                          |                                                          |       |                                                   |                                                   |        |                                                               |               |                                                                            |
| 3,5-lutydyna              | 169,5               |                                                |                                                |        |                                                          |                                                          |       |                                                   |                                                   |        |                                                               |               |                                                                            |
| 2,4,6-kolidyna            | 171,5               |                                                |                                                |        |                                                          |                                                          |       |                                                   |                                                   |        |                                                               |               |                                                                            |
| Razem                     |                     | 100                                            | 23,11                                          | 0,2100 | 100                                                      | 21,41                                                    | 2,660 | 100                                               | 19,70                                             | 1,2500 | 41,11                                                         | 1174,55       | 64,22                                                                      |

ratury kondensacji, na drugiej osi — temperatury zaniku kryształów chlorowodoroków. Krzywa I oznacza krzywą temperatur kondensacji, krzywa II — krzywą temperatur zaniku kryształów chlorowodoroków (t<sub>i</sub>) poszczególnych frakcji, krzywa III — krzywą temperatur krzepnięcia chlorowodoroków. Dla uproszczenia rysunku nie podano krzywej t<sub>1/2</sub>, gdy w równowadze pozostaje około 50% fazy stałej i ciekłej.

Na podstawie tych badań oznaczono procentową zawartość wąskich frakcji w zasadach wydzielonych z benzolu surowego, z mieszaniny oleju lekkiego i karbolowego oraz z oleju naftalenowego. Wyniki podano w tabeli 2. W poszczególnych rubrykach zestawiono frakcje zasad pirydynowych, ich granice temperatur wrzenia, procentową zawartość w mieszaninie oleju lekkiego i karbolowego i w oleju naftalenowym oraz procentową zawartość w średniej próbie smoły węglowej. Analogiczne wyniki podano dla benzolu surowego. Zasady wrzące powyżej 172°C objęto wspólną nazwą zasad anilinowych, chociaż, jak wykazały dotychczasowe badania, wśród nich można wydzielić frakcje odpowiadające określonym izomerom, jednakże praca nad bilansem amin pierwszorzędowych w produktach koksowania węgla jest w toku i będzie jej poświęcona osobna publikacja.

Jednocześnie prowadzone są badania nad zawartością zasad chinolinowych występujących w smołe węglowej w wyższych wrzących frakcjach poczynając już od oleju naftalenowego II. Badaniom tym będzie poświęcona osobna publikacja. W podanym tu bilansie nie uwzględniono parwolin, których zawartość zostanie określona przy sporządzaniu bilansu wyższych wrzących zasad.

Procentowa zawartość poszczególnych izomerycznych zasad pirydynowych w średniej próbie smoły węglowej i benzolu surowym

Ponieważ jak już wspomniano otrzymane w czasie destylacji surowych zasad frakcje stanowią z wyjątkiem pirydyny i 2-pikoliny mieszaniny izomerycznych metylopo pochodnych pirydyny o tak zbliżonych temperaturach wrzenia, że nie można ich rozdzielić na drodze destylacji nawet przy użyciu bardzo selektywnych kolumn, oznaczanie zawartości poszczególnych izomerów wymaga zastosowania innych metod. Jak już wyżej wspomniano w Zakładzie Chemii Fizycznej IChO opracowano metody rozdzielania izomerycznych metylopo pochodnych pirydyny na drodze frakcjonowanej krystalizacji bezwodnych soli chlorowodorowych z wolnych zasad<sup>28,29,30</sup> Metodami tymi można wydzielić izomery będące składnikami głównymi krystalizacji w stanie czystym, a w pozostałości otrzymuje się mieszaninę eutektyczne chlorowodoroków. Zna-

jąc skład procentowy eutektyku można dokładnie zbilansować zawartość poszczególnych składników mieszaniny.

Skład frakcji trzystopniowej 142—145°C, zawierającej 2,6-lutydynę i izomeryczne 3- i 4-pikoliny, wyznaczono więc w sposób następujący: 2,6-lutydynę oraz część 4-pikoliny wydzielono za pomocą frakcjonowanej krystalizacji ich soli chlorowodorowych wyzyskując różnicę w stopniu zasadowości poszczególnych izomerów w środowisku bezwodnym.

Pozostałość, zawierającą mieszaninę 3- i 4-pikoliny, przeprowadzono w bezwodne chlorowodoroki i po oznaczeniu temperatury zaniku kryształów na krzywej eutektycznej odczytano jej skład. Zgodnie z dotychczas przeprowadzonym wielokrotnie rozdzielaniem frakcji trzystopniowej otrzymanej z Zakładów Koksochemicznych otrzymano następujące wyniki: zawartość 2,6-lutydyny wynosi 40%, a izomerycznych 3- i 4-pikolin po 30%. Skład ten jest różny od podawanego przez źródła amerykańskie, według których zawartość 2,6-lutydyny wynosi 15%, a mieszanina 3-4-pikolin stanowi 85% frakcji.

Analogicznie jak dla frakcji trzystopniowej przeprowadzono oznaczenie składu frakcji lutydynowej 157—159°C. Wydzielono na drodze frakcjonowanej krystalizacji chlorowodorok 2,4-lutydyny, a następnie mieszaninę eutektyczną chlorowodoroków 2,4- — 2,5-lutydyny. Z temperatury zaniku wydzie-

Tabela 4. Ilości zasad pirydynowych możliwych do wyodrębnienia w skali technicznej z olejów smołowych w gramach na tonę w sadu węgla

| Nazwa oleju      | Zawartość zasad pirydynowych na 1 t w sadu węgla w g | Wydajność ekstrakcji w % | Ilość zasad pirydynowych możliwych do wyodrębnienia w g/t węgla | Wskaźnik wydobywania w stosunku do łącznej ilości zasad piryd. w produktach koksowania |
|------------------|------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| benzol surowy    | 23,11                                                | 70                       | 16,18                                                           | 0,138                                                                                  |
| olej karbolowy   | 21,41                                                | 80                       | 17,13                                                           | 0,148                                                                                  |
| olej naftalenowy | 19,70                                                | 80                       | 15,76                                                           | 0,134                                                                                  |
| razem            | 64,22                                                |                          | 49,07                                                           | 0,420                                                                                  |



Tabela 5. Rozmieszczenie zasad pirydynowych w produktach koksovania

| Produkty koksovania                     | Przeciętnie w ZSRR, Niemczech i USA |      | w Polsce             |       |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|------|----------------------|-------|
|                                         | g/1 tonę wsadu węgla                | %    | g/1 tonę wsadu węgla | %     |
| Smola węglowa                           | 38,5— 63,0                          | 35   | 41,11                | 35,0  |
| Benzol surowy                           | 4,4— 7,2                            | 4    | 23,11                | 19,68 |
| Woda pogazowa                           | 26,4— 43,2                          | 24   | 53,23                | 45,32 |
| Saturatory amoniakalne                  | 38,5— 63,0                          | 35   |                      |       |
| Pozostaje w gazie                       | 2,2— 3,6                            | 2    |                      |       |
| Razem w produktach koksovania 1 t węgla | 110,0—180,0 g                       | 100% | 117,45               | 100 % |

lonych kryształów oznaczono na podstawie krzywych równowagi ciecz-faza stała dla układu chlorowodorów 2,4 — 2,5 lutydyn zawartość obu tych składników stwierdzając, że 2,4-lutydyna wynosi około 75% badanej frakcji, a 2,5-lutydyna 15%. Pozostałe 10% stanowi mieszanina izomerów, w której jak stwierdzono na podstawie wstępnych badań głównymi składnikami są 2,3-lutydyna i 2-etylo-6-metylopirydyna.

Podobnie postępowano w przypadku zasad kolidynowych wrzających w granicach temperatur 160—172°C, wydzielając z frakcji tej 2,4,6-kolidynę jako składnik główny krystalizacji w sposób jak powyżej. Jak stwierdzono 2,4,6-kolidyna wynosi około 70% badanej frakcji. Pozostałe 30% stanowią inne izomeryczne lutydyny i kolidyny. Jak wykazały badania destylacyjno-kriometryczne w czasie destylacji zasad wyodrębnionych z oleju naftalenowego I przechodzi w temperaturze około 172°C frakcja 2,4,6-kolidyny praktycznie wolna od zanieczyszczeń. Cały więc obszar temperatur, w którym destyluje frakcja, której chlorowodorek sublimuje w 256°, przyjęto za frakcję czystej 2,4,6-kolidyny.

Na podstawie wyżej opisanych wyników rozdzielania frakcji oraz wyników podanych w tabeli 1 i 2 obliczono zawartość poszczególnych składników w olejach smołowych i benzolu surowym. Wyniki podano w tabeli 3. Przyjmując, że z 1 t węgla otrzymuje się około 35 kg smoły węglowej i 11 kg benzolu surowego, podano w ostatniej rubryce tabeli 3 ilość poszczególnych izomerycznych zasad pirydynowych w gramach, znajdującą się w produktach tych otrzymanych w wyniku koksovania 1 t węgla.

#### Ocena bazy surowcowej zasad pirydynowych

Zgodnie z wynikami prac brygady racjonalizatorskiej w Zakładach Koksochemicznych „Hajduki” oraz dalszych badań w Zakładzie Chemii Fizycznej IChO można przyjąć, że prowadzenie ekstrakcji zasad pirydynowych z olejów smołowych w skali technicznej z wydajnością przekraczającą 80% nie przedstawia poważniejszych trudności<sup>1)</sup>. Należy przy tym zwrócić uwagę, że wyodrębnienie zasad z oleju naftalenowego względnie z oleju odciekowego łączy się ściśle z technologią wyzyskania pozostałych składników tych olejów przede wszystkim związków kwaśnych. Wydaje się, że ze względu na deficyt fenolu i znaczenie krezoli i ksylenoli dla produkcji mas plastycznych, zagadnienie to powinno być rozwiązane jak najszybciej. Osiągnięcie wysokiej wydajności ekstrakcji zasad z benzolu surowego przedstawia poważne trudności i należy przypuszczać, że nie przekroczy ona przy obecnie stosowanym reżimie technologicznym 70%.

W tabeli 4 podano ilości zasad pirydynowych dostępnych w naszych warunkach z produktów koksovania bez uwzględnienia saturatorów amoniakalnych. Osiągnięcie pełnego wydobycia zasad zgodnie z tabelą 4 wymagać będzie oczywiście inwestycji w przemysł koksochemiczny, nie powinno jednakże przedstawiać poważniejszych trudności technologicznych.

Wynika stąd, że racjonalne wyodrębnienie zasad z oleju karbolowego i benzolu surowego powinno dać około 33 g zasad pirydynowych na 1 t wsadu węgla, a wyzyskanie zasad również z oleju naftalenowego zwiększy tę ilość do około 50 g. Tabela 4 łącznie z tabelą 3, która podaje procentową zawartość poszczególnych izomerów, pozwala na szczegółową ocenę zasad pirydynowych z produktów koksovania jako źródła surowców dla przemysłu chemicznego. Wnioski wyni-

kające stąd dla zagadnienia produkcji kwasów nikotynowych oraz innych zastosowań omówiono w oddzielnym artykule<sup>36)</sup>.

Niewątpliwie pożądane jest wykonanie w jak najkrótszym czasie szczegółowych analiz zawartości i składu zasad w gazie koksoowniczym celem stwierdzenia jakie dodatkowe ilości zasad pirydynowych mogą być uzyskane na tej drodze. W tabeli 5 podano przypuszczalne rozmieszczenie zasad pirydynowych w produktach koksovania, przy czym przyjęto zgodnie z danymi z literatury ilość zasad skraplających się w smole z około 35% ogólnej ilości zasad z produktów koksovania oraz wzięto pod uwagę wykonanie badania dla smoły i benzolu.

Jak widać zwraca uwagę znacznie wyższy procent zasad pirydynowych w benzolu surowym w porównaniu z danymi otrzymanymi w innych krajach (patrz tabela 5).

Świadczy to o tym, że zasady nie są skutecznie pochłanianie w saturatorach amoniakalnych przechodząc dalej z gazem. Należy więc przypuszczać, że ich obecność w tzw. ługach posytnikowych nie przekracza obecnie przeciętnie kilkunastu procent ich ogólnej zawartości. Pozostaje zagadnieniem otwartym, dotychczas nie rozstrzygniętym tak u nas jak i w innych krajach, czy bardziej celowe jest ze względów ekonomicznych dostosowanie reżimu technologicznego w dziale amoniakalnym w koksowniach do możliwej ilościowego pochłaniania zasad i wyodrębniania ich z tzw. ługów posytnikowych, czy też na odwrót nastawienie pracy saturatorów amoniakalnych na pochłanianie wyłącznie amoniaku i pozostawienie zasad pirydynowych w gazie dla ich pochłonięcia w płuczkach benzolowych.

Z danych w tabeli 5 wynika również, że łączna ilość zasad pirydynowych zawartych w produktach koksovania jest w naszych warunkach niższa, aniżeli w innych krajach. Znajduje to również potwierdzenie w ogólnej charakterystyce składu smoły węglowej odznaczającej się obecnie, jak wykazały badania nad bilansem, niską zawartością fenolu około 0,38% i innych niżżej wrzających składników. Interesujące dane dotyczące tego zagadnienia podane zostały przez T. Niewiadomskiego i B. Kalinowskiego<sup>37)</sup>. Należy przypuszczać, że w miarę ustalania reżimu w koksowniach i stopniowej poprawy jakości smoły przez zwiększenie stosunku zawartości fenol /naftalen zwiększy się również w produktach koksovania zawartość zasad pirydynowych.

#### Zestawienie wyników

1. Opracowano metodykę bilansu zasad pirydynowych w produktach koksovania węgla w oparciu o wyniki badań nad układami eutektycznymi soli chlorowodorowych w stanie bezwodnym oraz kriometryczną metodę badania przebiegu destylacji zasad.

2. Podano charakterystykę zasad pirydynowych wyodrębnionych z poszczególnych frakcji otrzymanych z destylacji 25 ton średniej próby smoły węglowej oraz średniej próby benzolu surowego z polskich produktów koksovania.

3. Wykonano pełną analizę składu zasad pirydynowych zawartych w średniej próbie smoły i benzolu, sporządzając po raz pierwszy szczegółowy bilans izomerycznych metylopirydyń z powyższych produktów koksovania.

4. Na podstawie tych wyników stwierdzono realne możliwości zwiększania wskaźnika wydobywania zasad z obecnej wartości około 0,16 do ok. 0,42 tj. trzykrotnie wyższej wartości od osiągananej obecnie w innych krajach.

5. Stwierdzono, że w czasie destylacji smoły węglowej wszystkie zasady pirydynowe z wyjątkiem parwolin destylują w olejach lekkim, karbolowym i w pierwszych frakcjach oleju naftalenowego. Stwierdzono, że frakcja oleju naftalenowego, wrzająca w granicach temperatur 205 — 218°C i stanowiąca 30% całości oleju naftalenowego, zawiera całą ilość zasad pirydynowych destylujących powyżej oleju karbolowego.

Otrzymano 20.VI.55

#### Краткое изложение

Изложены результаты работ по методике составления баланса пиридиновых оснований в продуктах коксования угля. Описан метод определения содержания узких фракций в сырых основаниях из живичных масел путем дистилляции с криометрическими определениями температур исчезновения кристаллов безводных хлороводородных солей. Изложен также метод подробного анализа состава фракции пиридиновых оснований путем определения содержания отдельных изомеров при помощи фракционной кристаллизации их хлороводородных солей. Приведен полный состав пиридиновых оснований в средней пробе польской угольной смолы и также в средней пробе сырого бензола.



## Summary

The results of work on the methods of drawing up the balance of pyridine bases in coke by-products have been presented. A description is given of methods: (1) of determining in raw bases from oil tar the content of narrow fractions by distillation connected with cryoscopic determining the temperatures of the disappearance of crystals of anhydrous hydrochlorides, and (2) of detailed analysis of the composition of fraction of pyridine bases consisting in determining the content of individual isomers by fractional crystallisation of their hydrochloric salts. The total composition of pyridine bases in an average sample of Polish coal tar and in an average sample of raw benzene have been given.

## Literatura

1. A. Bylicki, D. Rostańska, *Badania nad powiększeniem uzysku zasad pirydynowych w skali technicznej na terenie Z. K., Sprawozdanie IChO* (1953)
2. E. R. Kirk, D. E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York 1953
3. J. L. Boyle, *Ind. Chemist*, **29**, 251 (1953)
4. A. Bylicki, *Przem. Chem.* **9(32)**, 350 (1953)
5. K. F. Lang, *Angew. Chem.*, **63**, 345 (1951)
6. M. Wnęk, *Referat wygłoszony na Zjeździe Nauk Technicznych PAN w r. 1953*
7. L. Nettlebusch, *Brennstoff-Chem.*, **30**, 185 (1949)
8. A. Bylicki, D. Rostańska, *Badania nad bilansem zasad pirydynowych w oleju karkolowym i benzolu surowym, Sprawozdanie IChO* (1952)
9. W. Świętosławski, *Azeotropia i poliazeotropia, monografia w druku*
10. W. Świętosławski, *Fizykochemia smoły węglowej, monografia w druku*
11. Z. Lisicki, *Praca w przygotowaniu do druku*
12. Z. Lisicki, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 342 (1953)
13. K. Zięborak, H. Majewska, *Roczniki Chem.*, **29**, 75 (1955)
14. *Pat. polski 37818* (1954)

15. A. Bylicki, Z. Lisicki, D. Rostańska, *Praca w przygotowaniu do druku*
16. Greville, C. G. Williams, *Jahresber f. Chem.*, **432**, (1954)
17. E. A. Coulson, J. B. Ditcham, *J. appl. Chem.*, **2**, 236 (1952)
18. E. A. Coulson, J. L. Hales, E. C. Holt, J. B. Ditcham, *J. appl. Chem.*, **2**, 71, (1952)
19. E. A. Coulson, I. J. Jones, *J. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 169 (1946)
20. Tsugio Takenchi, Masao Maruyama, (*J. Chem. Soc. Japan*) *Ind. Chem.*, **53**, 225, (1950); *Chem. Abstr.*, **46**, 9825 (1952)
21. Eiji Ochiai, Yoshio Toma, *J. Pharm. Soc. Japan*, **62**, 370 (1942); *Chem. Abstr.* **45**, 2178 (1952)
22. K. Matsumoto, I. Ihara, *Coal Tar (J. Japan Tar Ind. Assoc.)*, **3**, 224 (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 7741 (1952)
23. Toshio Ishibashi, Ryohei Emoki, *ibid* 169 (1950)
24. D. Rostańska, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 357 (1953)
25. W. Świętosławski, *Przem. Chem.*, **8(31)**, 237 (1952)
26. W. Świętosławski, D. Rostańska, Wł. Janek, *Przem. Chem.* **10(33)**, 212 (1954)
27. W. Świętosławski, *Metody rozdzielania i oczyszczania substancji*, Warszawa 1950
28. W. Świętosławski, B. Pankalowa, H. Kulczycka, *Przem. Chem.*, **6(29)**, 591 (1950)
29. W. Świętosławski, D. Rostańska, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 366 (1953)
30. A. Bylicki, D. Rostańska, *Otrzymywanie kwasu izonikotynowego z zasad lutydynowych, Sprawozdanie IChO* (1953)
31. D. Rostańska, *Roczniki Chem.*, **29**, 803, 813, (1955)
32. E. A. Coulson, J. L. Hales, *Analyst*, **78**, 114 (1953)
33. J. Minczewski, Z. Łada, *Roczniki Chem.*, *praca w druku*
34. W. Malesiński, *Bull. Acad. Polonaise Scie Cl. III. t. III*, **52** (1955)
35. W. Świętosławski, *Ebuliometrie Measurements*, New York 1945
36. A. Bylicki, *Przem. Chem.*, **11(34)**, (1955)
37. T. Niewiadomski, B. Kalinowski, *Przem. Chem.*, **11(34)**, (1955)

## Zasady organiczne z produktów koksowania jako baza surowcowa do produkcji kwasów nikotynowych

A. Bylicki

Instytut Chemii Ogólnej

547.826.1.07:668.736.36.09

W oparciu o wyniki badań nad bilansem zasad w produktach koksowania oraz badań nad otrzymywaniem, rozdzielaniem i dekarboksylacją kwasów pirydynokarboksylowych, rozważano możliwości pełnego wyzyskania zasad pirydynowych i chinolinowych jako surowców do produkcji kwasów nikotynowych. Stwierdzono, że opracowana metoda rozdzielania mieszaniny kwasów nikotynowego i izonikotynowego oraz metody rozdzielania kwasów jednokarboksylowych od dwukarboksylowych pozwalają na znaczne rozszerzenie bazy surowcowej do produkcji obu kwasów nikotynowych. W wyniku utlenienia szerokiej frakcji zasad i częściowej dekarboksylacji kwasów wielokarbonowych otrzymuje się niemal wyłącznie mieszaninę kwasów nikotynowego i izonikotynowego oraz wolną pirydynę. Podano ilości obu kwasów nikotynowych (w gramach na 1 tonę węgla koksowanego), które można otrzymać z zasad pirydynowych i chinolinowych z produktów koksowania.

Zagadnienie oparcia produkcji kwasów nikotynowych o łatwo dostępne surowce pozostaje wciąż aktualne w całym świecie.

Zużycie kwasu nikotynowego wzrasta nieustannie począwszy od roku 1940. Dla przykładu podano w tabeli 1 produkcję kwasu tego w Stanach Zjednoczonych w latach 1940 do 1955 r.

Tabela 1. Produkcja kwasu nikotynowego w Stanach Zjednoczonych w tonach<sup>1,2,3)</sup>

| Rok             | 1940 | 1944 | 1946 | 1948 | 1950 | 1954 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| Kwas nikotynowy | 5    | 300  | 440  | 500  | 650  | 1000 |

Poza ustalonym już od roku 1937<sup>4)</sup> znaczeniem kwasu nikotynowego względnie jego amidu jako witaminy przeciwpelagrycznej oraz dwuetyloamidu tzw. kardiamidu jako leku działającego na centralny ośrodek nerwowy coraz większą rolę odgrywa w ostatnich latach zastosowanie kwasu nikotynowego do witaminizowania pasz zwierzęcych.

Kwas nikotynowy względnie jego pochodne są nieodzownym składnikiem każdej żywej komórki odgrywając ważną rolę w procesach przemiany materii. Organizmy zwierzęce nie posiadają jednak zdolności jego syntetyzowania, konieczne więc jest zapewnienie odpowiedniej ilości tego kwasu (wynoszącej około 0,5 mg dziennie na 1 kg wagi) przez odpowied-

ni dobór pokarmu. Kwas nikotynowy występuje dosyć pospolicie w świecie roślinnym, jednak niektóre z roślin uprawnych, jak np. pszenica a w jeszcze większym stopniu kukurydza, są szczególnie ubogie w kwas nikotynowy. Okazało się więc, że prowadzenie racjonalnej hodowli, a w szczególności intensywne karmienie zwierząt wymaga witaminizowania pokarmów. Dodatek kwasu nikotynowego w ilościach rzędu kilkudziesięciu mg dziennie pozwala na zastosowanie dużych dawek pasz treściwych zwłaszcza kukurydzy poprawiając zdrowotność i przyspieszając przyrost wagi zwierząt. Zastosowanie kwasu nikotynowego do witaminizowania pasz stanowi obecnie już około 70% ogólnego zużycia kwasu nikotynowego<sup>2)</sup>.

Aktualność zagadnienia kwasu nikotynowego w Polsce wynika z kilku przyczyn. 1. Polski przemysł farmaceutyczny produkuje zarówno witaminę PP jak i kardiamid, przy czym istnieją możliwości rozwinięcia tych produkcji do skali pozwalającej na eksport poważnych nadwyżek przy stosunkowo niewysokich nakładach inwestycyjnych. 2. Rozwój racjonalnej hodowli w Polsce stworzy niewątpliwie już w najbliższej przyszłości potrzebę witaminizowania pasz dla umożliwienia stosowania intensywnego karmienia zwierząt paszami treściwymi zwłaszcza przy stopniowym rozpowszechnieniu uprawy kukurydzy ubogiej w witaminę PP. 3. Polska znajduje się w szczególnie szczęśliwym położeniu, jeżeli chodzi o bazę surowcową do produkcji kwasów nikotynowych, gdyż zajmuje piątą



Tabela 2. Zestawienie produktów przerobu zasad pirydynowych ze smoły i benzolu do kwasów nikotynowych

| Lp.   | Nazwa zasady             | Temp. wrzenia °C | Ilość zasad możliwych do wydzielienia w gramach na 1 t wsadu węgla | Średni skład procent. zasad ze smoły i benzolu | Produkt utleniania                     | Produkt dekarboksylacji        |                              |
|-------|--------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
|       |                          |                  |                                                                    |                                                |                                        | Nazwa                          | Ilość w g na 1 t wsadu węgla |
| 1     | 2                        | 3                | 4                                                                  | 5                                              | 6                                      | 7                              | 8                            |
| 1     | Pirydyna                 | 115,3            | 11,83                                                              | 18,42                                          |                                        | Pirydyna                       | 11,83                        |
| 2     | 2-pikolina               | 129,4            | 16,23                                                              | 25,27                                          | Kwas pikolinowy                        | Pirydyna                       | 12,42                        |
| 3     | 2, 6-lutydyna            | 144,0            | 6,30                                                               | 9,81                                           | Kwas dwupikolinowy                     | Pirydyna                       | 4,19                         |
| 4     | 3-pikolina               | 144,1            | 4,77                                                               | 7,43                                           | Kwas nikotynowy                        | Kwas nikotynowy                | 3,78                         |
| 5     | 4-pikolina               | 145,4            | 4,77                                                               | 7,43                                           | Kwas izonikotynowy                     | Kwas izonikotynowy             | 3,78                         |
| 6     | 2, 4-lutydyna            | 158,0            | 10,24                                                              | 15,95                                          | Kwas lutydynowy                        | Kwas izonikotynowy             | 6,35                         |
| 7     | 2, 5-lutydyna            | 157,0            | 1,84                                                               | 2,86                                           | Kwas izocynchomeronowy                 | Kwas nikotynowy                | 1,14                         |
| 8     | 2, 3-lutydyna            | 160,8            | 0,80                                                               | 1,24                                           | Kwas chinolinowy                       | Kwas nikotynowy                | 0,66                         |
| 9     | 6-etylo-2metylo pirydyna | 161,0            | 1,13                                                               | 1,76                                           | Kwas dwupikolinowy                     | Pirydyna                       |                              |
| 10    | 3, 4-lutydyna            | 162,5            | 0,59                                                               | 0,93                                           | Kwas cynchomeronowy                    | Mieszanina kwasów nikotynowych |                              |
| 11    | 4-etylopirydyna          | 165,0            |                                                                    |                                                | Kwas izonikotynowy                     | Kwas izonikotynowy             |                              |
| 12    | 3-etylopirydyna          | 166,0            |                                                                    |                                                | Kwas nikotynowy                        | Kwas nikotynowy                |                              |
| 13    | 2, 3, 4-kolidyna         | 168,0            |                                                                    |                                                | Kwas pirydyno 2, 3, 4 trójkarboksylowy | Mieszanina kwasów nikotynowych | 0,32                         |
| 14    | 3, 5 lutydyna            | 169,5            | 5,72                                                               | 8,90                                           | Kwas dwunikotynowy                     | niedekarboksyluje              | 3,13                         |
| 15    | 2, 4, 6-kolidyna         | 171,0            |                                                                    |                                                | Kwas pirydyno 2, 4, 6 trójkarboksylowy | Kwas izonikotynowy             |                              |
| Razem |                          |                  | 64,22                                                              | 100                                            |                                        |                                |                              |

miejsce w świecie pod względem skali koksowania, i jedno z pierwszych miejsc pod względem wskaźnika wydobywania zasad pirydynowych z produktów koksowania. Istnieją więc wszelkie dane, by rozwinąć produkcję kwasów nikotynowych nie tylko dla pełnego zaspokojenia potrzeb wewnętrznych lecz wyzyskując również w pełni możliwość eksportu.

Skala zapotrzebowania kwasu izonikotynowego jest wprawdzie znacznie mniejsza i, jak wykazały badania kliniczne ostatnich 3 lat, hydryd kwasu izonikotynowego nie jest w stanie zastąpić całkowicie innych leków przeciwgruźliczych jak streptomycyna i PAS, mimo że przewyższa je pod wieloma względami. Znaczenie hydrydu kwasu izonikotynowego jako jednego z najlepszych leków przeciwgruźliczych jest jednak w dalszym ciągu doniosłe.

W artykule niniejszym podano ocenę bazy surowcowej, jaką dysponować może nasz przemysł w najbliższych latach od produkcji obu kwasów nikotynowych. Ocenę tę oparto na pracach wykonanych w Zakładzie Fizykochemicznym IChO wspólnie z Zakładami Koksochemicznymi Hajduki nad bilansem zasad pirydynowych w produktach koksowania<sup>5,6)</sup> oraz pracach nad przerobem zasad tych na kwasy pirydynokarboksylowe a w szczególności kwasy nikotynowe<sup>7,8,9)</sup>.

Opracowano metody otrzymywania kwasów nikotynowych w 3-stopniowej frakcji pikolinowej oraz rozdzielaniu mieszaniny eutektycznej kwasów nikotynowych i również otrzymywania kwasu izonikotynowego z 2,4-lutydyny i 2,4,6-kolidyny zostały opisane w poprzednich publikacjach<sup>10, 11, 12, 13, 14)</sup>.

Celem stwierdzenia możliwości otrzymywania czystych kwasów nikotynowych z szerszych frakcji zawierających również inne izomeryczne metylopirydyny konieczne było wykonanie dalszych badań nad własnościami fizykochemicznymi kwasów pirydynokarboksylowych powstałych w wyniku ich utleniania. W szczególności zwrócono uwagę na badania nad układami eutektycznymi utworzonymi przez kwasy pirydynokarboksylowe, rozpuszczalnością kwasów tych w różnych rozpuszczalnikach oraz dekarboksylacją kwasów dwu- i trójkarboksylowych do kwasów jednokarboksylowych względnie pirydyny.

Szczegółowe badania te omówione zostały na innym miejscu<sup>9,15)</sup>. Poniżej uwzględniono jedynie te ich wyniki, które okazały się doniosłe w praktyce dla technologii przerobu zasad pirydynowych na kwasy nikotynowe.

Stwierdzono mianowicie że:

1. kwasy pirydynokarboksylowe tworzą układy eutektyczne doskonałe i dzięki temu możliwe jest otrzymanie czystej

fazy stałej wszystkich kwasów, które w odpowiednich warunkach krystalizacji występować będą jako składniki główne.

2. Opracowano metody rozdzielania kwasów pikolinowego, nikotynowego i izonikotynowego od pozostałych kwasów jednokarboksylowych tj. nikotynowego i izonikotynowego oraz metodę rozdzielania kwasów dwukarboksylowych a przede wszystkim kwasu dwupikolinowego, izocynchomeronowego i lutydynowego od kwasów nikotynowych.

3. Opracowano szereg metod dekarboksylacji mieszanin kwasów dwukarboksylowych zawierających jedną z grup karboksylowych w położeniu 2 oraz kwasu 2, 4, 6-pirydynotrójkarboksylowego do kwasów nikotynowych.

W wyniku badań tych stwierdzono że kwasy nikotynowy i izonikotynowy można otrzymać w stanie wysokiej czystości z dowolnych frakcji zasad pirydynowych zawierających izomeryczne jedno- dwu- i trójmetylopirydyny posiadające jedną z grup metylowych w położeniu 3- lub 4-.

W tabeli 2 podano zestawienia kwasów pirydynokarboksylowych powstających w wyniku utleniania zasad pirydynowych występujących w produktach koksowania i częściowej dekarboksylacji kwasów pirydynokarboksylowych zachodzącej najłatwiej w położeniu 2.

Jak widać z tabeli 2 wszystkie metylopirydyny występujące w znaczniejszych ilościach w produktach koksowania dają w wyniku utleniania i prowadzonej w odpowiednich warunkach dekarboksylacji kwasy nikotynowe i pirydynę. Dotyczy to przede wszystkim pikolin i niżej wrzących lutydyn występujących we frakcji lutydynowej wrzącej w granicach 157 — 161°C.

Procentowa zawartość poszczególnych izomerów wrzących w granicach temperatur 162 — 170°C nie została dotychczas określona w Polsce ani też w innych krajach. Toteż w tabeli 1 wymieniono wrzące w tym zakresie izomery, których obecności należy uważać za prawdopodobną i określono jedynie ich łączną zawartość.

Wśród związków tych, jak widać z tabeli, możliwe jest występowanie 3,4-lutydyny, 3,5-lutydyny oraz 2,3,4-kolidyny, które w wyniku utleniania dają kwasy dwukarboksylowe z obydwoma grupami karboksylowymi w położeniu 3 i 4. Kwasy te wymagają dla przeprowadzenia częściowej dekarboksylacji do kwasów nikotynowego lub izonikotynowego ostrzejszych warunków, przede wszystkim wyższej temperatury aniżeli pozostałe izomery.



Tabela 3. Zestawienie produktów otrzymywanych w przypadku przerobu całości zasad pirydynowych na pirydynę i kwasy nikotynowe

| Nazwa produktu     | gramów na 1 tonę wsadu węgla |                           |
|--------------------|------------------------------|---------------------------|
|                    | z zasad ze smoły i benzolu   | łącznie z zasadami z gazu |
| Pirydyna           | 29,17                        | 43,5                      |
| Kwas nikotynowy    | 5,42                         | 6,7                       |
| Kwas izonikotynowy | 13,26                        | 15,8                      |

Ponieważ jednak, jak wykazały badania nad bilansem zasad pirydynowych <sup>6, 16)</sup> w polskich produktach koksovania, izomery te stanowią łącznie zaledwie około 0,5% ogólnej ilości zasad pirydynowych, a równocześnie oddzielenie kwasów dwukarboksylowych od kwasów nikotynowych wg opracowanych metod nie przedstawia trudności, obecność śladów zasad dających w wyniku utleniania dekarboksylujące się trudno kwasy dwukarboksylowe nie komplikuje w praktyce technologii przerobu zasad pirydynowych na kwasy nikotynowe.

Przerób na kwas izonikotynowy najwyższej wrzącej przedstawiciela frakcji kolidynowej tj. 2,4,6-kolidyny występującej w dość znacznych ilościach nie przedstawia również trudności.

Pozostaje sprawa oceny ekonomicznej czy korzystniej będzie używać do przerobu na kwasy nikotynowe pewnych wąskich frakcji zasad poddając je ewentualnie uprzedniemu wstępnemu rozdzielaniu dla usunięcia niektórych składników, (jak to postępowano dotychczas z 3-stopniową frakcją pikolinową względnie z frakcją lutydynową) czy też przerabiać wprost szerokie frakcje względnie surowe zasady pirydynowe.

Wyniki badań nad własnościami fizykochemicznymi kwasów pirydynokarboksylowych, a w szczególności opracowanie metod rozdzielania i dekarboksylacji ich mieszanin, pozwalają również na stosowanie w zasadzie dowolnej metody utleniania zasad pirydynowych, której wybór podyktowany winien być jedynie względami ekonomicznymi. Przegląd stosowanych obecnie metod utleniania podano w jednej z poprzednich publikacji <sup>7)</sup>.

Z tabeli 2 wynika również, że izomery posiadające grupy alkilowe wyłącznie w położeniu 2 lub 6 stanowią około 37% ogólnej ilości zasad pirydynowych, izomery posiadające jedną z grup w położeniu 4- około 23%, a izomery 3- zaledwie 11%.

Tak więc izomery 2-stanowią przeważającą część zasad i zagadnienie ich racjonalnego wyzyskania nie może być pomijane przy ocenie ekonomicznej strony przerobu pozostałych zasad na kwasy nikotynowe. 2-pikolina jest obecnie surowcem deficytowym w całym świecie ze względu na cenne zastosowania 2-winylopirydyny jako kopolimeru w produkcji kauczuków o wysokiej jakości oraz włókien akrylonitrylowych <sup>2)</sup>.

Pozostaje sprawą oceny ekonomicznej czy racjonalniej będzie utleniać 2-pikolinę oddzielnie lub łącznie z wyżej wrzącymi zasadami i zamienić przez dekarboksylację kwasu pikolinowego do pirydyny, która może również być przedmiotem eksportu, czy też wydzielić przez destylację frakcję 2-pikoli-

ny z przeznaczeniem na eksport lub też przerób w kraju na 2-winylopirydynę.

W przypadku eksportu wydaje się ze względu na stosunek cen (za 1 kg 2-pikoliny — 1 dol, pirydyny — 1,6 dol i 2-winylopirydyny — 3 dol) <sup>17)</sup> korzystniejszy przerób 2-pikoliny niż eksport surowego produktu.

W przeciwieństwie do 2-pikoliny 2,6-lutydyna poza niewielkim jej zużyciem do syntezy lobeliny nie znajduje obecnie ważnego zastosowania. Przerób jej na pirydynę na drodze utleniania i dekarboksylacji wydaje się więc ekonomicznie uzasadniony.

W rubryce 8 tabeli 2 podano w gramach na 1 t wsadu koksowanego węgla ilości produktów możliwych do otrzymywania w przypadku przerobu całości zasad pirydynowych wydzielonych z benzolu surowego i smoły węglowej na kwasy nikotynowe. Zgodnie z wynikami wykonanych badań wydajność dekarboksylacji przyjęto na ok. 90%, a wydajność utleniania na 60%. Łączne ilości poszczególnych produktów zestawiono w tabeli 3.

W rubryce 3 tabeli 2 podano prawdopodobne ilości produktów możliwych do otrzymania w przypadku pełnego wydobywania pirydyn z gazu koksowniczego, przyjmując skład zasad pochłanianych w saturatorach analogicznie do składu zbadanego dla benzolu surowego.

Z tabel 2 i 3 widoczne jest, że zasady pirydynowe z produktów koksovania służyć mogą przede wszystkim jako surowce do produkcji kwasu izonikotynowego. Ilości kwasu tego uzyskane przy przerobie wszystkich izomerów 4- przewyższać będą wielokrotnie krajowe zapotrzebowanie i pozwolić mogą na eksport znacznych nadwyżek wolnego kwasu względnie jego hydrazynu.

Zasady pirydynowe nie rozwiązują natomiast zagadnienia kwasu nikotynowego wobec znacznie większej i wciąż wrażliwej skali jego zapotrzebowania.

Zagadnienie to wystąpiło bardzo ostro w ostatnich latach w krajach, które rozwinęły dużą skalę produkcji kwasu nikotynowego. Ponieważ w krajach tych jak dotąd nie były znane metody pozwalające na przerób mieszanin zasad i stosowano jedynie utlenianie czystej 3-pikoliny do kwasu nikotynowego, a dostępne jej ilości wobec ogólnie bardzo niskiego wskaźnika wydobycia zasad pirydynowych z produktów koksovania były niewielkie <sup>2, 18)</sup>, deficyt surowców do produkcji kwasu nikotynowego wystąpił już przed 10 laty, gdy tylko rozpoczął się szybki wzrost jego zapotrzebowania <sup>1)</sup>.

Uzupełnienie znaleziono na drodze syntezy opierając produkcję kwasu nikotynowego na chinolinie otrzymywanej metodą Skraupa i na 2-metylo-5-etylopirydynie otrzymywanej syntetycznie z aldehydu octowego i amoniaku. Np. w Stanach Zjednoczonych obecnie zaledwie mniej niż 15% produkcji kwasu nikotynowego opiera się na zasadach z produktów koksovania.

Dotychczasowe badania prowadzone w IChO i Zakładach Koksochemicznych Hajduki wykazały, że Polska dysponować może tak poważnymi ilościami zasad chinolinowych w smołe węglowej <sup>19, 20)</sup> do produkcji kwasu nikotynowego, że zagadnienie syntezy surowców do produkcji tego kwasu wydaje się w naszych warunkach zupełnie nieaktualne.

Zagadnienie przerobu zasad chinolinowych na kwas nikotynowy przedstawia się w zasadzie podobnie jak dla pirydyn. Surowe zasady chinolinowe stanowią bowiem mieszaninę chi-

Tabela 4. Produkty przerobu zasad chinolinowych na kwasy nikotynowe

| Lp.    | Nazwa zasady                               | Temperatura wrzenia °C. | % w stosunku do surowych zasad chinolinowych | Ilość g na 1 t wsadu węgla | Produkt utleniania         | Produkt dekarboksylacji | Ilość g na 1 t wsadu węgla |
|--------|--------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1      | Chinolina                                  | 238                     | 50,3                                         | 98,6                       | Kwas chinolinowy (2,3-)    | Kwas nikotynowy         | 60                         |
| 2      | Izochinolina                               | 243,2                   | 16                                           | 31,4                       | Kwas cynchomeronowy (3,4-) | Kwas nikotynowy         | 10                         |
| 3      | Metylopo pochodne chinoliny i izochinoliny | 247—267                 | 33,7                                         | 66                         |                            | izonikotynowy           | 4                          |
| Razem: |                                            |                         | 100                                          | 196                        |                            |                         |                            |



noliny, izochinoliny i różnych ich metylopo pochodnych, które w wyniku utlenienia dają różne kwasy pirydynowielokarboksyłowe. Po częściowej dekarboksylacji kwasy te przechodzą w przeważającej części w kwasy nikotynowe.

Dotychczasowe badania nad składem, rozdzielaniem i utlenianiem zasad chinolinowych wskazują jednak na to, że przebieg całości zasad chinolinowych na kwasy nikotynowe nie byłby uzasadniony z następujących przyczyn:

1. Metylopo pochodne chinoliny, a zwłaszcza występujące w większych ilościach chinaldyna i lepidyna, mogą znaleźć inne cenne zastosowania. Ich utlenianie do kwasów nikotynowych przedstawia natomiast trudności wobec niewielkiej wydajności reakcji i powstawania częściowo innych produktów utlenienia.

2. Chinolina obok izochinoliny stanowi główny składnik zasad chinolinowych ze smoły węglowej i ilości jej wystarczają z nadwyżką dla pokrycia zapotrzebowania na kwas nikotynowy.

3. Zastosowanie metody kontroli przebiegu destylacji zasad chinolinowych W. Świętosławskiego i D. Rostafińskiej przy pomocy metod kriometrycznych pozwoliło na wydzielenie drogą destylacji surowych zasad chinolinowych frakcji zawierającej ponad 95% chinoliny, przy czym pozostałe kilka % stanowi izochinolina.

W Zakładzie Fizykochemicznym IChO opracowano wspólnie z W. Lewensteinem z Instytutu Farmacji metodę przerobu tej frakcji na czysty kwas nikotynowy z wydajnością przekraczającą 60%. Zagadnieniom z tym związanym poświęcone będą osobne publikacje. Poniżej podano jedynie przybliżone zestawienie celem ogólnej charakterystyki zasad chinolinowych ze smoły węglowej jako surowców dla produkcji kwasów nikotynowych z uwzględnieniem dotychczasowych wyników prac badawczych nad bilansem zasad chinolinowych w smole i ich przerobem na kwasy nikotynowe.

Jak wynika z tabel 2 i 4 ilości obu kwasów nikotynowych możliwe do wyprodukowania z dostępnych zasad organicznych z produktów koksowania są bardzo poważne. O ustaleniu skali przerobu zasad tych na kwasy nikotynowe decydować będą oczywiście względy ekonomiczne, przy czym pozostałe nadwyżki zasad znaleźć mogą inne cenne zastosowania w przemyśle chemicznym (środki impregnacyjne dla przemysłu tekstylnego, środki ochrony roślin, barwniki, tworzywa sztuczne, leki itp.).

Należy również podkreślić, że racjonalne metody wydzielenia zasad chinolinowych z oleju płuczkowego powiązane są ściśle z zagadnieniem wyzyskania pozostałych składników oleju płuczkowego (jak metylo-naftaleny, dwufenyl, acenaften i inne) stanowiąc łącznie poważny problem zarówno technologiczny jak i ekonomiczny. Zagadnieniom tym poświęcony jest szereg prac prowadzonych w Zakładzie Fizykochemicznym Instytutu Chemii Ogólnej.

## Wnioski

Stwierdzono, że opracowane metody rozdzielania mieszanin kwasów nikotynowego i izonikotynowego pozwalają na znaczne rozszerzenie bazy surowcowej do produkcji tych kwasów i uproszczenie technologii ich otrzymywania z zasad organicznych z produktów koksowania.

W wyniku badań nad otrzymywaniem i własnościami kwasów pirydynokarboksyłowych stwierdzono, że do produkcji kwasów nikotynowych służyć mogą szerokie frakcje zasad pirydynowych będące mieszaninami różnych metylopirydyn, wśród których występują między innymi izomery zawierające jedną z grup metyloowych w położeniu 3- lub 4-. Mieszaninami takimi są wszystkie frakcje zasad pirydynowych, które destylują powyżej frakcji 2-pikoliny w granicach 130–171°C aż do frakcji 2,4,6-kolidyny. W wyniku utlenienia tych mieszanin połączonego z częściową dekarboksylacją otrzymać można jako końcowe produkty w stanie czystym: pirydynę, kwas nikotynowy i kwas izonikotynowy.

Na podstawie prac nad bilansem zasad organicznych w średniej próbie smoły i benzolu oraz prac nad ich wyodrębnianiem i utlenianiem podano możliwe do otrzymania z zasad tych ilości kwasów nikotynowych w gramach na 1 tonę wsadu koksowanego węgla.

Z danych tych wynika, że zasady pirydynowe służyć mogą przede wszystkim jako surowiec do produkcji kwasu izonikotynowego, natomiast produkcję kwasu nikotynowego należy oprzeć przede wszystkim na frakcji chinolinowej wydzielanej za pomocą destylacji z zasad chinolinowych smoły węglowej.

Wykazano, że racjonalne wyzyskanie zasad organicznych z produktów koksowania pozwolić może na rozwinięcie dużej skali produkcji obu kwasów stwarzając możliwości eksportu znacznych ilości kwasów względnie otrzymanych z nich leków.

Otrzymano 7.VII.55

## Краткое изложение

Рассмотрены возможности использования пиридиновых и хинолиновых оснований как сырья к продукции никотиновых кислот в связи с результатами исследований по балансу оснований в продуктах коксования и также по получению, разделению и декарбоксиляции пиридинкарбоксиловых кислот. Установлено, что путем разработанного метода разделения смеси никотиновой и изоникотиновой кислот и также метода разделения монокарбоксиловых и бикарбоксиловых кислот можно значительно расширить сырьевую производственную базу обеих никотиновых кислот. Как результат окисления широких фракций оснований и частичной декарбоксиляции многокарбоновых кислот получается почти полностью смесь никотиновой и изоникотиновой кислот и также свободный пиридин. Поданы количества обеих никотиновых кислот (определенные в граммах на 1 тонну угля), которые можно получить из пиридиновых и хинолиновых оснований в продуктах коксования.

## Summary

In connection with the result of studying balance of bases in coke by-products and of investigating the preparation, the separation and the decarboxylation of pyridine carboxylic acids, the possibility of utilisation of pyridine and quinoline bases as raw material for preparing nicotinic acids has been analysed. It has been found that, possessing the method of separating the mixture of nicotinic and isonicotinic acids, and the method of isolating mono and dicarboxylic acids, the opportunity is given to widen considerably the raw material basis for producing both nicotinic acids. As result of oxidising wide fractions of bases and of partial decarboxylating polycarboxylic acids, a mixture has been obtained containing almost exclusively nicotinic acid, isonicotinic acid, and free pyridine. The quantities of nicotinic acid (in grams for 1 ton. of coal) which can be obtained from pyridine and quinoline bases from coke by-products have been given.

## Literatura

1. C. F. Woodward, C. O. Badgett, J. G. Kaufman, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 544 (1944)
2. E. R. Kirk, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York 1953
3. R. S. Arief, *Chimie et Ind.*, **72**, 3a bis 186 (1954)
4. C. A. Elvehjem, R. J. Madden, F. M. Strong, D. W. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1767 (1937)
5. A. Bylicki, D. Rostafińska, *Badania nad bilansem zasad pirydynowych w oleju karbolowym i benzolu surowym. Sprawozdanie IChO* (1952)
6. A. Bylicki, D. Rostafińska, M. Wnęk, *Przem. Chem.*, **11**(34), (1955)
7. A. Bylicki, Z. Lisicki, *Otrzymywanie kwasu nikotynowego z 3-pikoliny. Prace Placówek Naukowo-Badawczych MPChem* (1952)
8. A. Bylicki, D. Rostafińska, *Wstępne badania nad wyodrębnianiem i analizą składu zasad z oleju płuczkowego, Sprawozdanie IChO* (1952)
9. A. Bylicki, *Roczniki Chem.*, **29**, 791 (1955)
10. *Pat. polski zgłoszony* (W. Świętosławski, A. Bylicki, D. Rostafińska, W. Lewenstein, T. Wardziński)
11. *Pat. polski* 37006 (1953)
12. W. Świętosławski, A. Bylicki, Z. Lisicki, *Roczniki Chem.*, **26**, 591 (1952)
13. W. Świętosławski, A. Bylicki, Z. Lisicki, *Roczniki Chem.*, **26**, 453 (1952)
14. W. Świętosławski, A. Bylicki, *Przem. Chem.*, **9**(32), 368 (1953)
15. A. Bylicki, *praca w przygotowaniu do druku*
16. D. Rostafińska, *praca w przygotowaniu do druku*
17. Prices, *Chem. Eng. News*, **32**, 1321 (1953)
18. J. L. Boyle, *Industr. Chemist*, **29**, 251 (1953)
19. W. Świętosławski, A. Bylicki, D. Rostafińska, *Przem. Chem.*, **9**(32), 367, (1953)
20. A. Bylicki, D. Rostafińska, *praca w przygotowaniu do druku*



# Z badań nad fizykochemią smoły niskotemperaturowej

J. Górzyńska, H. Majewska, J. Werle

ICH O, Dział Chemii Fizycznej

668.731.4

Podano charakterystykę i skład smoły niskotemperaturowej. Na przykładzie trzech destylacji oleju surowego zanalizowano możliwości powstawania różnego typu azeotropów. Omówiono destylację benzyny lekkiej i oleju średniego ze smoły niskotemperaturowej. Opisano próbę częściowego odaromatyzowania frakcji węglowodorów za pomocą destylacji azeotropowej z fenolem i kwasem octowym. Wymieniono najważniejsze różnice zachodzące pomiędzy smołą wylewną a smołą wysokotemperaturową i naftą polską.

1. Charakterystyka i skład prasmoły. Badana smoła niskotemperaturowa (inaczej smoła wylewna lub prasmoła) pochodzi z wylewni, gdzie proces półkoksovania nastawiony jest głównie na produkcję półkoksu odpowiedniej jakości, a nie prasmoły, która jest produktem ubocznym. Do półkoksovania stosują węgiel niespiekający się, młodszych formacji. Wytłewanie odbywa się w piecu typu Lurgi, ogrzewanym bezprzeponowo i o działaniu ciągłym.

Jak wiadomo smoła wylewna zawiera: oleje obojętne, oleje kwaśne i substancje o charakterze zasadowym.

a) Oleje obojętne składają się z parafin, olefin, naftenów, węglowodorów aromatycznych (głównie homologów benzenu). Charakterystyczny dla smoły niskotemperaturowej jest brak naftalenu i antracenu.

b) Jako oleje kwaśne występują: kwasy tłuszczowe i ich bezwodniki, laktony, fenol, krezole (w dość znacznych ilościach), ksylenole, związki dwu- i trójwodorotlenowe, np. rezorcyna, pirogallol.

c) Substancjami zasadowymi spotykanymi w smole wylewnej są: homologi pirydyny i chinoliny, aminy alifatyczne i aromatyczne oraz amoniak (głównie w pierwszych frakcjach).

Ilości poszczególnych składników we frakcjach prasmoły 1) (dane zaczerpnięte z „Coke and Gas”) przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1

|                                       | olej lekki | olej średni | olej ciężki |
|---------------------------------------|------------|-------------|-------------|
| kwasy                                 | 12%        | 45%         | 35%         |
| węglowodory                           | 86%        | 52%         | 65%         |
| w tym nasyconych (parafiny i nafteny) | 21,5%      | 12%         |             |
| olefiny                               | 34,5%      | 14%         | rozmaite    |
| węgl. aromatyczne                     | 30%        | 26%         | typy        |
| zasady                                | 2%         | 3%          | —           |

Skład smoły jest uzależniony od typu pieca, jakości węgla, temperatury i prędkości wytłewania oraz ciśnienia.

W zależności od zmian wspomnianych parametrów, skład surowej benzyny waha się w sposób następujący 2):

aromatyki 20 — 40%  
olefiny 20 — 40%  
dwuolefiny 2 — 4%  
parafiny 10 — 20%  
nafteny 3 — 10%  
ketony i aldehydy 1 — 2%  
fenole 6 — 25%  
zasady 1 — 3%

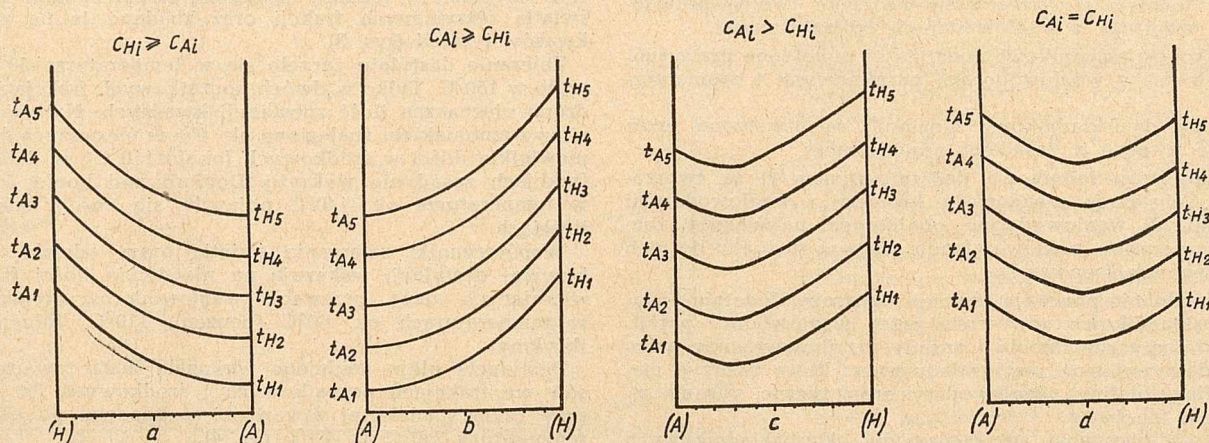
Należy podkreślić, że za typową smołą niskotemperaturową uważa się produkt wytłewania przeprowadzanego w granicach temperatur 500 — 550°C. Badana smoła pochodzi z procesu wytłewania węgla w temperaturze 740 — 750°C, jest przeto produktem pośrednim między smołą niskotemperaturową w ścisłym tego słowa znaczeniu a smołą wysokotemperaturową. Skład jej więc jest cokolwiek przesunięty na korzyść węglowodorów aromatycznych.

W wyniku procesu wytłewania otrzymuje się w Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu tzw. olej surowy, który rozdzieluje się na następujące frakcje:

a) benzyna lekka do 150°C  
b) benzyna ciężka do 205°C  
c) olej średni do 300°C  
d) olej ciężki powyżej 300°C

Z przyczyn natury technicznej olej średni i olej ciężki łączy się ostatnio w jedną frakcję. Prócz benzyny lekkiej, pochodzącej z destylacji oleju surowego, otrzymuje się również tzw. benzynę z gazu pochłanianą w płucze benzynowej; jako olej płuczkowy stosuje się część oleju średniego.

2. Prasmoła jako mieszanina poliazeotropowa. W związku z wielką różnorodnością występujących w smole wylewnej substancji, które posiadają różny charakter chemiczny i fizykochemiczny i należą zarówno do substancji kwaśnych, zasadowych jak i olejów obojętnych — smoła niskotemperaturowa jest niezwykle skomplikowaną mieszaniną poliazeotropową. W czasie jej destylacji tworzą się azeotropy dwu-, trój- i wieloskładnikowe wszystkich znanych typów.



Rys. 1 — Schemat tworzenia się azeotropów

- a) podczas destylacji frakcji nafty polskiej, zawartość węglowodorów aromatycznych dużo mniejsza niż węglowodorów alifatycznych.  
b) podczas destylacji olejów obojętnych smoły wylewnej zawierających bardzo duży nadmiar węglowodorów aromatycznych.  
c) podczas destylacji olejów obojętnych smoły wylewnej zawierających niewielki nadmiar węglowodorów aromatycznych.

- d) podczas destylacji olejów obojętnych zawierających równe stężenia węglowodorów aromatycznych i alifatycznych.

H — szereg homologiczny węglowodorów parafinowych i ich izomerów,

A — szereg homologiczny węglowodorów aromatycznych i ich izomerów.



Azeotropy dwuskładnikowe dodatnie są utworzone przez węglowodory alifatyczne z aromatycznymi, składniki zasadowe z węglowodarami alifatycznymi i, o wąskim zasięgu, z węglowodarami aromatycznymi; składniki kwaśne z węglowodarami alifatycznymi (duży zasięg azeotropowy) i z węglowodarami aromatycznymi (mniejszy zasięg azeotropowy). Np. fenol z węglowodarami alifatycznymi tworzy azeotropy o zasięgu 80°C<sup>6)</sup>, z węglowodarami zaś aromatycznymi daje azeotropy o mniejszym zasięgu.

Zasięg azeotropowy krezoli w stosunku do serii węglowodorów parafinowych jest nieco mniejszy niż zasięg azeotropowy fenolu w stosunku do szeregu homologów i ich izome-

ważań W. Świętosławskiego<sup>11)</sup>, pomiędzy destylacją frakcji polskiej ropy naftowej o 200°C a odpowiednimi frakcjami olejów obojętnych smoły niskotemperaturowej występują również znaczne różnice.

W nafcie mianowicie znajduje się przewaga węglowodorów parafinowych i w czasie jej destylacji niżej wrzące parafiny porywają ze sobą wyżej wrzące węglowodory aromatyczne, co przedstawiono na rys. 1a.

Odwrotnie jest w czasie destylacji prasoły. Występuje w niej większa ilość węglowodorów aromatycznych, to też podczas jej destylacji wyżej wrzące parafiny destylują azeotropowo z niżej wrzącymi aromatycznymi, tzn. innymi słowy, że wyżej wrzące parafiny są porywane przez niżej wrzące aromatyki (rys. 1 b, c, d).

3. Destylacje oleju surowego. Na kolumnie laboratoryjnej, której sprawność wynosi około 20 pól teoretycznych o wysokości 1,5 m, ogrzewanej za pomocą prądu elektrycznego i wypełnionej szklanymi pierścieniami, przeprowadzono kolejno trzy destylacje:

- 1) oleju surowego
- 2) oleju surowego odzasadowanego
- 3) oleju surowego odkwaszonego

Na rys. 2 przedstawiono krzywe destylacji, przy czym podano ilości bezwzględne destylatu w procentach objętościowych, zawartości substancji kwaśnych i zasadowych w odebranych frakcjach oraz wartości współczynników załamania światła.

Z porównania krzywych I i II wynika, że po odzasadowaniu procentowa zawartość substancji kwaśnych jest nieco większa we frakcjach początkowych. Jest to zrozumiałe z uwagi na to, że część kwasów tworząc azeotropy ujemne z zasadami destyluje w wyższych temperaturach, niż w oleju odzasadowanym.

Z faktów, że krzywa destylacji oleju surowego odzasadowanego (II) tylko nieznacznie podniosła się na pewnych odcinkach w stosunku do krzywej destylacji oleju surowego (I) oraz że krzywa destylacji oleju odkwaszonego (III) leży niekiedy o 30°C powyżej krzywej (I), wynika, że azeotropy ujemne i dodatnio-ujemne niewiele wpływają na przebieg ogólnej destylacji prasoły, natomiast decydującą rolę odgrywają azeotropy dodatnie. Ta przewaga azeotropów dodatnich w czasie destylacji oleju surowego jest całkowicie uzasadniona dużym nadmiarem fenoli wobec niewielkich ilości zasad, występujących w smołach wylewnej. Jeśli chodzi o zawartość kwasów, to maksimum wynoszące 70% (krzywa 1) występuje w granicach temperatur od 200°C do 212°C, przy 35 — 50% objętościowych destylatu.

Zasady organiczne oraz amoniak występują w największych ilościach w pierwszych frakcjach (destylują azeotropowo z wodą). W temperaturze ok. 200°C pojawiają się znowu, następnie tworzą drugie maksimum około 230°C i w niewielkich ilościach występują w okolicy temperatury 280°C.

4. Destylacje benzyny lekkiej i oleju średniego. Na kolumnie laboratoryjnej przedestylowano 1000 ml benzyny lekkiej, oznaczono współczynniki załamania światła otrzymanych frakcji oraz zbadano je na zawartość kwasów i zasad (rys. 3).

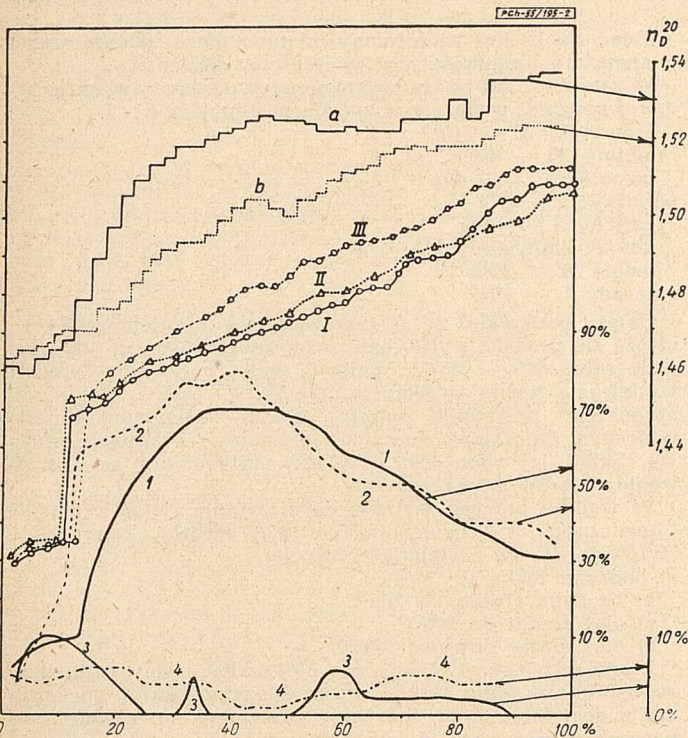
Zbieranie destylatu zaczęło się w temperaturze 50°C, skończyło w 150°C. Tylko w dwóch początkowych frakcjach stwierdzono nieznaczna ilość substancji kwaśnych. Natomiast zasad wraz z amoniakiem znaleziono ok. 4% w pierwszych frakcjach, niewielkie ilości w środkowych (około 110°C), w dalszych zaś frakcjach zasad nie wykryto. Dopiero pod koniec destylacji w temperaturze ok. 140°C pojawiły się one w niewielkich ilościach.

Współczynniki załamania światła oraz odcinki poziome krzywej destylacji wskazują na niewielkie ilości frakcji zawierających dużą przewagę węglowodorów aromatycznych w temperaturach ok. 80°C (benzen), 110°C (toluen), 140°C (ksyleny).

Destylacja oleju średniego wykazała dużą zawartość kwasów we frakcjach początkowych i środkowych (60 — 70%), przy czym spadek tej zawartości następował po osiągnięciu temperatury 240°C do 40% (rys. 4).

Najwięcej zasad bo 6,6% wykryto w pierwszej frakcji, następnie zawartość ich spada do 0%, od około 220°C wzrasta do 4%, po czym stopniowo maleje. Wysokie współczynniki załamania światła świadczą o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych i fenoli.

5. Rozdzielanie węglowodorów za pomocą destylacji z fenolem. Frakcje prasoły wrzące w granicach temperatur 139 — 166°C, 166 — 174°C, otrzy-



Rys. 2. I — Krzywa destylacji oleju surowego, II — krzywa destylacji oleju odzasadowanego, III — krzywa destylacji oleju odkwaszonego, 1 — zawartość procentowa substancji kwaśnych we frakcjach oleju surowego, 2 — zawartość procentowa substancji kwaśnych we frakcjach oleju odzasadowanego, 3 — zawartość procentowa zasad we frakcjach oleju odkwaszonego, 4 — zawartość procentowa zasad we frakcjach oleju odzasadowanego, a — krzywa współczynników załamania światła frakcji oleju surowego, b — krzywa współczynników załamania światła frakcji oleju odkwaszonego.

rów węglowodorów parafinowych. Jest to spowodowane obecnością grupy metylowej w krezolach. Skoro parafiny wydostylują z fenolem i z krezolami, ksylenole tworzą prawdopodobnie azeotropy z węglowodarami aromatycznymi.

Azeotropy trójskładnikowe dodatnie są utworzone przez substancje kwaśne z węglowodarami parafinowymi i aromatycznymi.

Azeotropy dwuskładnikowe ujemne<sup>9)</sup> są utworzone przez substancje kwaśne z zasadami organicznymi.

Azeotropy trójskładnikowe dodatnio-ujemne<sup>10)</sup> są tworzone przez substancje zasadowe z kwasami i węglowodarami obojętnymi. Z węglowodorów obojętnych największą rolę grać mogą parafiny, ponieważ fenole mają w stosunku do nich duże zasięgi azeotropowe.

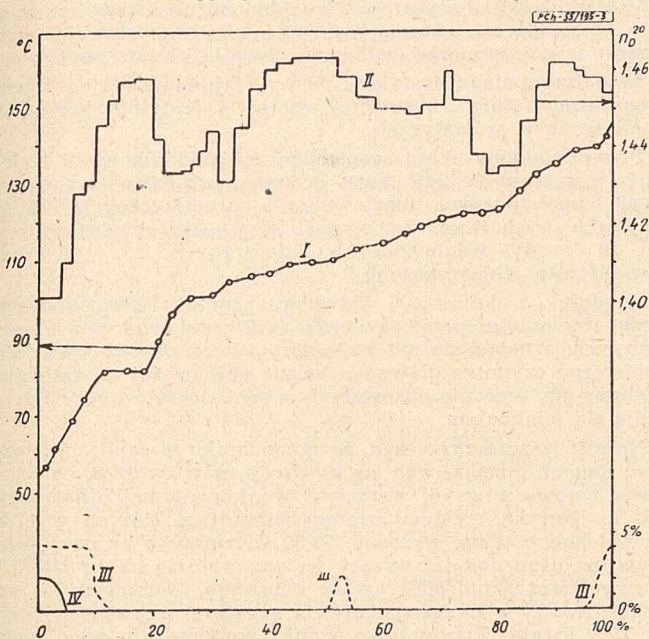
Prawdopodobnie powstają również azeotropy dodatnio-ujemne czteroskładnikowe, utworzone przez węglowodory parafinowe i aromatyczne, fenole i zasady pirydynowe oraz azeotropy dodatnio-ujemne pięcioskładnikowe, które tworzyć mogą: parafiny, olefiny, węglowodory aromatyczne, zasady pirydynowe i fenole.

Możliwość tworzenia się azeotropów czteroskładnikowych dodatnich są znacznie mniejsze, niż w smołach wysokotemperaturowej, gdyż naftalen praktycznie w niej nie występuje. Z tego też względu nie ma podczas destylacji badanej smoły składnika głównego<sup>11)</sup>, co bardzo komplikuje wyjaśnienie mechanizmu destylacji azeotropowej prasoły. W przeciwieństwie do smoły wysokotemperaturowej prasoła nie zawiera także antracenu oraz benzenu w ilościach nadających się do technicznego wyodrębniania tych produktów. Jak wynika z roz-



mane z destylacji smoły surowej na kolumnie półtechnicznej, odkwaszono 20-procentowym ługiem sodowym i odzasadowano 12-procentowym kwasem solnym.

Uzyskane na tej drodze oleje obojętne przedestylowano na kolumnie laboratoryjnej. Stwierdzono stopniowy wzrost tem-

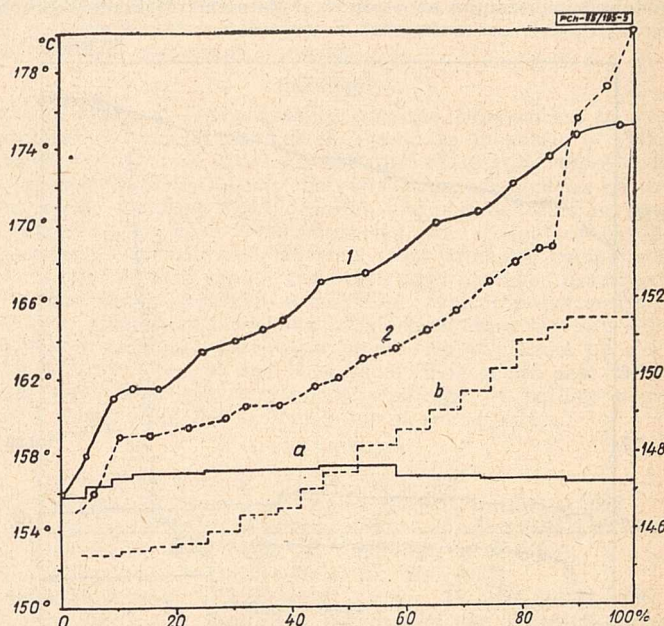


Rys. 3. I — krzywa destylacji benzyny lekkiej w procentach objętościowych, II — współczynniki załamania światła w odebranych frakcjach, III — zawartości zasad w odebranych frakcjach, IV — procentowe zawartości kwasów w odebranych frakcjach.

peratury i współczynników załamania światła w odebranych frakcjach.

Frakcje wrzące w granicach temperatur 156 — 175°C, zawierają obok węglowodorów alifatycznych także węglowo-

z nadmiarem fenolu celem azeotropowego rozdzielania węglowodorów alifatycznych od aromatycznych. W odebranych frakcjach badano współczynniki załamania światła węglowodorów, po wymyciu ich od fenolu i wysuszeniu bezwodnym chlorkiem wapnia (rys. 5).



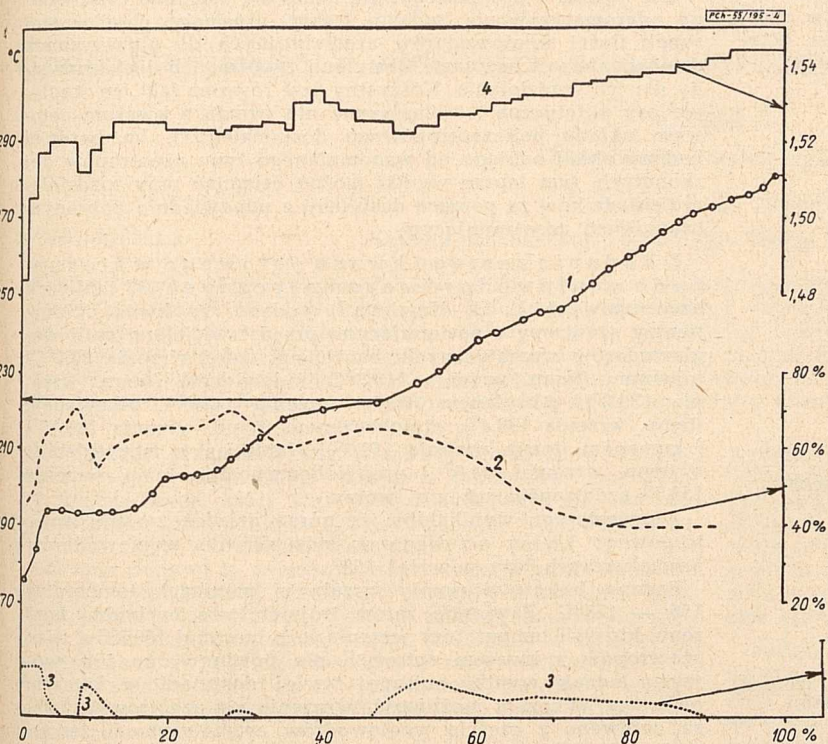
Rys. 5 — 1 — krzywa destylacji olejów obojętnych, 2 — krzywa destylacji mieszaniny olejów obojętnych z fenolem, a — krzywa współczynników załamania światła olejów obojętnych odnosząca się do krzywej 1, b — krzywa współczynników załamania światła węglowodorów po wymyciu fenolu odnosząca się do krzywej 2.

Ponieważ fenol ma zasięg azeotropowy w stosunku do węglowodorów parafinowych około 80°C, a w stosunku do aromatycznych o około 20° mniejszy — przebieg destylacji był prawdopodobnie następujący: najpierw destylowały azeotropy fenolu z węglowodorami parafinowymi z niewielkimi ilościami destylujących zeotropowo aromatyków, lub azeotropy trójskładnikowe fenolu z parafinami i aromatykami o niewielkiej zawartości tych ostatnich. Stopniowo powiększała się zawartość węglowodorów aromatycznych we wspomnianym azeotropie trójskładnikowym, a malała zawartość węglowodorów parafinowych, na co wskazuje stale rosnący współczynnik załamania światła wymytych od fenolu węglowodorów. Następnie po wyczerpaniu się parafin wydestylowały przypuszczalnie azeotropy dwuskładnikowe fenolu z węglowodorami aromatycznymi.

Przeprowadzona próba wykazała jednak, że na tej drodze nie jest możliwe całkowite oddzielenie węglowodorów aromatycznych od parafinowych, ze względu na prawdopodobne powstawanie azeotropów trójskładnikowych fenolu z obu szeregi homologicznymi węglowodorów.

6. Rozdzielanie węglowodorów za pomocą destylacji poliazeotropowej z kwasem octowym m. Do przeprowadzenia powyższej destylacji użyto tej samej frakcji olejów obojętnych, co poprzednio oraz lodowatego kwasu octowego w ilości dwukrotnie większej niż węglowodorów. Badano współczynniki załamania światła odebranych frakcji, następnie wymywano wodą kwas octowy, suszono węglowodory bezwodnym chlorkiem wapnia, badano powtórnie ich współczynniki załamania światła oraz mierzono ich objętość (rys. 6).

Średni współczynnik załamania światła węglowodorów wrzących w granicach temperatur 156 — 175°C wynosił 1,4740. Przyjmując za średni współczynnik załamania światła węglowodorów aromatycznych, których obecności należy spodziewać się w tej frakcji, za zawarty w granicach od 1,49 do 1,51 oraz współczynnik załamania światła węglowodorów alifatycznych i naftenów za zawarty w granicach od 1,41 do 1,42 — obliczono, że badana frakcja może zawierać od 60% do 80% węglowodorów aromatycznych.



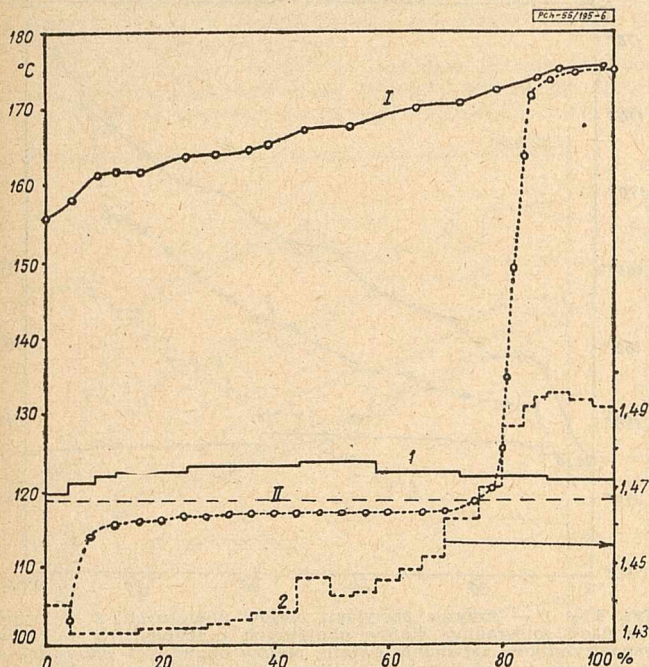
Rys. 4 — 1 — krzywa destylacji oleju średniego, 2 — zawartość procentowa kwasów we frakcjach oleju średniego, 3 — zawartość procentowa zasad we frakcjach oleju średniego, 4 — krzywa współczynników załamania światła we frakcjach destylatu.

dory aromatyczne (prawdopodobnie pochodne trójmetylowe benzenu), niewielkie ilości naftenów oraz węglowodory nienasycone. Przedestylowano je na kolumnie laboratoryjnej



Jak wynika z podanych krzywej destylacji olejów obojętnych z kwasem octowym oraz krzywej współczynników załamania światła węglowodorów wymytych od kwasu octowego, przebieg destylacji przedstawia się następująco:

Po odebraniu przedgonu destylowała początkowo prawdopodobnie mieszanina azeotropów dodatnich trójskładnikowych,



Rys. 6 — I — krzywa destylacji olejów obojętnych, II — krzywa destylacji olejów obojętnych zmieszanych z kwasem octowym, 1 — krzywa współczynników załamania światła olejów obojętnych w destylacji I, 2 — krzywa współczynników załamania światła olejów obojętnych w destylacji II.

utworzonych przez kwas octowy z przedstawicielami serii węglowodorów alifatycznych i aromatycznych. Z danych zamieszczonych w tablicach L. H. Horsleya<sup>7)</sup> wynika, że w azeotropach dwuskładnikowych, utworzonych przez kwas octo-

W miarę wyczerpywania się kolejnych przedstawicieli szeregu węglowodorów alifatycznych, których z jednej strony jest znacznie mniej w badanym oleju niż aromatyków, a z drugiej strony znacznie więcej ich wchodzi w skład azeotropów trójskładnikowych, zaczynają destylować wraz z azeotropami trójskładnikowymi azeotropy dwuskładnikowe kwasu octowego z węglowodorami aromatycznymi, jak to wskazuje stały wzrost współczynników załamania światła olejów obojętnych.

W dalszym ciągu destylacji po wyczerpaniu się kwasu octowego temperatura gwałtownie wzrasta i destylują już czyste węglowodory aromatyczne.

Prawdopodobny skład azeotropów trójskładnikowych dodatnich, utworzonych przez kwas octowy i przedstawicieli dwóch serii homologicznych węglowodorów aromatycznych i alifatycznych i ich izomerów wynosi: 83 — 85% kwasu octowego, 10 — 14% węglowodorów alifatycznych, 2,5 — 5% węglowodorów aromatycznych.

Zgodnie z definicją<sup>3)</sup> głównego czynnika azeotropowego będą nim kolejni przedstawiciele serii węglowodorów aromatycznych, z uwagi na ich najwęższy zasięg azeotropowy. Stężenie tego czynnika głównego będzie najbardziej się zmieniać, podczas gdy stężenia pozostałych czynników wtórnych<sup>5)</sup> zmieniają się minimalnie.

Należy jeszcze zaznaczyć, że mimo braku w tablicach Horsleya danych odnoszących się do azeotropów tworzonych przez kwas octowy z wyższymi węglowodorami alifatycznymi, Z. Kurtyka wykonał szereg badań<sup>4)</sup>, z których wynika, że n-dekan o temp. wrzenia 173,30°C tworzy z kwasem octowym azeotrop dodatni wrzący w temperaturze około 116,75°C o zawartości około 80% kwasu octowego. Natomiast już undekan tworzy z kwasem octowym azeotrop o zawartości około 95% kwasu. Przytoczone wyniki potwierdzają więc podane wyżej przybliżone składy azeotropów trójskładnikowych złożonych z kwasu octowego, aromatyków i węglowodorów alifatycznych.

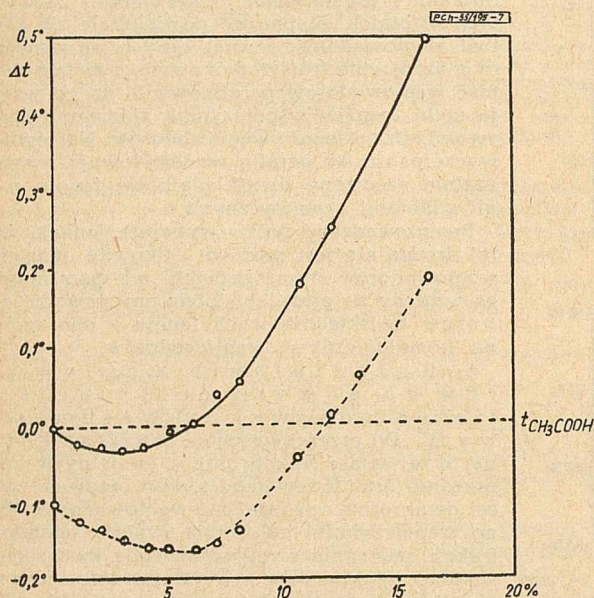
Przyjmując całą ilość węglowodorów aromatycznych wchodzących w skład badanej frakcji za 100%, udało się oddzielić je od węglowodorów alifatycznych w ilości około 50%. Reszta bądź to pozostała w kolbie w ilości około 17%, bądź to wydestylowała w postaci azeotropów trój- i dwuskładnikowych.

Jak wynika z powyższego, nie udało się osiągnąć całkowitego odaromatyzowania badanej frakcji prasmoły, chociaż stosunek ilości węglowodorów aromatycznych do alifatycznych w powstających w czasie destylacji azeotropach jest korzystny dla ich rozdzielania. Korzystny jest również fakt, że węglowodory alifatyczne i aromatyczne nie tworzą z kwasem octowym układu poliazeotropowego doskonałego<sup>8)</sup>. Im bardziej badany układ odbiega od wspomnianego typu azeotropów doskonałych, tym lepsze wyniki można osiągnąć przy rozdzielaniu składników za pomocą destylacji z odpowiednio dobranym czynnikiem azeotropującym.

7. Badania zasięgu kwasu octowego w stosunku do węglowodorów aromatycznych. W tablicach azeotropowych L. H. Horsleya<sup>7)</sup> podano, że kwas octowy tworzy azeotropy z następującymi przedstawicielami serii węglowodorów aromatycznych: benzenem (temp. wrzenia 80,2°C) toluenem (temp. wrzenia 110,8°C, m-ksylenem (temp. wrzenia 139,0°), o-ksylenem (temp. wrzenia 143,6°), p-ksylenem (temp. wrzenia 138,4°), etylobenzenem (temp. wrzenia 136,15°) i kumenem (temp. wrzenia 152,3°). Natomiast z mezytylenem o temp. wrzenia 164,6° i propylobenzenem o temp. wrzenia 158,9° azeotropów już nie tworzy.

Z powyższego wynikałoby, że górna granica zasięgu azeotropowego kwasu octowego w stosunku do węglowodorów aromatycznych leży powyżej 153°.

Badana frakcja prasmoły wrzała w granicach temperatur 156 — 175°C. Zawierała zatem trójmetylowe pochodne benzenu, których temperatury wrzenia leżą powyżej 153°C, a więc azeotropów z kwasem octowym nie powinny one już tworzyć. Jednak wyniki opisanej wyżej destylacji z kwasem octowym wykazały możliwość tworzenia się azeotropów kwasu octowego z częścią węglowodorów aromatycznych zawartych w badanej frakcji. Celem sprawdzenia powyższego przeprowadzono przy pomocy ebuliometru różnicowego W. Świętosławskiego<sup>12)</sup> w sposób opisany przez H. Majewską<sup>13)</sup> dawkowanie kwasu octowego pseudokumenem o temp. wrzenia 169,3° i mezytylenem o temp. wrzenia 164,6°C. Stwierdzono, że mezytylen daje obniżenie azeotropowe około 0,03° przy zawartości jego w mieszaninie z kwasem octowym około 3% wag. tzn. tworzy azeotrop prawie styczny (rys. 7).



Rys. 7 — Dawkowanie kwasu octowego mezytylenem. I — izobara temperatur wrzenia. II — izobara temperatur kondensacji.

wy z węglowodorami szeregu aromatycznego, obniżenia azeotropowe są mniejsze niż w azeotropach utworzonych przez ten kwas z przedstawicielami serii węglowodorów alifatycznych. Dlatego też najpierw winny destylować azeotropy o większych obniżeniach, jak również skład azeotropów trójskładnikowych kwas octowy- węglowódor aromatyczny. węglowódor alifatyczny powinien być przesunięty na korzyść węglowodorów alifatycznych.



Natomiast pseudokumen już nie daje obniżenia azeotropowego. Zatem górna granica zasięgu azeotropowego kwasu octowego w stosunku do węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych leży w temperaturze powyżej 165°C. Badania te potwierdzają wniosek podany w poprzednim rozdziale, że nie osiągnięto całkowitego odaromatyzowania frakcji 156 — 175°C, ponieważ zasięg azeotropowy kwasu octowego w stosunku do aromatyków występujących w tej frakcji był dostatecznie duży, aby pewna część węglowodorów aromatycznych z badanej frakcji mogła tworzyć azeotropy dodatnie.

#### 8. Zestawienie wyników.

1. Podano charakterystykę i skład smoły wytłowej.
2. Przedyskutowano możliwości powstawania różnego typu azeotropów i poliazeotropów oraz ich rolę w czasie destylacji.
3. Porównano smołę niskotemperaturową ze smołą wysokotemperaturową i naftą.
4. Przeprowadzono destylacje oleju surowego, oleju surowego odkwaszonego i oleju surowego odzasadowanego i omówiono otrzymane wyniki.
5. Przeprowadzono destylacje benzyny lekkiej i oleju średniego, podano odpowiednie krzywe.
6. Dokonano próby rozdzielania węglowodorów za pomocą destylacji azeotropowej z fenolem i kwasem octowym. Podano przypuszczalny mechanizm destylacji i prawdopodobne składniki azeotropów trójskładnikowych tworzonych przez kwas octowy z przedstawicielami węglowodorów alifatycznych i aromatycznych.
7. Przeprowadzono dawkowanie ebuliometryczne kwasu octowego mezytylenem i pseudokumem. Stwierdzono, że mezytylen tworzy azeotrop prawie styczny z kwasem octowym, pseudokumen zaś azeotropu nie tworzy.

Otrzymano 3.V.55

#### Краткое изложение

Дана характеристика и состав низкотемпературной угольной смолы. На примере 3 дистилляции сырого масла рассмотрены возможности образования азеотропов разных типов. Описаны дистилляции легкого бензина и среднего масла из низкотемпературной угольной смолы. Изложена

попытка разделения фракции углеводородов при помощи азеотропной дистилляции с фенолом и уксусной кислотой. Рассмотрены наиболее существенные различия между низкотемпературной смолой, высокотемпературной смолой и нефтью с точки зрения образующихся полиazeотропных смесей. Найдено, что уксусная кислота образует почти касательный азеотроп с мезитилом, кипящий на 0,03°C ниже уксусной кислоты.

#### Summary

Physico-chemical characteristics and the composition of low temperature coal tar have been given. On the basis of three distillations of raw oil the possibility of forming azeotropes of different kind has been analysed. Some phenomena occurring while distilling light gasoline and middle oil from low temperature tar have been discussed. An attempt of partial separating aliphatic hydrocarbons from aromatic compounds by distillation with phenol and acetic acid has been described. The differences observed when three typical polyazeotropic mixtures (petroleum, low, and high temperature tar) are submitted to fractional distillation have been explained by graphic interpretation. It has been found that acetic acid forms with mesitylene almost tangent azeotrope of boiling point 0,03°C lower than the boiling point of acetic acid.

#### Literatura

1. Pound G. S., *Coke a. Gas*, **10**, 355 (1952)
2. Kowalski J., *Wytłowanie paliw stałych*, Katowice 1952
3. Świętosławski W., *Roczniki Chem.* **25**, 381 (1951)
4. Kurtyka Z., *Bull. Acad. Sc. Polonaise*, **3**, 47 (1955)
5. Zięborak K., *Roczniki Chem.* **25**, 390 (1951)
6. Świętosławski W., *Roczniki Chem.*, **25**, 100 (1951)
7. Horsley L. H., *Tables of azeotropes and nonazeotropes*, Washington 1952
8. Świętosławski W., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **62**, 16 (1953)
9. Świętosławski W., *Roczniki Chem.*, **26**, 605 (1952)
10. Świętosławski W., *Bull. Acad. Sc. Polonaise*, **1**, 62 (1953)
11. Świętosławski W., *Fizykochemia smoły węglowej, monografia w druku*
12. Świętosławski W., *Ebulliometric Measurements*, New York 1945; *Ebulliometria*, Warszawa 1935
13. Markowska-Majewska H. *Roczniki Chem.* **29**, 67 (1955)

## Charakterystyka i własności wysokowrzących frakcji smoły koksowniczej

### Część I

#### Klasyfikacja i wybór surowca

#### J. Szuba i U. Śnieżek

547.681:668.731.3

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki Śląskiej

Zbadano szereg olejów smołowych z wysokowrzących frakcji smoły koksowniczej jako surowców do otrzymywania wartościowych związków aromatycznych, głównie pirenu, fluorantenu i chryzenu. Stwierdzono, że najlepiej nadaje się do tego celu olej chryzenowy. Potwierdzono ujemny wpływ składników kwaśnych i zasadowych na właściwy przebieg destylacji badanych olejów. Wprowadzono nowe pojęcia, jak pasmo zasięgu temperatur wrzenia frakcji czy oleju oraz pasmowa krzywa destylacji. Zbadano niektóre wysokowrzące frakcje smołowe interpretując otrzymane wyniki przez powiązanie danych pasmowej krzywej destylacji oraz krzywych: temperatur krzepnięcia, temperatur topnienia i ciężarów właściwych.

W procesie przerobu smoły węglowej obok typowych olejów spotykamy się z całym szeregiem produktów ubocznych czy międzyfrakcji, które zazwyczaj zużytkowuje się albo do wytwarzania smół i olejów preparowanych, albo częściowo przerabia się z właściwymi frakcjami.

Głównie dotyczy to wysokowrzących frakcji, które stanowią około 25% poddawanej przerobowi smoły. We frakcjach tych są skupione wielocykliczne związki aromatyczne występujące w pokaźnych ilościach w smole. W tablicy 1 związki te uszeregowane są wg ich procentowej zawartości w smole<sup>1)</sup>. Poza naftalenem wszystkie z wymienionych związków występują głównie w wysokowrzących frakcjach smoły<sup>2)</sup> jak również w paku<sup>3)</sup>.

Jest sprawą charakterystyczną i mało dotąd braną pod uwagę, że pierwsze trzy związki stanowią około 14% smoły, przy tym fenantren jest drugim po naftalenie związkiem, który występuje w smole w największej ilości. Wszystkie wymienione związki są to ciała stałe, krystaliczne, o temperaturze topnienia powyżej 80°C.

Jeśli weźmiemy pod uwagę, że są to zarówno pod względem ilości jak i zastosowania ważniejsze składniki smoły

wysokotemperaturowej, stanie się jasne dlaczego sprawą wskazaną jest zajęcie się zagadnieniem wykorzystania wysokowrzących frakcji smoły jako niewątpliwie korzystnym źródłem cennych surowców chemicznych. Ze związków tych bowiem jedynie fenantren nie znalazł szerszego zastosowania, podczas gdy pozostałe są wykorzystywane<sup>4)</sup> w szeregu podstawowych produkcji jak barwników, środków leczniczych, mas plastycznych itp.

Podane w tablicy 1 temperatury wrzenia wymienionych związków wchodzą w zakres wysokowrzących frakcji smoły oraz destylatów pakowych. Przystępując do opracowania zagadnienia racjonalnego wykorzystania wysokowrzących frakcji smoły węglowej, należało przede wszystkim zapoznać się jakim surowcem można dysponować.

Celem niniejszej pracy było określenie właściwości i charakterystyki krajowych wysokowrzących olejów smołowych pod kątem widzenia wykorzystania ich jako surowców, z których wydzieląć się będzie wartościowe związki, takie jak piren, fluoranten, chryzen i inne. Należało przy tym zbadać zarówno otrzymywane obecnie jak i stojące do dyspozycji nie-



Tablica 1. Związki występujące w smołe w ilości powyżej 10%

| Lp. | Nazwa związku      | Zawartość związków w smołe bezwodnej % | Temperatura wrzenia °C | Temperatura topnienia °C |
|-----|--------------------|----------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1   | naftalen           | 7                                      | 217,9                  | 80,2                     |
| 2   | fenantren          | 5                                      | 366,0                  | 100,0                    |
| 3   | fluoranten         | 2,2                                    | 384,0                  | 110,0                    |
| 4   | antracen           | 1,8                                    | 351,0                  | 216,6                    |
| 5   | tlenek dwufenyleny | 1,8                                    | 287,0                  | 86,0                     |
| 6   | chryzen            | 1,5                                    | 440,0                  | 251,0                    |
| 7   | piren              | 1,5                                    | 393,0                  | 150,0                    |
| 8   | fluoren            | 1,5                                    | 295,0                  | 115,0                    |
| 9   | acenaften          | 1,2                                    | 278,0                  | 95,3                     |
| 10  | karbazol           | 1,0                                    | 353,0                  | 244,8                    |

wykorzystywane odpowiednio oleje, które służyły głównie do preparowania olejów technicznych względnie smół.

Dlatego to w etapie początkowym zbadano następujące oleje, które mają służyć jako przyszłe ewentualne surowce:

nr 1. olej antracenowy I otrzymany w procesie ciągłej destylacji smoły systemu Koppersa

nr 2. olej antracenowy II otrzymany w procesie ciągłej destylacji smoły systemu Koppersa

nr 3. olej antracenowy z okresowej destylacji smoły

nr 4. olej z utwardzania paku „Z”

nr 5. olej antracenowy specjalny otrzymany w zakresie temperatur mięknięcia paku 62 — 73°C z okresowej destylacji smoły

nr 6. olej chryzenowy I otrzymany z procesu ciągłej destylacji smoły systemu Ab-der-Haldena

nr 7. olej chryzenowy II właściwy otrzymany z procesu ciągłej destylacji smoły systemu Ab-der-Haldena

nr 8. olej z utwardzania paku „C”.

#### Część doświadczalna

Jeśli chodzi o sposób badania wysokowrzących frakcji, zwłaszcza tak specyficznych jak frakcje smołowe, które są wieloskładnikowymi mieszaninami tworzącymi układ paliazeotropowy<sup>5)</sup>, to poza pracami<sup>6, 7, 12)</sup> rozważającymi stronę teoretyczną zagadnienia, w zasadzie określonych metod czy wzorów nie ma. Z tego powodu należało wypracować odpowiedni sposób postępowania, przy pomocy którego można będzie scharakteryzować badane frakcje pod kątem widzenia wykorzystania ich jako surowca omawianych związków chemicznych.

Dla pierwszego etapu badań przyjęto następujący sposób postępowania:

1. Przez odpowiednie zebranie danych z literatury ustalenie w jakich frakcjach charakterystycznych występują interesujące nas związki;

2. Wyznaczenie jaki jest zasięg temperatur wrzenia badanych olejów oraz jak krzywe ich destylacji przebiegają przez interesujące nas pasma zasięgu temperatur wrzenia frakcji charakterystycznych;

3. Wyciągnięcie odpowiednich wniosków, które posłużą jako wytyczne do dalszego postępowania.

W wyniku realizacji punktu 1 w tablicy 2 zestawiono ważniejsze związki występujące w wysokowrzących frakcjach smoły węglowej (260 — 440°C)<sup>4, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14)</sup>

Tablica 2. Zestawienie ważniejszych związków występujących w wysokowrzących frakcjach smoły węglowej (260 — 440°)

| Lp. | Nazwa związku                   | Temp. wrzenia °C | Temp. topnienia °C | Frakcja surowa             |                   | Frakcje właściwe zakres wrzenia °C |
|-----|---------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|
|     |                                 |                  |                    | nazwa                      | zakres wrzenia °C |                                    |
| 1   | 2                               | 3                | 4                  | 5                          | 6                 | 7                                  |
| 1   | acenaften                       | 273              | 95,3               | ol. acenaftenowy           | 260—285           | 268—275                            |
| 2   | 1, 3, 7 trójmetylonaften        | 280              | 13,5               | —                          | —                 | 281—285                            |
| 3   | 2, 3, 5 trójmetylonaften        | 285              | 25,3               | —                          | —                 | 286—289                            |
| 4   | 2, 3, 6 trójmetylonaften        | 286              | 102,0              | —                          | —                 | 285—291                            |
| 5   | tlenek dwufenyleny              | 287              | 86,0               | ol. tlenku dwufenyleny     | 280—290           | 283—289                            |
| 6   | 2, 4, 6 trójmetylocholina       | 288              | 50,0               | —                          | —                 | 285—289                            |
| 7   | 3, 4 dwumetylodwufenyl          | 289              | 14,0               | —                          | —                 | 296—299                            |
| 8   | 4, 4 dwumetylodwufenyl          | 292              | 122,0              | —                          | —                 | 296—299                            |
| 9   | fluoren                         | 295              | 115,0              | ol. fluorenowy             | 289—317           | 290—303                            |
| 10  | 1-metylotlenek dwufenyleny      | 298              | 45,0               | —                          | —                 | 296—299                            |
| 11  | β-naftylamina                   | 300              | 49,3               | —                          | —                 | 299—302                            |
| 12  | 2-metylotlenek dwufenyleny      | 304              | 66,0               | —                          | —                 | 304—309                            |
| 13  | 2-metylofluoren                 | 318              | 104,0              | —                          | —                 | 310—316                            |
| 14  | 3-metylofluoren                 | 319              | 85,0               | —                          | —                 | 310—316                            |
| 15  | n-nonadekan                     | 328              | 33,0               | —                          | —                 | 310—320                            |
| 16  | fenantren                       | 336              | 100,0              | ol. fenantrenowy           | —                 | 311—331                            |
| 17  | akrydyna                        | 346              | 110,0              | ol. antracenowy filtrowany | 300—365           | —                                  |
| 18  | antracen                        | 351              | 216,6              | ol. antracenowy            | 300—365           | 325—345                            |
| 19  | karbazol                        | 353              | 244,8              | ol. karbazolowy            | 340—370           | —                                  |
| 20  | 4, 5-metylenofenantren          | 353              | 116,0              | —                          | —                 | 350—360                            |
| 21  | 1-metylofenantren               | 355              | 119,0              | —                          | —                 | 352—358                            |
| 22  | 1, 2, 3, 4 tetrahydrofluoranten | 362              | 76,0               | —                          | 345—375           | 361—370                            |
| 23  | fluoranten                      | 384              | 109—110            | ol. fluorantenowy          | 365—382           | 372—386                            |
| 24  | piren                           | 393              | 150,0              | ol. pirenowy               | 382—397           | 385—396                            |
| 25  | brazan                          | 393              | 205,0              | —                          | 390—400           | 395—400                            |
| 26  | fenantrol (2)                   | 395              | 169,0              | —                          | —                 | 398—404                            |
| 27  | 1, 2 benzofluoren               | 400              | 189,0              | —                          | —                 | 395—400                            |
| 28  | chryzen                         | 440              | 251,0              | ol. chryzenowy             | 397—440           | 420—440                            |



Tablica 3. Charakterystyka badanych olejów

| Przebieg destylacji<br>% obj.                              | 1. ol. antracenyowy I<br>CDS |                                | 2. ol. antraceno-<br>wy II CDS |                                | 3. ol. antracenyowy<br>PDS |                                | 4. ol. antracenyowy<br>z utwardzania paku |                                | 5. ol. antracenyowy<br>specjalny 62 — 73°C |                                | 6. ol. chryzenowy<br>I |       | 7. ol.<br>chryze-<br>nowy<br>II | 8. olej<br>z utwar-<br>dzania<br>paku |
|------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------------|
|                                                            | filtrowa-<br>ny sur.<br>°C   | bez skl.<br>kwaś.<br>i zas. °C | filtrowa-<br>ny sur.<br>°C     | bez skl.<br>kwaś.<br>i zas. °C | filtrowa-<br>ny sur.<br>°C | bez skl.<br>kwaś.<br>i zas. °C | filtrowa-<br>ny sur.<br>°C                | bez skl.<br>kwaś.<br>i zas. °C | filtrowa-<br>ny sur.<br>°C                 | bez skl.<br>kwaś.<br>i zas. °C |                        |       |                                 |                                       |
| 5                                                          | 282                          | 274                            | 258                            | 274                            | 246                        | 252                            | 296                                       | 304                            | 264                                        | 276                            | 320                    | 328   | 329                             | 259                                   |
| 10                                                         | 294                          | 290                            | 276                            | 290                            | 254                        | 255                            | 304                                       | 317                            | 277                                        | 282                            | 340                    | 348   | 343                             | 279                                   |
| 20                                                         | 307                          | 306                            | 310                            | 320                            | 264                        | 266                            | 318                                       | 331                            | 294                                        | 298                            | 356                    | 360   | 361                             | 328                                   |
| 30                                                         | 320                          | 324                            | 326                            | 336                            | 272                        | 276                            | 334                                       | 343                            | 310                                        | 316                            | 370                    | 368   | 370                             | 354                                   |
| 40                                                         | 330                          | 336                            | 356                            | 358                            | 280                        | 286                            | 352                                       | 356                            | 324                                        | 326                            | 378                    | 382   | 380                             | 370                                   |
| 50                                                         | 340                          | 345                            | 367                            | 372                            | 297                        | 296                            | 363                                       | 365                            | 340                                        | 338                            | 388                    | 390   | 410                             | 400                                   |
| 60                                                         | 345                          | 356                            | 376                            | 386                            | 306                        | 308                            | 377                                       | 379                            | 350                                        | 350                            | 394                    | 395   | 420                             |                                       |
| 70                                                         | 352                          | 362                            | 390                            | 400                            | 320                        | 320                            | 389                                       | 400                            | 365                                        | 366                            | 400                    | 403   | 424                             |                                       |
| 80                                                         | 365                          | 378                            | 410                            | 416                            | 340                        | 340                            | 410                                       | 412                            | 380                                        | 384                            | 406                    | 410   |                                 |                                       |
| 90                                                         | 380                          | 386                            | 416                            | 427                            | 364                        | 364                            |                                           |                                | 405                                        | 406                            | 414                    | 414   |                                 |                                       |
| 95                                                         | 390                          | 390                            |                                |                                | 378                        | 378                            |                                           |                                | 420                                        | 420                            | 420                    |       |                                 |                                       |
| zawartość składników kwaśnych %                            | 10                           |                                | 8                              |                                | 5                          |                                | 6                                         |                                | 4                                          |                                | 7                      |       | 7                               |                                       |
| zawartość składników zasadowych %                          | 4                            |                                | 6                              |                                | 6                          |                                | 6                                         |                                | 8                                          |                                | 6                      |       | 6                               |                                       |
| zawartość części kryстал. w oleju sur.<br>w temp. 20°C w % | 21,5                         |                                | 2                              |                                | 9                          |                                | 8,1                                       |                                | 14,7                                       |                                | 22,6                   |       |                                 |                                       |
| lepkość, cP w temp. 20°C                                   | 63,1                         | 44,27                          | 225,9                          | 124                            | 13,24                      | 8,83                           | 209,25                                    | 384,0                          | 30,09                                      | 20,49                          | 238,0                  | 435,4 |                                 |                                       |
| 30°C                                                       | 28,5                         | 25,49                          | 76,99                          | 60,99                          | 8,75                       | 6,38                           | 83,8                                      | 145,8                          | 17,54                                      | 12,78                          | 91,76                  | 147,4 |                                 |                                       |
| 40                                                         | 18,14                        | 16,31                          | 38,27                          | 29,23                          | 5,63                       | 4,45                           | 38,45                                     | 71,49                          | 11,37                                      | 8,76                           | 43,42                  | 66,1  |                                 |                                       |
| 50                                                         | 11,35                        | 13,72                          | 19,99                          | 19,08                          | 4,21                       | 3,87                           | 22,52                                     | 38,68                          | 7,54                                       | 6,43                           | 23,45                  | 35,1  |                                 |                                       |
| 60                                                         | 7,81                         | 7,018                          | 17,60                          | 15,63                          | 3,64                       | 3,09                           | 14,82                                     | 23,79                          | 5,58                                       | 4,93                           | 14,81                  | 20,4  |                                 |                                       |
| 70                                                         | 5,66                         | 6,545                          | 13,67                          | 9,90                           | 3,13                       | 2,52                           | 10,02                                     | 15,77                          | 4,23                                       | 3,85                           | 9,95                   | 13,6  |                                 |                                       |
| 80                                                         | 4,26                         | 5,23                           | 9,12                           | 8,20                           |                            | 2,05                           | 7,53                                      | 11,92                          | 3,43                                       | 3,01                           | 7,36                   | 9,6   |                                 |                                       |
| ciężar własc. g/ml w 20°C                                  | 1,108                        | 1,10                           | 1,14                           | 1,14                           | 1,087                      | 1,079                          | 1,15                                      | 1,2                            | 1,114                                      | 1,11                           | 1,154                  | 1,155 | 1,155                           | 1,21                                  |
| 30°C                                                       | 1,092                        | 1,10                           | 1,125                          | 1,2                            | 1,075                      | 1,06                           | 1,145                                     | 1,2                            | 1,11                                       | 1,105                          | 1,145                  | 1,145 |                                 |                                       |
| 40                                                         | 1,09                         | 1,095                          | 1,12                           | 1,11                           | 1,07                       | 1,06                           | 1,14                                      | 1,195                          | 1,105                                      | 1,095                          | 1,135                  | 1,140 |                                 |                                       |
| 50                                                         | 1,08                         | 1,085                          | 1,11                           | 1,105                          | 1,06                       | 1,055                          | 1,13                                      | 1,185                          | 1,090                                      | 1,095                          | 1,130                  | 1,125 |                                 |                                       |
| 60                                                         | 1,08                         | 1,08                           | 1,105                          | 1,105                          | 1,06                       | 1,05                           | 1,125                                     | 1,18                           | 1,09                                       | 1,085                          | 1,125                  | 1,115 |                                 |                                       |
| 70                                                         | 1,07                         | 1,07                           | 1,10                           | 1,10                           | 1,05                       | 1,045                          | 1,11                                      | 1,17                           | 1,085                                      | 1,075                          | 1,120                  | 1,115 |                                 |                                       |
| 80                                                         | 1,065                        | 1,065                          | 1,09                           | 1,09                           | 1,04                       | 1,035                          | 1,11                                      | 1,16                           | 1,075                                      | 1,075                          | 1,115                  | 1,115 |                                 |                                       |

Z zestawienia w tablicy 2 wynika, że obok interesujących naz związków we frakcjach tych występuje jeszcze cały szereg innych związków, z których uwzględniono tylko ważniejsze. Dla związków tych podano zasięgi temperatur wrzenia frakcji surowych oraz frakcji właściwych, z których dany związek bezpośrednio się wydziela. Mimo to że tego rodzaju dane dla frakcji utrzymanych z krajowych smół mogą mieć głównie znaczenie orientacyjne, niemniej jednak przy ich pomocy będzie można wyciągnąć odpowiednie wnioski co do przydatności badanych olejów jako surowców.

Ponadto należy tu zwrócić uwagę, że przeważająca większość prac nad wyodrębnieniem związków ze smoły węglowej nie była oparta na znajomości fizykochemicznej natury badanych układów wieloskładnikowych, stąd przyjmowane założenia mogły być niekiedy błędne, a frakcje wybierane w pewnym stopniu dowolnie. Dopóki jednak sprawa ta nie znajdzie pełnego naukowego wyjaśnienia, trzeba będzie skorzystać z podanych powyżej doświadczeń ustalonych przeważnie w praktyce ruchowej wartościyskowskich frakcji.

Znając zasięgi temperatur wrzenia szeregu frakcji wysokowrzących olejów smołowych przystąpiono do badań. W tym celu po wydzieleniu z olejów (z wyjątkiem oleju 7 i 8) w temperaturze 20°C części krystalicznej przez odwirowanie, poszczególne tzw. oleje odciekowe poddano znormalizowanej destylacji wg Kraemer-Spilkera<sup>15)</sup>.

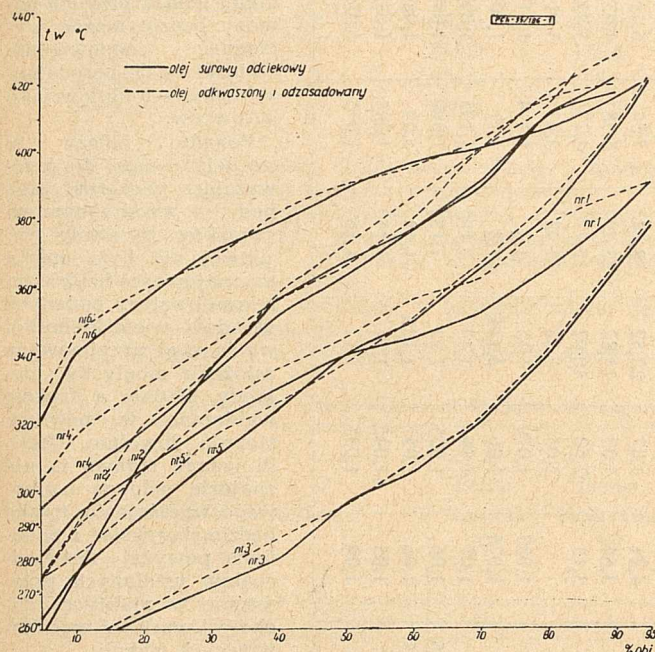
Miało to na celu wyznaczenie zasięgu temperatur wrzenia dla poszczególnych badanych olejów oraz wykreślenie krzywych destylacji, by przy ich pomocy stwierdzić usytuowanie danego oleju względem pasma zasięgu temperatur wrzenia interesujących nas frakcji. Pojęcie pasma zostało tu wprowadzone dlatego, gdyż ograniczając początek i koniec wrzenia frakcji liniami prostymi, równoległymi do osi odciętych, uzyska się w układzie współrzędnych pasmo, które w powiązaniu z właściwą



krzywą destylacji ułatwi interpretację wyników. Na tej podstawie bowiem można będzie z pewnym przybliżeniem określić, który z badanych olejów jest odpowiedni dla wydzielenia omawianych związków, co z kolei pozwoli na ich sklasyfikowanie. Żeby jednak uzyskane wyniki były dokładne w ramach metody i błędu doświadczenia, zwrócono również uwagę na obecność składników kwaśnych i zasadowych i ich wpływ na przebieg destylacji, a więc usytuowanie danego oleju odkwaszonego i odzasadowanego w paśmie zasięgu temperatur wrzenia frakcji.

Badanie tego rodzaju było konieczne z uwagi na to, że obecność składników kwaśnych i zasadowych w danym oleju przyczynia się do pogorszenia efektów destylacji wskutek tego, że głównie one wpływają na tworzenie się układów azeotropowych z innymi obojętnymi składnikami, co powoduje, że wyniki uzyskane nie oddają stanu faktycznego.

Zjawisko to było już uprzednio brane pod uwagę, podstawy jednak teoretyczne oraz jego uzasadnienie naukowe dały prace prof. W. Świętosławskiego<sup>5)</sup> i R. Szczepanika<sup>16)</sup>. Prace



Rys. 1. Krzywe destylacji wysokowrzących olejów smołowych

powyższe wykazały, że usunięcie z mieszaniny związków kwaśnych i zasadowych zbliża układ do warunków układu zeotropowego, co wydatnie ułatwia wydzielenie składników na drodze destylacji.

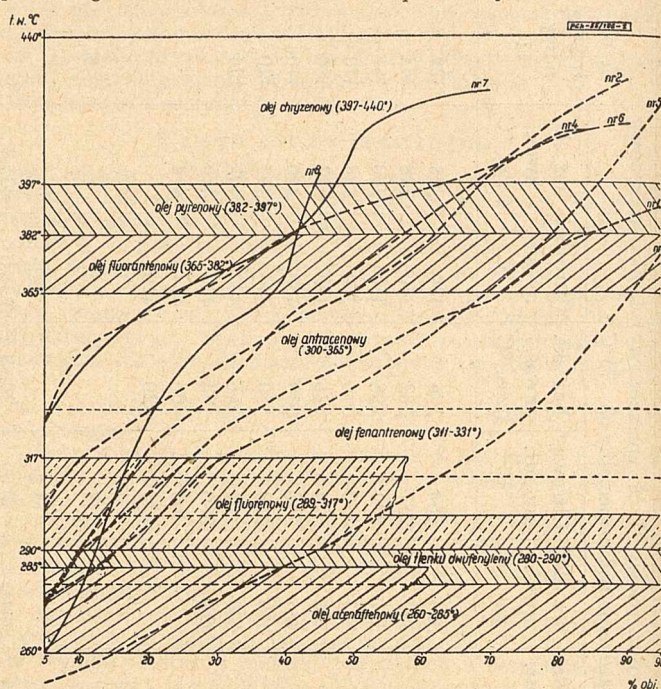
Biorąc powyższe pod uwagę wszystkie badane oleje (za wyjątkiem olejów 7 i 8) poddano dokładnemu odkwaszeniu i odzasadowaniu dla sprawdzenia wartości uprzednio otrzymanych wyników destylacji. Otrzymane w ten sposób oleje neutralne poddano znormalizowanej destylacji (wyniki patrz tabela 3).

Z uzyskanych w obu przypadkach wartości wykreślono krzywe destylacji (rysunek 1). Z przebiegu krzywych destylacji olejów surowych odciekowych oraz olejów odkwaszonych i odzasadowanych widać, że te ostatnie posiadają w pewnym stopniu podwyższony pułap zasięgu temperatur wrzenia. Kształt krzywej przy tym w zasadzie nie ulega zmianie, co ma znaczenie dla uzyskania właściwej oceny przydatności badanych olejów z uwagi na to, że reprezentują one wartości najbardziej rzeczywiste.

Wynik ten w pewnym stopniu przybliżony i orientacyjny potwierdza jednak wpływ składników kwaśnych i zasadowych na właściwy przebieg destylacji badanych olejów.

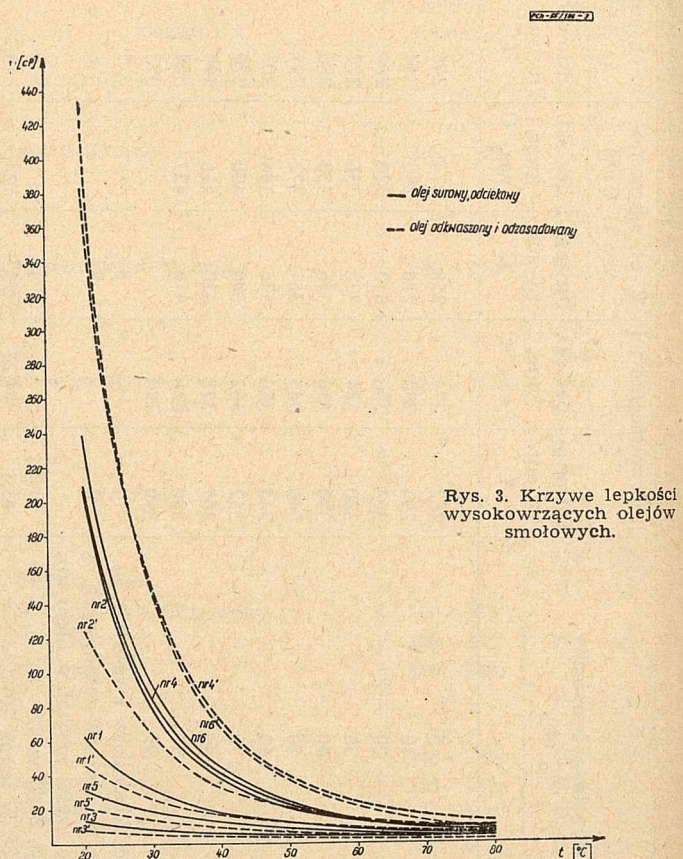
Na rysunku 2 wyznaczono pasma poszczególnych głównych frakcji w zasięgu temperatur od 260 do 440°C w celu uzyskania usytuowania poszczególnych olejów w zasięgu temperatur wrzenia interesujących nas frakcji. Wykreślono następnie krzywe destylacji badanych odkwaszonych i odzasadowanych olejów (za wyjątkiem olejów 7 i 8), które to oleje z uwagi na ich półstałą konsystencję poddawano destylacji zarówno bez wydzielenia kryształów jak i wydzielenia składników kwaśnych i zasadowych. Liczono się bowiem z ewentualnością trudności ich przerobu na tej drodze w warunkach ruchowych.

Ponieważ w badaniach nastawiono się na wyznaczenie oleju najbardziej odpowiedniego do wydzielenia pirenu oraz fluorantenu, przeto interpretacja uzyskanych wyników będzie podana głównie w odniesieniu do tych związków.



Rys. 2. Rozmieszczenie krzywych destylacji badanych olejów w zasięgu pasm temperatur wrzenia głównych wysokowrzących frakcji smoły węglowej.

Z przebiegu krzywych destylacji na rysunku 2 widać, że olejem, który w swym zasięgu będzie posiadał największe skupienie frakcji oleju fluorantenyowego oraz oleju pirenowego, jest olej chryzenowy I (nr 6) wydzielony z CDS syste-



Rys. 3. Krzywe lepkości wysokowrzących olejów smołowych.

mu Ab-der-Haldena. Znajduje się w nim bowiem około 40% frakcji wrzącej w granicach 365 — 397°C. Olej chryzenowy II nr 7 najbardziej typowy dla CDS Ab-der-Haldena zawiera



około 25% wzmiankowanej frakcji, olej antracenyowy I i II nr 1 i 2 około 22%, olej z utwardzania paku „Z” około 18%, olej specjalny nr 5 około 16%, olej z utwardzania paku „C” nr 8 około 7%, olej antracenyowy z CDS około 3%. Najbogatszy w chryzen okazuje się olej chryzenowy II nr 7 oraz olej z utwardzania paku „C” nr 8.

Z rysunku 2 można przeto z pewnym przybliżeniem wykłasyfikować olej, z którego najkorzystniej byłoby wydzielać piren, fluoranten oraz chryzen. Olejem tym jest olej chryzenowy oznaczony numerem 6. Ponadto wykres ten wyraźnie wskazuje jak niewykorzystane są jeszcze wysokowrzące oleje smołowe, w zasięgu których znajduje się wiele cennych frakcji, z których należałoby wydzielić występujące w nich związki.

Z uwagi na fakt, że w zasięgu temperatur wrzenia powyżej 300°C mamy do czynienia głównie z olejami o przeważającej zawartości substancji krystalicznych, ważne jest zbadanie przy okazji wpływu składników kwaśnych i zasadowych na lepkość omawianych olejów. Wzrost lepkości bowiem odbija się ujemnie na prędkości krystalizacji substancji i odwrotnie. Ponadto wysoka lepkość sprzyja daleko idącym jej przechłodzeniom, przyczyniając się przy tym do tego, że wydzielanie składnika krystalizującego z mieszaniny składników nie zachodzi, pomimo że pod względem swego składu różni się ona znacznie od składu eutektycznego. Wyniki pomiaru lepkości wykonane na wiskozymetrze Höpplera podano w tablicy 3, w której uwzględniono również ciężar właściwy w różnych temperaturach. Na rysunku 3 wykresiono krzywe lepkości w zasięgu temperatur 20 — 80°C.

Z wykresów tych widać, że odkwaszone i odzasadowane oleje posiadają wyraźnie mniejszą lepkość za wyjątkiem jedynie olejów nr 4 i nr 6. Szczególnie wyraźne różnice występują w temperaturach niskich. Z wykresu tego wynika również, że poszczególne oleje, mimo że wszystkie należą do wysokowrzących, różnią się lepkością. Różnice te są szczególnie duże (do 430 cP) w zasięgu temperatur 20°C, najmniejsze są w temperaturze 80°C (do 10 cP). Z powyższego można wnioskować, które z tych olejów w postaci surowej niefiltrowanej łatwo odwirowują się, a które trudno. Jest to ważne z punktu widzenia przerobu tych olejów w warunkach ruchu.

Wstępne badania wysokowrzących olejów smołowych pozwoliły na ich orientacyjne sklasyfikowanie pod kątem wykorzystania ich jako surowca głównie dla pirenu i fluorantenu, a ponadto potwierdziły ujemny wpływ składników kwaśnych i zasadowych na efekty destylacji jak i lepkość olejów.

W dalszym etapie badań należało z kolei dokładniej określić własności olejów, które wykazały największe skupienie frakcji pirenowej i fluorantenowej. W tym celu poddano badaniom olej antracenyowy nr 5 o średniej zawartości około 16% omawianych frakcji oraz olej chryzenowy nr 6 o zawartości maksymalnej tj. około 40% frakcji pirenowo-fluorantenowej. Przy wyborze tych dwóch olejów kierowano się koniecznością stwierdzenia przydatności oleju w wypadku, gdy jest on bogaty w omawianą frakcję oraz gdy występuje ona w nim w niedużej ilości.

Olej nr 5 odwirowano do badań w temperaturze pokojowej oraz wydzielono składniki kwaśne i zasadowe. Wydzielenie części krystalicznej ułatwiło dokładniejsze rozpoznanie właściwego oleju, zwłaszcza że w danym przypadku zarówno piren jak i fluoranten występują całkowicie w oleju odciekowym<sup>17)</sup>. Podobny był przebieg postępowania z olejem nr 6, który odwirowano w temperaturze pokojowej. Z oleju tego jednak nie wydzielono składników kwaśnych ani zasadowych. Ponieważ olej ten zawiera około 40% frakcji pirenowej i fluorantenowej, postanowiono w tym przypadku zbadać układ w takim stanie, w jakim on występuje, zwłaszcza że liczone się z trudnościami odkwaszania i odzasadowania oleju w warunkach ruchowych. Usunięcie natomiast składników kwaśnych i zasadowych w przypadku oleju nr 5 było konieczne, gdyż z uwagi na małą zawartość w tym oleju omawianych frakcji należało stworzyć jak najlepsze warunki dla ich wydzielania.

Do przygotowania szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej tych dwóch olejów różnych pod względem zawartości interesujących nas frakcji w oparciu o prace prof. W. Świętosławskiego i współpracowników<sup>12, 16, 18)</sup> zastosowano następującą metodę badania, której celem było dokładne omówienie omówionych olejów w kierunku stwierdzenia rozłożenia frakcji pirenowej i fluorantenowej oraz zawartych w nich związków w poszczególnych zasięgach temperatur.

Zasada pracy zastosowanej metody badań polegała na następujących czynnościach:

1. Badany olej poddano destylacji frakcjonowanej pod próżnią odbierając wycinkowe frakcje w ilości około 120 — 200 gramów (3 — 5% wsadu). W czasie odbioru notowano wielkość próżni; temperaturę cieczy w retortie destylacyjnej oraz temperaturę par odbieranych frakcji.

2. Uzyskane w ten sposób frakcje wycinkowe poddano następującym badaniom:

- oznaczano temperaturę krzepnięcia (metodą Żukowa),
- wydzielano główny składnik krystalizacji na drodze krystalizacji średniej próbki danej frakcji z alkoholu metylowego,
- oznaczano temperaturę topnienia głównego składnika krystalizacji,
- oznaczano przebieg destylacji wg Kremera-Spilker'a uwzględniając poprawkę na wystający słupkę rtęci termometru,
- oznaczano ciężary właściwe frakcji wycinkowych,
- wykreślono odpowiednie krzywe.

Destylacji poddano oba oleje w ilości 4 kg. Destylowano pod ciśnieniem zmniejszonym około 50 — 55 mm słupa rtęci przy pomocy kolumny o średnicy wewnętrznej 40 mm, wysokości 1100 mm, wypełnionej szklanymi pierścieniami. Omawiana kolumna typu Gadaskina<sup>20)</sup> zaopatrzona była w płaszcz grzewczy pozwalający prowadzić proces w warunkach adiabatywnych. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 4 (olej antracenyowy specjalny nr 5) oraz 5 (olej chryzenowy I nr 6).

Przed omówieniem wniosków wynikających z interpretacji uzyskanych danych należy wyjaśnić sposób i założenia przyjęte przy wykreślaniu krzywych.

1. Pasmowa krzywa destylacji. Zazwyczaj krzywe destylacji wyznacza się w ten sposób, że wykreśla się krzywe zależności pomiędzy temperaturą wrzenia a odpowiadającymi jej procentowymi uzyskami destylatu. Stosuje się również metodę polegającą na tym, że odbierane frakcje poddaje się destylacji znormalizowanej wg Englera lub Kremera-Spilker'a. Z otrzymanych wyników bierze się wartości temperatury wrzenia odpowiadające 50% obj. destylatu albo wylicza się średnią objętościową względnie wagową temperatury wrzenia<sup>21)</sup>. Tego rodzaju interpretacja wyników nie jest jednak dokładna, nie daje ona bowiem właściwego obrazu jakości zarówno samych frakcji jak i pracy kolumny. Przedstawienie własności danego oleju przy pomocy krzywej w przypadku mieszanin wieloskładnikowych daje tylko obraz określający charakter fizykochemiczny składnika czy mieszaniny składników. Obraz ten o tyle jest słuszny, o ile dana mieszanina nie jest skomplikowanym układem poliazotropowym oraz o ile w danej mieszaninie występuje wyraźnie w nadmiarze jeden ze składników. W przypadku wysokowrzących mieszanin, wrzących jak badane oleje w granicach około 100 — 173°C, (podane wartości dotyczą różnicy pomiędzy 5% a 95% destylatu), gdy mamy do czynienia z dużą ilością składników, zastosowano inny sposób interpretacji. W tym celu wykreślono pasmową krzywą destylacji posługując się wartościami temperatur wrzenia wg Kremera-Spilker'a odpowiadającymi 5 i 95% objętościowym badanych frakcji.

Przy pomocy tych wartości charakterystycznych dla frakcji wycinkowych uzyskanych z destylacji badanego oleju wykreślono zależności % wagowych (na osi odciętych) oraz zasięgu wrzenia (5 — 95%) danej frakcji przedstawionej przy pomocy pionowej linii prostej<sup>18)</sup>. Na prostych tych wyznaczono również 50% destylatu, co odpowiada normalnie wykreślanej krzywej destylacji<sup>18)</sup>. Inowacją w graficznym przedstawieniu metody prof. W. Świętosławskiego<sup>18)</sup> jest połączenie linią ciągłą punktów odpowiadających 5 i 95% destylatu, przez co uzyskuje się pasmo krzywej destylacji. Z przedstawionej w ten sposób pasmowej krzywej destylacji można wyciągnąć następujące wnioski:

a. W zależności od szerokości danego pasma, odpowiadającego granicom wrzenia (5 — 95%) frakcji wycinkowych nie większych niż 3 — 5% cieczy destylowanej, można wnioskować o dokładności pracy urządzenia destylującego. Im węższe jest pasmo, tym lepiej pracuje dane urządzenie, bo pozwala otrzymać frakcje o wąskich temperaturach wrzenia. Z szerokości danego pasma można będzie również wyciągnąć wniosek dotyczący głównego składnika destylacji.

b. Z kształtu pasma krzywej destylacji można wnioskować o przydatności danego oleju lub jego wycinka do otrzymania interesującej nas frakcji zawierającej przeznaczone do wydzielania związki. Dotyczy to oleju wrzącego w dość szerokich granicach. W przypadku natomiast oleju o granicach wrzenia nie przekraczających 20 — 25°C można będzie w ten sposób wyznaczyć z pewnym przybliżeniem główny składnik



destylacji. W omawianym przypadku (olej wieloskładnikowy o granicach temperatur wrzenia ponad  $100^{\circ}\text{C}$ ) wyznacza się główną frakcję destylacji. Pod tą nazwą rozumie się takie ukształtowanie pasma, które przebiegając poziomo do osi odciętych jest odpowiednio umiejscowione w zakresie temperatur wrzenia interesujących nas frakcji. Wyciągnięcie tego rodzaju wniosków było utrudnione w przypadku przedstawienia zwykłej krzywej destylacji.

c. Z umiejscowienia punktów odpowiadających 50% destylatu w pasmowej krzywej destylacji można będzie wyciągnąć wnioski, czy w danych frakcjach wycinkowych mamy do czynienia z asymetrią górną czy dolną względnie z symetrycznym układem<sup>18, 19</sup>).

2. Krzywa temperatur topnienia. Poszczególne próbki krystalizowano z alkoholu metylowego chcąc wyznaczyć główny składnik krystalizacji wycinkowych frakcji. Następnie oznaczono ich temperatury topnienia. Otrzymano w ten sposób pole zawarte pomiędzy początkiem a końcem temperatury topnienia. Im mniejsza była różnica temperatur topnienia, tzn. zawarta w granicach 1 — 2 stopni, tym łatwiej można było wnioskować, że wydzielono związek, który jest głównym składnikiem krystalizacji. Pod tą nazwą rozumiano, że „w czasie krzepnięcia danej frakcji, lub też w czasie jej krystalizacji z niskokrzepnącego rozpuszczalnika, jak np. metanolu, acetonu, toluenu itp. składnik główny krystalizacji, wytrąca się w stanie chemicznie czystym lub przynajmniej bardzo mało zanieczyszczonym”<sup>12</sup>). Należy jednak przy tym uwzględnić, że wspomniana różnica w przypadku eutektyków doskonałych dążyć będzie również do zera, gdy skład wydzielonej fazy stałej zbliżyć się będzie do składu odpowiadającego punktowi eutektycznemu. Jeśli natomiast różnica była większa tzn. dochodząca do kilkunastu stopni, wówczas główny składnik krystalizacji nie występował, co wynikało z tego, że w danym przypadku mamy do czynienia z wydzieloną mieszaniną substancji, charakterystyczną dla danej frakcji wycinkowej. Nie rozważano przy tym z jakim układem fizykochemicznym będziemy mieli do czynienia (eutektyk czy roztwór stały). Bardziej szczegółowe rozpoznanie dotyczące tego zagadnienia zostanie opracowane przy badaniach właściwych frakcji pirenowych czy fluorantenowych.

3. Krzywa temperatur krzepnięcia. Do pełnej charakterystyki badanych olejów konieczne jest wyznaczenie temperatur krzepnięcia wycinkowych frakcji jako podstawy do określenia jej własności, które w powiązaniu z uprzednio wykreślonymi krzywymi pozwala wyciągnąć odpowiednie wnioski.

4. Krzywa ciężarów właściwych, — frakcji wycinkowych jako uzupełnienie do właściwej interpretacji wyników.

Po tym wstępnym omówieniu uzasadniającym wybrany kierunek badań, zostaną podane wnioski wynikające z otrzymanych krzywych.

Z ukształtowania się pasmowej krzywej destylacji można wnioskować, że w zakresie interesującego nas przedziału temperatur tzn.  $365 - 382^{\circ}\text{C}$  i  $382 - 397^{\circ}\text{C}$  nie występuje w większej ilości główna frakcja destylacji, przebieg jej bowiem w danych przedziałach jest zbyt słabo nachylony do osi poziomej.

Podobnie przedstawia się sytuacja w odniesieniu do pozostałej części pasmowej krzywej destylacji, która przechodzi przez główne charakterystyczne frakcje: oleju acenaftenowego ( $250 - 285^{\circ}\text{C}$ ), oleju tlenu dwufenylenu ( $280 - 290^{\circ}\text{C}$ ), oleju fluorenowego ( $289 - 317^{\circ}\text{C}$ ), oleju fenantrenowego ( $311 - 331^{\circ}\text{C}$ ) oraz oleju karbazolowego ( $340 - 370^{\circ}\text{C}$ ), nie wykazując przy tym zdecydowanego ukształtowania.

Z przebiegu natomiast krzywej temperatur topnienia głównych składników krystalizacji można w powiązaniu do wyżej omówionych wyników wyciągnąć następujące orientacyjne wnioski:

1. Początkowe wycinkowe frakcje posiadają taki układ składników, z którego przy pomocy krystalizacji z alkoholu metylowego można wydzielić główny składnik krystalizacji, tzn. dla frakcji 1, 2 i 3 naftalen, dla 4 i 5 acenaften.

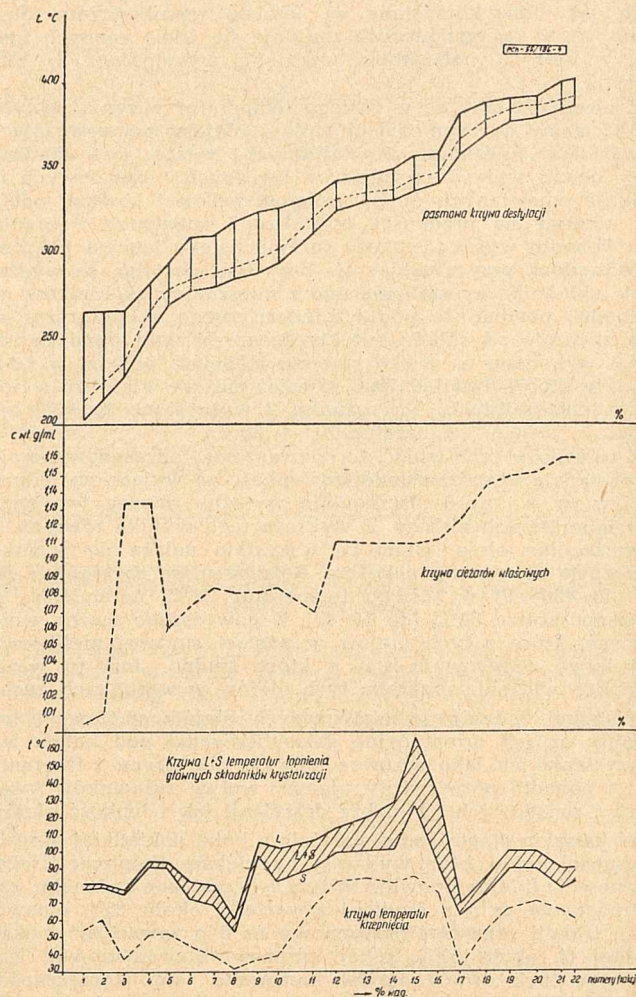
2. Pozostałe wycinkowe frakcje badanego oleju, jak wynika z dość wyraźnych i szerokich granic temperatur topnienia, reprezentują mieszaninę wydzielanych składników. Główny składnik krystalizacji w tym przypadku nie występuje.

a. Z kształtu krzywej na tym odcinku wynika, że frakcje wycinkowe 6 i 7 winny zawierać głównie tlenek dwufenylenu wydzielony w mieszaninie z innymi związkami, że frakcja 8 jest bogata w związki o niskiej temperaturze topnienia przypuszczalnie 1-metylotlenek dwufenylenu.

b. Frakcje wycinkowe 9, 10, 11 winny zawierać początkowo fluoren następnie główne fenantren wydzielone w mieszaninie.

c. Wyraźny wzrost temperatury topnienia frakcji 15 wynika ze zgrupowania tam przypuszczalnie związków takich, jak karbazol i inne.

d. Wyraźne obniżenie się temperatury dla wycinkowej frakcji 17 wynika przypuszczalnie z występującego tam związku 1, 2, 3, 4-tetrahydrofluorantenu.



Rys. 4. Olej antraceny nr 5

e. Frakcje wycinkowe 19 i 20 obejmujące zakres temperatur wrzenia  $365 - 397^{\circ}\text{C}$  posiadają temperaturę topnienia charakterystyczną dla mieszaniny fluorantenu z pirenem, przy tym fluoranten występuje w nadmiarze<sup>22</sup>). Fakt występowania wyraźnych minimów w rozpatrywanych krzywych w przypadku, gdyby badane frakcje reprezentowały układy polieutektyczne, może być spowodowany również tym, że jeden główny składnik krystalizacji ustępuje miejsca drugiemu po przejściu przez punkt eutektyczny.

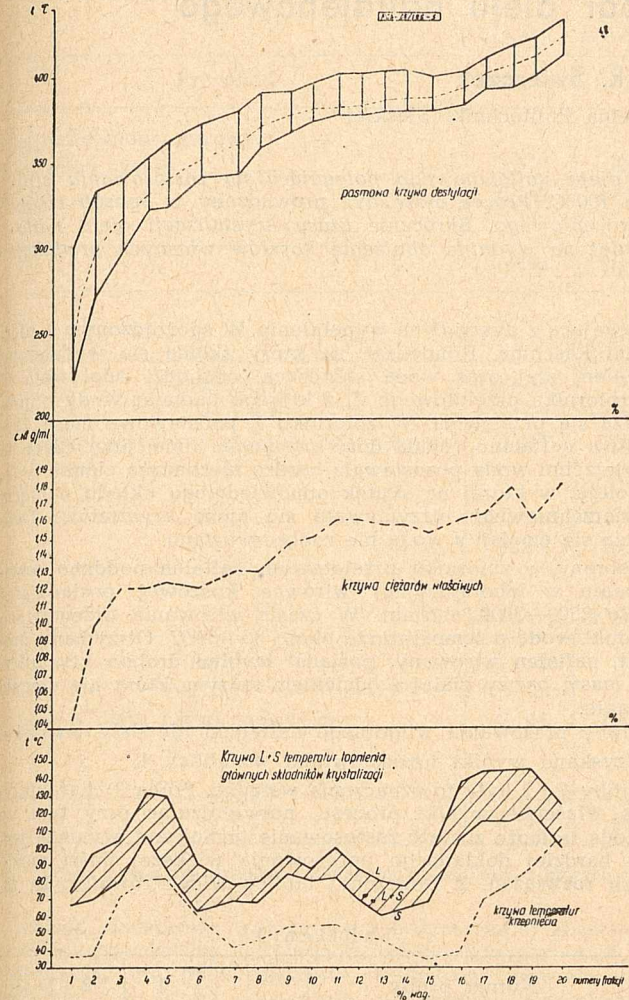
Z kolei z analizy krzywej temperatur krzepnięcia wynika, że w kształcie swym jest ona zgodna z krzywą temperatur topnienia głównych składników krystalizacji. Ponadto z poszczególnych wartości charakterystycznych dla tej krzywej wynika, że poszczególne wycinkowe frakcje posiadają temperatury krzepnięcia wyższe od  $30^{\circ}\text{C}$ . Znaczy to, że wszystkie składniki z tych frakcji są w temperaturze pokojowej ciałami stałymi.

Krzywa ciężarów właściwych potwierdza w zasadzie wyżej wyciągnięte wnioski, mimo że w pewnych swych odcinkach przebiega ona nieregularnie. Z rozmieszczenia punktów 50% destylatu w pasmowej krzywej destylacji wynika, że mamy tu do czynienia z asymetrią górną<sup>18</sup>).

Z powyższych rozważań otrzymanych wyników oraz układu krzywych należy wywnioskować, że olej antraceny nr 5 w zasadzie nie jest odpowiedni jako bezpośredni surowiec do otrzymywania pirenenu czy fluorantenu. Interesująca nas bowiem frakcja, nie występuje w nim w większej ilości. W przy-



padku natomiast wykorzystania tego oleju jako surowca, z którego wydzielać się będzie całą serię zawartych w nim produktów, może on do tego celu znaleźć zastosowanie.



Rys. 5. Olej chryzenowy nr 6.

Z analizy przebiegu ukształtowania się pasmowej krzywej destylacji wynika, że tylko w zakresie temperatur 365 — 397°C występuje wyraźnie główna frakcja destylacji, odpowiadająca surowemu olejowi pirenowemu. Skład tej frakcji nie jest jednolity. Kształt bowiem i wartości liczbowe krzywych temperatur topnienia oraz temperatur krzepnięcia nie są na tym odcinku regularne. Wykazują one obecność szeregu różnych składników w odpowiednich frakcjach wycinkowych nr 10 do 15. Z wartości liczbowych dla tego odcinka wynika, że w głównej frakcji destylacji występuje w mieszaninie pirenu i innych związków przeważnie fluoranten. Natomiast we frakcjach od 16 do 20 występują związki o wyższych temperaturach topnienia w mieszaninie. Dokładniejsze wyjaśnienie powyższego wymaga szczegółowego badania poszczególnych grup frakcji wycinkowych jak od 10 — 15 oraz 16 — 19. Zaniżenie się wartości temperatur krzepnięcia oraz temperatur topnienia dla frakcji 12, 13 i 14 może wynikać z uwagi na obecność tam związków o niższych temperaturach topnienia, względnie takich układów fizykochemicznych, które to zaniżenie powodują.

Początkowy odcinek pasmowej krzywej destylacji charakteryzuje się ostrym wzrostem, co świadczy o małej zawartości tego rodzaju frakcji wycinkowych w badanym oleju. Frakcje te charakteryzują się głównie zawartością naftalenu (nr 1), acenaftenu (nr 2), tlenku dwufenylenu i fluorenu (nr 3), fenantrenu (nr 4 i 5) i innych mniej charakterystycznych związków o niskich temperaturach topnienia. Wszystkie wymienione związki nie występują w badanych frakcjach jako główne składniki krystalizacji, wydzielone są one w mieszaninie. Wniosek ten dotyczy całego oleju.

Uwagi wynikające z analizy oleju nr 6 świadczą o nieregularnym rozmieszczeniu interesujących nas związków we frakcjach wycinkowych głównej frakcji destylacji badanego

oleju, mimo że krzywa ciężarów właściwych jest regularna i zgodna z ukształtowaniem się pasmowej krzywej destylacji. Faktem jest, że we frakcjach tych występuje głównie fluoranten, piren natomiast występuje w mniejszej ilości. Wpływ na tego rodzaju układ może posiadać również obecność składników kwaśnych i zasadowych, które mogą powodować zaniżanie temperatur topnienia na skutek tworzenia odpowiednich układów fizykochemicznych ze składnikami obojętnymi.

Powyższa obserwacja wskazuje i potwierdza fakt, że prace nad wydzieleniem jakichkolwiek składników z wysokowrzących frakcji należy prowadzić z oleju odkwaszonego i odzasadowanego.

Podobnie jak w przypadku oleju nr 5 mamy tu do czynienia z asymetrią górną.

Dalsze szczegółowe badania dotyczące głównie frakcji pirenowej i fluorantenowej wyjaśnią dokładniej omówione powyżej wyniki przeprowadzonych doświadczeń. Otrzymano 20.1.55

Краткое изложение

Исследован ряд масел из высококипящих фракций коксовой смолы в качестве сырья для получения ценных ароматических соединений, главным образом пирена, флуорантена и хризена. Констатируется, что наиболее пригодным для этой цели является хризенное масло. Подтверждено отрицательное влияние кислых и основных компонентов на ход дистилляции исследуемых масел. Приняты новые определения, как полоса пределов температур кипения фракции или масла и также полоса кривых дистилляции. Исследованы некоторые высококипящие фракции смолы, интерпретируя полученные результаты при помощи данных полосы кривой дистилляции, кривых температур застывания и температур таяния и также кривых удельных весов.

Summary

Several oils from high boiling fractions of coke tar have been investigated as raw materials for obtaining valuable aromatic compounds, chiefly: pyrene, fluoranthene, and chrysene. It has been found that most suitable for this purpose is chrysene oil. The negative influence of acid and basic components on the proper trend of distillation of the investigated oils has been confirmed. New determinations have been introduced, as series of the range of temperatures of boiling of fractions of oil, and serial curve of distillation. Some high boiling tar fractions have been investigated, by interpreting the results obtained on the basis of data of serial curve of distillation and of the curves of freezing and boiling points, and of specific gravity.

Literatura

1. G. Franck, *Brennstoff-Chem.*, **34**, 37 (1953)
2. N. N. Worozcow, *Osnovy sintieza promeżutocznych produktow i krasitielej*, Moskwa—Leningrad 1950
3. A. S. Harris, E. N. White, O. Mac Neil, *J. appl. Chem.*, **3**, 10 (1953)
4. *Trudy Sowieszczanjan po cykliczeskomu syriu*, AN SSSR, Seria 5 — I, Moskwa — Leningrad 1936
5. W. Świętosławski, *Przem. Chem.*, **9**(32), 328 (1953)
6. K. F. Lang, *Z. angew. Chem.*, **63**, 345 (1952)
7. N. A. Nikolski, *Koks i Chimia*, (1937), nr 9, 63
8. K. A. Bielow, *Pierierabotka chemiczeskich produktow koksowanija*, Moskwa — Leningrad 1949
9. H. I. V. Winkler, *Der Steinkohlenteer und seine Aufarbeitung*, Glückauf 1951
10. W. Świętosławski, R. Szczepanik, T. Gruberski, *Przem. Chem.*, **10**(33), 163 (1954)
11. E. H. Huntress, S. P. Mulliken, *Identification of Pure Organic Compounds*, New York 1946
12. Beilstein, V—685, V—667, V—625, V—693
13. L. D. Gluzman, I. I. Edelman, *Kontrol koksochimiczskowo proizwodstwa*, Moskwa — Leningrad 1946
14. R. Szczepanik, *Przem. Chem.*, **9**(32), 211, 263, 315, 375, 478, 589 (1953)
15. P. P. Kanpuchin, Ł. J. Słonimski, *Koks i Chimia*, (1938), nr 10, 41
16. W. Świętosławski, *Przem. Chem.*, **8**(31), 273 (1952)
17. R. Szczepanik, *Przem. Chem.*, **10**(33), 46 (1954)
18. A. J. Skabło, *Tiechniczskij analiz topliw i minieralnych masiel*, Moskwa — Leningrad 1951
19. D. K. Kallierow, *Fizikochimiczskije swojstwa židkich slancewch i kamiennougolnych produktow*, Moskwa-Leningrad 1951
20. E. A. Coulson *Chem. a. Industry*, **60**, 699 (1941)



# Otrzymywanie wysokoprocentowego naftalenu na drodze ciągłej bezprzeponowej kondensacji par oleju naftalenowego

B. Kalinowski, J. Szuba i R. Świerczek

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki Śląskiej

668.736.31:66.095.3—932

*Opisano metodę współprądowego dwustopniowego chłodzenia par oleju naftalenowego polegającą na zastosowaniu strumienia wody obok strumienia pary wodnej o temperaturze około 100°C. Proces może być prowadzony w sposób ciągły i pozwala na otrzymanie w jednej operacji naftalenu około 95-procentowego. Skrócenie czasu krystalizacji oleju naftalenowego jest przynajmniej dziesięciokrotne. Metoda pozwala również na wydatne obniżenie kosztów własnych produkcji naftalenu.*

Proces krystalizacji naftalenu z oleju naftalenowego najczęściej prowadzi się w krystalizatorach stałych, pracujących na zasadzie naturalnego chłodzenia. Metoda ta posiada cały szereg wad, a mianowicie: 1) szybkość chłodzenia oleju jest niewielka, a więc krystalizacja przebiega bardzo powoli<sup>1)</sup>, 2) wyładunek kryształów w metodzie tej jest uciążliwy, pracochłonny i budzi poważne zastrzeżenia po linii bhp, 3) wymagana jest duża ilość krystalizatorów (np. dla instalacji ciągłej przetwarzającej 100 ton smoły na dobę potrzeba 14 krystalizatorów<sup>2)</sup> o przeciętnej użytecznej pojemności 7,2 m<sup>3</sup> każdy, co pociąga za sobą konieczność odpowiednio dużych pomieszczeń), 4) poważne zastrzeżenia budzi również metoda ta z punktu widzenia bezpieczeństwa przeciwpożarowego z uwagi na gromadzenie znacznych ilości łatwopalnego materiału w jednym pomieszczeniu. Ponadto otrzymany w procesie powolnej krystalizacji naftalen surowy wymaga dodatkowych operacji transportowych. Stopień czystości otrzymanego w ten sposób produktu jest niski, zawiera on około 79% naftalenu czystego.

Zastosowanie krystalizatorów mechanicznych wprawdzie skraca wydatnie czas krystalizacji, niemniej jednak nie rozwiązuje całkowicie procesu wstępnego przerobu oleju naftalenowego.

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody ciągłej, pozwalającej na szybkie chłodzenie oleju naftalenowego i wydzielenie z niego naftalenu o możliwie dużym stopniu czystości, co uprościłoby dalsze operacje i obniżyło koszty własne produkcji naftalenów czystych tzn. krystalicznego i sublimowanego.

W opisanych poniżej doświadczeniach wykorzystano prace Kukuszki i Bielewskiego<sup>3)</sup>, którzy wydzielali naftalen z oleju naftalenowego w fazie gazowej, stosując jako czynnik chłodzący wodę podawaną bezprzeponowo.

Wstępne próby wykazały dużą wartość użyteczną wspomnianej metody. Prowadząc bowiem pracę na odpowiednim urządzeniu umożliwiającym właściwe zetknięcie i wymieszanie par oleju naftalenowego z rozpylaną wodą chłodzącą otrzymuje się produkt, który po odwirowaniu stanowi wysokoprocentowy naftalen.

## Część doświadczalna

Celem wyznaczenia optymalnych warunków prowadzenia procesu bezprzeponowej kondensacji par oleju naftalenowego, które winny stanowić wytyczne dla opracowania odpowiedniej metody technologicznej, przyjęto w danej pracy następujący tok postępowania:

1. Zbadano warunki prowadzenia procesu w układzie przeciwprądowym z jednostopniowym chłodzeniem par.
2. Zbadano warunki prowadzenia procesu w układzie współprądowym z jednostopniowym chłodzeniem par.
3. Zbadano warunki prowadzenia procesu w układzie współprądowym z dwustopniowym chłodzeniem par.
4. Zbadano warunki prowadzenia procesu w układzie współprądowym z dwustopniowym chłodzeniem par z zastosowaniem odbierania oddzielnych frakcji wydzielonego naftalenu.

## Układ przeciwprądowy z jednostopniowym chłodzeniem par

Próby przeprowadzono w urządzeniu przedstawionym na rysunku 1. Przebieg procesu bezprzeponowego schłodzenia par w układzie przeciwprądowym był następujący. Do kolumny K wprowadza się z retorty R (wsad 1200 g oleju) pary oleju naftalenowego. Spotykają się one w przeciwprądzie z wodą

spluwającą z dyszy D na wypełnieniu W sporządzonym z pierścieni Raschiga. Kondensat, na który składa się wydzielony naftalen, olej oraz woda chłodząca, odchodzi odpływem O do zbiornika przelotowego Z, z którego nadmiar wody odprowadza się przelewem. W zbiorniku Z podstawowa masa kryształów naftalenu osiada dość szybko na dnie, przy czym na powierzchni wody pozostawała bardzo nieznaczna cienka błona oleju, w której na skutek odpowiedniego układu napięcia powierzchniowego utrzymywało się nieco kryształów. Tworzenia się emulsji z wodą nie zaobserwowano.

Zebrany w zbiorniku przelotowym naftalen poddano odwirowaniu w laboratoryjnej wirówce koszonej posiadającej około 2500—3000 obr/min. W czasie wirowania przemywano produkt wodą o temperaturze około 45—50°C. Otrzymany produkt, naftalen wirowany, posiadał wygląd drobno krystalicznej masy, barwy białej z odcieniem szarym, która nie ulegała zmianie.

Próby prasowania wilgotnego naftalenu nie dały wyników.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 1.

Próby 1 i 2 były to oznaczenia wstępne. Próba 3 charakteryzuje właściwe wyniki procesu, potwierdzając przy tym, że metoda ta może znaleźć zastosowanie techniczne, wymaga jednak bardziej dokładnego opracowania większej ilości możliwych rozwiązań. Z załączonej tablicy widać również, że za-

Tablica 1

| Lp | Numer próby                                          |         | 1    | 2    | 3     |
|----|------------------------------------------------------|---------|------|------|-------|
| 1  | Zawartość naftalenu czystego w oleju naftalenowym    | %       | 55,2 | 55,2 | 62,4  |
| 2  | Temperatura wody chłodzącej                          | °C      | 18   | 18   | 17    |
| 3  | Temperatura wody odpływającej                        | °C      | 36   | 42   | 39    |
| 4  | Szybkość destylacji oleju naftalenowego              | kg/godz | —    | —    | 0,38  |
| 5  | Szybkość podawania wody chłodzącej                   | kg/godz | —    | —    | 5,75  |
| 6  | Wydajność produktu (naftalenu wirowanego)            | %       | —    | —    | 65,18 |
| 7  | Wydajność oleju odciekowego                          | %       | —    | —    | 32,14 |
| 8  | Pozostałość i straty                                 | %       | —    | —    | 2,68  |
| 9  | Temperatura krzepnięcia naftalenu wirowanego         | °C      | 73,6 | 74,5 | 74,0  |
| 10 | Zawartość naftalenu czystego w naftalenie wirowanym  | %       | 86,7 | 88,7 | 87,7  |
| 11 | Zawartość wilgoci w naftalenie wirowanym             | %       | 1,2  | —    | 1,9   |
| 12 | Zawartość naftalenu w oleju odciekowym <sup>4)</sup> | %       | —    | —    | 15,69 |
| 13 | Zawartość naftalenu w pozostałości <sup>4)</sup>     | %       | —    | —    | 8,58  |



wartość naftalenu w oleju nie wpłynęła w tym przypadku na stopień czystości produktu. Do uzupełnienia tablicy 1 podaje się dla próby trzeciej bilanse materiałowe:

kryształów oraz oleju wodą, wydzielony naftalen otacza się błonką wody, co zapobiega przyleganiu oleju i ułatwia jego ostateczne oddzielenie w końcowej operacji wirowania.

| Bilans materiałowy procesu |          |        |                            |          |        |
|----------------------------|----------|--------|----------------------------|----------|--------|
| Przychód                   | kg/godz. | %      | Rozchód                    | kg/godz. | %      |
| Olej naftalenowy surowy:   |          |        |                            |          |        |
| 1. naftalen czysty         | 0,237    | 62,4   | 1. naftalen wirowany suchy | 0,248    | 65,18  |
| 2. olej                    | 0,143    | 37,6   | 2. olej odciekowy          | 0,122    | 32,14  |
|                            |          |        | 3. pozostałość w retorcie  | 0,010    | 2,68   |
|                            | 0,380    | 100,00 |                            | 0,380    | 100,00 |

| Bilans materiałowy naftalenu            |          |        |                                   |          |        |
|-----------------------------------------|----------|--------|-----------------------------------|----------|--------|
| Przychód                                | kg/godz. | %      | Rozchód                           | kg/godz. | %      |
| 1. Naftalen czysty w oleju naftalenowym | 0,237    | 100,00 | 1. Naftalen czysty w naft. wirow. | 0,2170   | 91,55  |
|                                         |          |        | 2. Naftalen czysty w ol. odciek   | 0,0192   | 8,08   |
|                                         |          |        | 3. Naftalen czysty w pozostałości | 0,0008   | 0,37   |
|                                         | 0,237    | 100,00 |                                   | 0,2370   | 100,00 |

| Bilans materiałowy oleju*)      |          |        |                                |          |        |
|---------------------------------|----------|--------|--------------------------------|----------|--------|
| Przychód                        | kg/godz. | %      | Rozchód                        | kg/godz. | %      |
| 1. Olej w oleju naftal. surowym | 0,143    | 100,00 | 1. olej w naftalenie wirowanym | 0,0305   | 21,3   |
|                                 |          |        | 2. olej w oleju odciekowym     | 0,1030   | 72,0   |
|                                 |          |        | 3. olej w pozostałości         | 0,0095   | 6,7    |
|                                 | 0,143    | 100,00 |                                | 0,1430   | 100,00 |

\*) pod nazwą olej określono mieszaninę składników, z których składa się obok naftalenu czystego surowy olej naftalenowy.

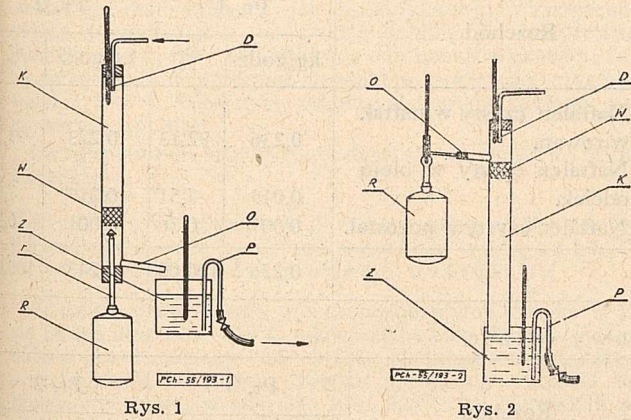
Wnioski dodatkowe wynikające z bezpośredniej obserwacji przebiegu procesu są następujące: ochłodzenie par oleju naftalenowego nie było całkowite, wydzielony bowiem obok naftalenu olej krzepł ostatecznie w zbiorniku przelotowym, skutkiem czego obok drobno krystalicznego naftalenu o charakterystycznej strukturze piankowej otrzymano kawałki grubokrystalicznego naftalenu o dużej zawartości oleju. Olej ten, nie będąc oddzielony od kryształów naftalenu błonką wody, nie odciekał przy wirowaniu, przylegając mocno do powierzchni produktu. Zjawisko tego rodzaju nie było pożądane. Zasada bowiem poddawanej doświadczeniom metody opierała się na następującym rozumowaniu. Ostre ochłodzenie par oleju naftalenowego powinno doprowadzić do uzyskania bar-

Z powyższego wynika, że przy opracowaniu danej metody należało stworzyć takie warunki, które by zapewniły jak najlepszy kontakt par oleju z wodą chłodzącą.

Układ współprądowy z jednostopniowym chłodzeniem par

Próby przeprowadzono w urządzeniu przedstawionym na rysunku 2. W górnej części kolumny mgła pary naftalenu zostaje ochłodzona strumieniem wody z dyszy D, na skutek czego w wypełnieniu otrzymywało się zawiesinę, która ściekając strumieniem w dół kolumny (głównie po ściankach) ulegała dalszemu chłodzeniu, dając w rezultacie drobno krystaliczną masę naftalenu. Odwirowanie tego produktu dało naftalen o większym stopniu czystości niż w przypadku pierwszym. Wyniki podaje tablica 2.

Powyższa próba wstępna pozwala sugerować, że w układzie współprądowym można uzyskać lepsze wyniki niż przy zastosowaniu przeciwprądu, a to głównie dlatego, że chłodzenie jest tu bardziej dokładne, co przyczynia się wydatnie do oddzie-



dzi drobnych kryształów naftalenu na skutek jednoczesnego tworzenia się ogromnej ilości centrów krystalicznych i braku środowiska do ich wzrostu. Zjawisko to, stanowiące decydującą trudność w zwykłych procesach przyspieszania krystalizacji w przypadku dużych stężeń, winno być stosunkowo łatwe do opanowania przy stosowaniu wody jako czynnika chłodzącego. Zwłaszcza że, na skutek różnych własności zwilżania

Tablica 2

| Lp. | Numer próby                                                     | 1      | 2       |
|-----|-----------------------------------------------------------------|--------|---------|
| 1   | Zawartość naftalenu czystego w oleju naftalenowym, %            | 62,4   | 62,4    |
| 2   | Temperatura wody chłodzącej, °C                                 | 18     | 18      |
| 3   | Temperatura wody odpływającej, °C                               | 43     | 45      |
| 4   | Ilość wody chłodzącej w stosunku do ilości naftalenu wirowanego | 11 : 1 | 9,2 : 1 |
| 5   | Temperatura krzepnięcia produktu, °C                            | 75,5   | 76      |
| 6   | Zawartość naftalenu czystego w produkcie, %                     | 90,8   | 91,8    |



lenia wydzielających się kryształów od oleju. Biorąc powyższe pod uwagę należało z kolei opracować zagadnienie chłodzenia par.

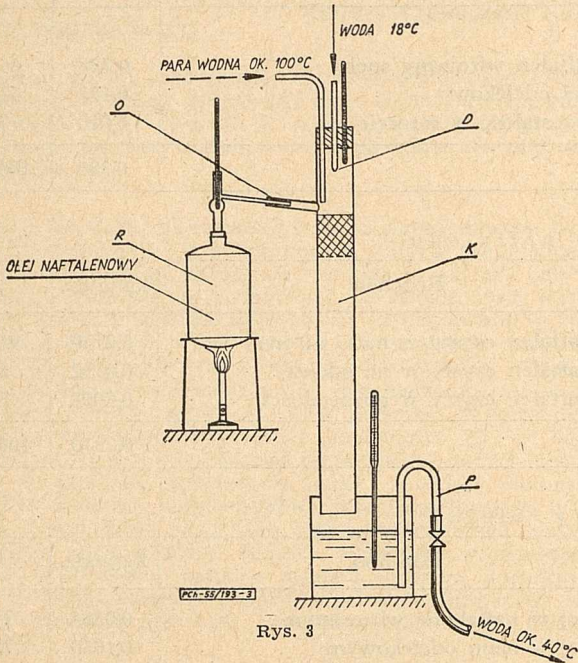
Układ współprądowy z dwustopniowym chłodzeniem par

W doświadczeniu tym prowadzonym na urządzeniu przedstawionym na rysunku 3 zastosowano obok wody drugi czyn-

hała się bowiem od 205 do 245°C) oraz rozcieńczenie ich parą wodną, a następnie dopiero ochłodzenie wodą całej mieszaniny, która winna posiadać podczas całego przebiegu procesu stałą temperaturę (około 180°C). Uzyskane wyniki zebrano w tablicy 3.

Tablica 3

| Lp. | Numer próby                                         |         | 1     | 2     |
|-----|-----------------------------------------------------|---------|-------|-------|
| 1   | Zawartość naftalenu czystego w oleju naftalenowym   | %       | 62,4  | 62,4  |
| 2   | temperatura wody chłodzącej                         | °C      | 18    | 17    |
| 3   | temperatura wody odpływającej                       | °C      | 40    | 38    |
| 4   | szybkość destylacji oleju naftalenowego             | kg/godz | 0,41  | 0,39  |
| 5   | szybkość podawania pary wodnej                      | kg/godz | 0,32  | 0,30  |
| 6   | szybkość podawania wody chłodzącej                  | kg/godz | 7,0   | 6,83  |
| 7   | wydajność produktu (naftalenu wirowanego)           | %       | 60,52 | 60,6  |
| 8   | wydajność oleju odciekowego                         | %       | 36,51 | 37,07 |
| 9   | pozostałość i straty                                | %       | 2,97  | 2,33  |
| 10  | temperatura krzepnięcia naftalenu wirowanego        | °C      | 77,7  | 77,3  |
| 11  | zawartość naftalenu czystego w naftalenie wirowanym | %       | 95,15 | 94,51 |
| 12  | zawartość wilgoci w naftalenie wirowanym            | %       | 1,8   | 1,8   |
| 13  | zawartość naftalenu w oleju odciekowym              | %       | 12,83 | 13,33 |
| 14  | zawartość naftalenu w pozostałości                  | %       | 7,66  | 9,43  |



nik chłodzący parę wodną o temperaturze około 100°C. Miało to na celu z jednej strony wstępne chłodzenie par oleju do mniej więcej stałej temperatury (temperatura par oleju wa-

Bilans materiałowy procesu

| Przychód           | Pr. 1   |        | Pr. 2   |       | Rozchód                 | Pr. 1   |        | Pr. 2   |        |
|--------------------|---------|--------|---------|-------|-------------------------|---------|--------|---------|--------|
|                    | kg/godz | %      | kg/godz | %     |                         | kg/godz | %      | kg/godz | %      |
| Olej naftalenowy:  |         |        |         |       | 1. Naft. wirow. suchy   | 0,250   | 60,52  | 0,236   | 60,6   |
| 1. Naftalen czysty | 0,256   | 62,4   | 0,243   | 62,4  | 2. Olej odciekowy       | 0,150   | 36,51  | 0,144   | 37,07  |
| 2. Olej            | 0,154   | 37,6   | 0,147   | 37,3  | 3. Pozostał. w retorcie | 0,010   | 2,97   | 0,010   | 2,32   |
|                    | 0,410   | 100,00 | 0,390   | 100,0 |                         | 0,410   | 100,00 | 0,390   | 100,00 |

Bilans materiałowy naftalenu

| Przychód                                | Pr. 1   |     | Pr. 2   |     | Rozchód                               | Pr. 1   |        | Pr. 2   |        |
|-----------------------------------------|---------|-----|---------|-----|---------------------------------------|---------|--------|---------|--------|
|                                         | kg/godz | %   | kg/godz | %   |                                       | kg/godz | %      | kg/godz | %      |
| 1. Naftalen czysty w oleju naftalenowym | 0,256   | 100 | 0,243   | 100 | 1. Naftalen czysty w naftal. wirowan. | 0,236   | 92,13  | 0,223   | 91,79  |
|                                         |         |     |         |     | 2. Naftalen czysty w oleju odciek.    | 0,019   | 7,51   | 0,019   | 7,86   |
|                                         |         |     |         |     | 3. Naftalen czysty w pozostał.        | 0,007   | 0,36   | 0,001   | 0,35   |
|                                         | 0,256   | 100 | 0,243   | 100 |                                       | 0,256   | 100,00 | 0,243   | 100,00 |

Bilans materiałowy oleju

| Przychód                   | Pr. 1    |        | Pr. 2    |        | Rozchód                  | Pr. 1   |        | Pr. 2   |        |
|----------------------------|----------|--------|----------|--------|--------------------------|---------|--------|---------|--------|
|                            | kg/godz. | %      | kg/godz. | %      |                          | kg/godz | %      | kg/godz | %      |
| Olej w oleju naft. surowym | 0,154    | 100,00 | 0,147    | 100,00 | 1. Olej w naft. wirowan. | 0,013   | 8,43   | 0,013   | 8,84   |
|                            |          |        |          |        | 2. Olej w oleju odciek.  | 0,132   | 85,72  | 0,125   | 85,04  |
|                            |          |        |          |        | 3. Olej w pozostałości   | 0,009   | 5,85   | 0,009   | 6,12   |
|                            | 0,154    | 100,00 | 0,147    | 100,00 |                          | 0,154   | 100,00 | 0,147   | 100,00 |



Z danych tych widać wyraźnie, że wyniki uzyskane tą metodą są najlepsze z dotychczas uzyskanych. Jest to bezspornie dowodem tego, że przy odpowiednim dwustopniowym chłodzeniu oraz dodatkowym rozrzedzaniu par oleju parą wodną uzyskuje się najlepsze wyniki wydzielania naftalenu czystego, o zawartości produktu czystego około 95%.

Tablica 4

|    |                                                   |         |       |
|----|---------------------------------------------------|---------|-------|
| 1  | Zawartość naftalenu czystego w oleju naftalenowym | %       | 62,40 |
| 2  | Temperatura wody chłodzącej                       | °C      | 17    |
| 3  | Temperatura wody odpływającej                     | °C      | 39    |
| 4  | Szybkość destylacji oleju naftalenowego           | kg/godz | 0,41  |
| 5  | Szybkość podawania pary wodnej                    | kg/godz | 0,31  |
| 6  | Szybkość podawania wody chłodzącej                | kg/godz | 6,95  |
| 7  | Wydajność produktu                                | %       |       |
|    | a. z frakcji 205 — 218°C                          |         | 9,19  |
|    | b. „ „ 218 — 225°C                                |         | 41,13 |
|    | c. „ „ 225 — 245°C                                |         | 10,13 |
|    | Razem                                             |         | 60,45 |
| 8  | Wydajność oleju odciekowego                       | %       |       |
|    | a. z frakcji 205 — 218                            |         | 9,06  |
|    | b. „ „ 218 — 225                                  |         | 15,62 |
|    | c. „ „ 225 — 245                                  |         | 12,63 |
|    | Razem                                             |         | 36,71 |
| 9  | Pozostałość i straty                              | %       | 2,84  |
| 10 | Zawartość naftalenu czystego w produkcie          | %       |       |
|    | a. z frakcji 205 — 218                            |         | 94,35 |
|    | b. „ „ 218 — 225                                  |         | 95,43 |
|    | c. „ „ 225 — 245                                  |         | 94,02 |
| 11 | Zawartość wilgoci w produktach wirowanych         | %       | 1,9   |
| 12 | Zawartość naftalenu w oleju odciekowym            | %       |       |
|    | a. z frakcji 205 — 218                            |         | 12,92 |
|    | b. „ „ 218 — 225                                  |         | 13,00 |
|    | c. „ „ 225 — 245                                  |         | 12,80 |
| 13 | Zawartość naftalenu w pozostałości                | %       | 8,10  |

Naftalen takiej jakości, drobnokrystaliczny, o stałym zabarwieniu brudno białym, może już znaleźć zastosowanie w niektórych przypadkach jako surowiec do półproduktów, względnie może być dalej wzbogacony bez zastosowania zarówno procesu rafinacji jak i rektyfikacji. Wzbogacanie to można przeprowadzić na drodze sublimacji. Przeprowadzone laboratoryjne próby orientacyjne sublimacji wykazały, że można w ten sposób otrzymać produkt o zawartości czystego naftalenu 98,5%. Głównym zanieczyszczeniem takiego naftalenu będzie tionafteń.

Do uzupełnienia tablicy 3 podaje się dla prób 1 i 2 bilanse materiałowe.

Układ współprądowy z dwustopniowym chłodzeniem par z zastosowaniem osobnych frakcji wydzielonego naftalenu

W czasie prowadzenia procesu zaobserwowano, że w zakresie temperatur 205—218°C przechodzi około 20% destylatu, podobnie jak w zakresie 225—245°C. Natomiast największa ilość destylatu (ok. 60%) przy bardzo powolnym wzroście temperatury przechodzi w zakresie 218—225°C. W tej frakcji przeto winna być skupiona główna ilość czystego naftalenu. Wykorzystując powyższe odbierano oddzielnie naftalen wydzielony z frakcji do 218°C, 218—225°C oraz 225—245°C. Proces prowadzono w układzie współprądowym z dwustopniowym chłodzeniem w urządzeniu pokazanym na rysunku 3. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 4.

Z analizy przytoczonych danych wynika, że zastosowanie osobnego odbierania wydzielonego naftalenu z poszczególnych

frakcji pozwala uzyskać naftalen o cokolwiek większym stopniu czystości niż w przypadku odbierania całego wydzielonego produktu.

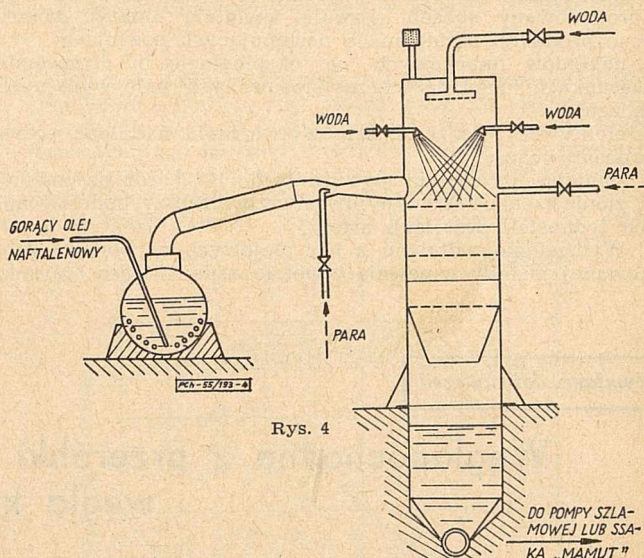
#### Projekt urządzenia technicznego

Zakładamy, że zakład koksochemiczny na instalacji ciągłej przerabia 100 ton smoły bezwodnej na dobę. Przeciętna wydajność odbieranego oleju naftalenowego wynosi 10%/o. Temperatura oleju na półce, z której go odbieramy, wynosi dla tej instalacji 178—182°C.

Dla uzyskania układu ciągłego proponuje się na podstawie uzyskanych wyników odbierany olej wprowadzać wprost do retorty o pojemności odpowiadającej około dwugodzinnej produkcji oleju naftalenowego. Ponieważ w ciągu dwóch godzin będziemy odbierać 0,835 ton oleju [(10 : 24) · 2] naftalenowego, pojemność przeto takiej retorty będzie wynosić około 1 m<sup>3</sup>. Retortę taką ogrzewaną w zależności od możliwości zakładu parą wysokoprężną podłącza się do kolumny kondensującej. Ilość ciepła koniecznego do przeprowadzenia destylacji będzie stosunkowo nieduża z uwagi na wysoką temperaturę oleju opuszczającego kolumnę. Będzie ona wynosić, bez uwzględnienia strat ciepła do otoczenia, dla 418 kg/godz oleju naftalenowego około 46 800 kcal/godz.

$$[418 \cdot 0,55(250 - 178) + 72.418 = 46\,800 \text{ kcal/godz}].$$

Schemat urządzenia technicznego przedstawia załączony rysunek 4.



Rys. 4

Dla tego urządzenia proponuje się szybkość destylacji równą szybkości odbioru oleju naftalenowego z kolumny. W proponowanej przebie metodzie szybkość chłodzenia odbieranego oleju z jednoczesnym wydzielaniem wysokoprocentowego naftalenu (94—95%) będzie wynosić 24 godziny. Obciążenie wirówki przy założeniu wydajności około 60% naftalenu wirowanego będzie wynosić około 250 kg/godz (1000·60) : (100·24), a więc i ten odcinek produkcji nie będzie uciążliwy dla zakładu.

Zużycie pary wodnej niskoprężnej dla chłodzenia par oleju nie powinno przekraczać 450 kg/godz, przy tym zużycie wody chłodzącej winno wynosić około 7—8 m<sup>3</sup>/godz.

Dla porównania podaje się, że dla ochłodzenia tej ilości oleju naftalenowego w dotychczas stosowanych metodach potrzeba było w porze zimowej 240 godzin, przy tym instalacja (100 t/24 godz) taka dla zabezpieczenia normalnego przebiegu produkcji musiała posiadać 14 krystalizatorów o użytecznej pojemności 7,2 m<sup>3</sup> każdy. Otrzymany w wyniku tego typu krystalizacji naftalen surowy zawierał zaledwie 79% czystego produktu (temp. krz. 69,50°C).

Uzyskiwany w powyższej metodzie olej naftalenowy odciekowy (łatwo oddzielający się od wody) niczym w zasadzie nie różni się od oleju tego typu otrzymywanego w metodzie krystalizacyjnej. Z tego powodu nie będzie on stwarzał dodatkowych trudności produkcyjnych poza tym, że będzie on częściowo zawadniony (do 2—3%).

Natomiast należy liczyć się tu z trudnościami operowania dużymi ilościami wody chłodzącej, która w pewnym stopniu rozpuszcza będzie głównie składniki kwaśne zawarte w oleju odciekowym. Aby wyeliminować tę trudność należy ująć



wodę chłodzącą w obieg zamknięty z zastosowaniem urządzeń chłodniczych (wieża chłodnicza). Z wody tej byłoby wskazane okresowe wymywanie rozpuszczonych w niej składników kwaśnych ługiem lub rozpuszczalnikami.

Metoda powyższa może znaleźć również zastosowanie do usuwania pewnej części naftalenu z oleju płuczkowego podawanego regeneracji, a nawet z oleju naftalenowego odciekowego. W tym celu oleje te należy poddawać destylacji i frakcję wrzącą do 245°C chłodzić w podany powyżej sposób. Pozwoli to na zwiększenie w pewnym stopniu całkowitego uzysku naftalenu wydzielanego ze smoły.

#### Wnioski

Z przeprowadzonych doświadczeń nad bezprzeponowym chłodzeniem par oleju naftalenowego można wyciągnąć następujące wnioski.

1. Najodpowiedniejszą metodą racjonalnego chłodzenia par oleju naftalenowego okazała się metoda współprądowego dwustopniowego chłodzenia par oleju naftalenowego, która polega na zastosowaniu obok strumienia wody strumienia pary wodnej o temperaturze około 100°C. Pozwala to na otrzymanie z oleju naftalenowego w jednej operacji naftalenu około 95-procentowego.

2. Proponowana metoda wydzielania naftalenu pozwala prowadzić proces w sposób ciągły, skracając czas krystalizacji oleju naftalenowego przynajmniej dziesięciokrotnie.

3. Rozwiązanie zagadnienia przeróbki oleju naftalenowego w proponowany sposób pozwala wydatnie obniżyć koszty własne produkcji naftalenu na następujących pozycjach:

- a. nakładów finansowych na eksploatację i utrzymanie w warunkach ruchu dotychczas stosowanych mało wydajnych urządzeń,
- b. efektywnej obniżki kosztu wytwarzania naftalenu wysokoprocentowego,
- c. zmniejszenia obsługi tego działu do 1—2 osób na zmianę,
- d. zmniejszenia nakładów inwestycyjnych przy budowie nowych jednostek destylacji smoły.

4. Wydzielanie naftalenu z par olejowych za pomocą proponowanej metody zapewnia zupełnie zadowalające warunki

pracy pod względem bhp, co winno przyczynić się do osiągnięcia większej wydajności pracy.

5. Operowanie małymi ilościami produktów (około 400 kg/godz łącznie naftalen i olej odciekowy) pozwoli na osiągnięcie możliwie najlepszych warunków zabezpieczenia działu pod względem przeciwpożarowym.

Otrzymano 26.II.55

#### Краткое изложение

Описан метод двуступенчатого охлаждения паров нафталенового масла, применяя струю воды и струю водяного пара в одном направлении при температуре ок. 100°C. Процесс можно вести непрерывным образом, получая в одной операции около 95-процентный нафталин. Сокращение времени кристаллизации нафталенового масла по крайней мере десятикратное. Применение этого метода понижает также значительным образом себестоимость продукции нафталена.

#### Summary

A method of confluent two-stage cooling of vapours of naphthalene oil consisting in using a stream of water in addition to a stream of water vapour of the temperature about 100°C has been described. The process can be carried out continually, and naphthalene of the purity of about 95% can be obtained in one operation. The method permits at least tenfold shortening of the time of crystallisation of naphthalene oil, and a considerable decrease of cost of naphthalene produced.

#### Literatura

1. S. Kaftanow, *Obszczaja Chemiczeskaja tiechnologia topliwa*, Moskwa 1947
2. J. Szuba, *Obsługa urządzeń do produkcji naftalenu i antracenu*, Warszawa 1953
3. S. I. Kukuszkin, K. A. Bielow, *Koks i Chimia*, (1936), nr 11, 43
4. I. I. Gapon, A. D. Mikitin, *Laboratoryj kontrol koksochimičeskowo proizvodstva*, Moskwa 1951

#### Wymiana doświadczeń

## Węglpochodne z przeróbki ciekłych produktów koksowania węgla kamiennego

B. Kalinowski i T. Niewiadomski

668.731.3

Węgiel wsadowy poddany procesowi koksowania ulega różnego rodzaju przemianom termicznym. Pierwotne produkty wylewania w zetknięciu z rozżarzonym koksem, ścianami komory w przestrzeni podsklepiowej ulegają poprzez liczne stadia pośrednie dalszym zmianom, tworząc połączenia wzbogacone w węgiel w formie stosunkowo jednolitych smół i benzoli surowych, wzgl. produkty najprostsze jak metan, wodór, tlenek i dwutlenek węgla i wodę rozkładową.

Uzyski ciekłych produktów koksowania zależą nie tylko od fizykochemicznych własności węgla wsadowych, lecz również w znacznym stopniu od warunków technologicznych prowadzenia procesu koksowania.

Czynniki oddziaływujące na uzyski smoły i benzolu surowego mają również określony wpływ na ich własności fizykochemiczne.

Zależność między warunkami prowadzenia procesu koksowania (w szczególności reżimem temperaturowym) a własnościami smoły i benzolu surowego daje się dość ściśle określić. Opierając się między innymi na badaniach W. Mantela i H. Hansena<sup>1)</sup> można stwierdzić, że podwyższenie temperatury koksowania, jako suma wszystkich termicznie oddziaływujących czynników, prowadzi do wzrostu ciężaru właściwego smoły. Badania tych smół wykazują, że wraz ze wzrostem ciężaru właściwego wzrasta zawartość paku w smolach, maleje natomiast procentowy udział oleju antracenu. Rys. 1, 2 ilustrują tę zależność.

W tych samych warunkach ostrzejszego reżimu temperaturowego obniża się równocześnie zawartość fenoli w smolach (rys. 3) i wzrasta zawartość naftalenu i antracenu. Rys. 4

uwidacznia zależność zawartości naftalenu od udziału fenoli w smolach.

Zawartość naftalenu w smole zależy poza tym od warunków kondensacji smoły; w szczególności przy gwałtownym schładzaniu rozpuszcza ona mniejsze ilości naftalenu, natomiast znaczne ilości naftalenu pozostają w gazie.

Przemiany termiczne, występujące w drugim stadium procesu koksowania (wyższe temperatury) prowadzą również w benzolu surowym do odbudowy homologów benzenu przez odszczepianie łańcuchów bocznych (rys. 5). Na rys. 6 przedstawiono zmniejszanie się zawartości toluenu w benzolu surowym w zależności od zawartości fenoli w smole.

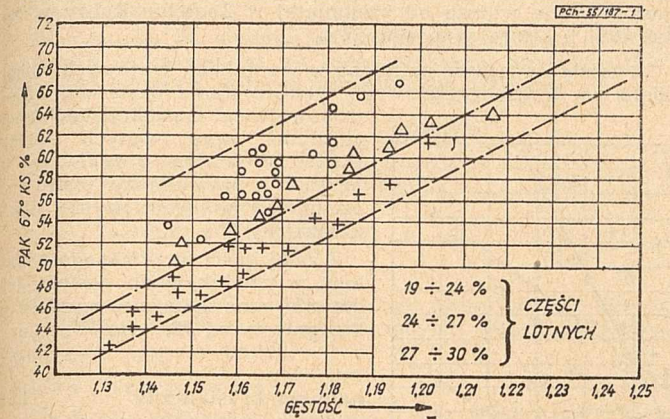
Innym wskaźnikiem ostrzejszych warunków temperaturowych procesu koksowania jest zawartość w smole substancji nierozpuszczalnych w benzenie (tzw. wolnego węgla). Rys. 7 ilustruje zawartość substancji nierozpuszczalnych w benzenie w smolach w zależności od gęstości smół.

Przekroczenie zawartości 10% „wolnego węgla” w smole wskazuje na daleko posunięte procesy jej termicznego rozkładu. Zawartość części nierozpuszczalnych w benzenie osiąga niekiedy wartość 20% w smole z pieców o nieuregulowanym reżimie temperaturowo-hydraulicznym. Smoły o wyższej zawartości „wolnego węgla” tworzą z wodą uporczywe emulsje wymagające kłopotliwych zabiegów dla ich rozdzielenia.

Przechodząc do naświetlenia sytuacji krajowej na odcinku smół surowych i benzoli surowych, należy na wstępie stwierdzić, że na przestrzeni ostatnich kilku lat przemysł koksochemiczny przestawił produkcję koksochemii na jakościowo wyższe gatunki koksu, co spowodowało iż skład smół i benzoli



w okresie tym ulegał pewnym wahaniom. Obecnie dokonano zasadniczych zmian po linii uregulowania reżimów technologicznych, a przede wszystkim temperaturowo-hydraulicznego, co doprowadziło do stabilizacji składu smół i benzolu.



Rys. 1. Zawartość paku w smołach z węgla kamiennego w zestawieniu z gęstością

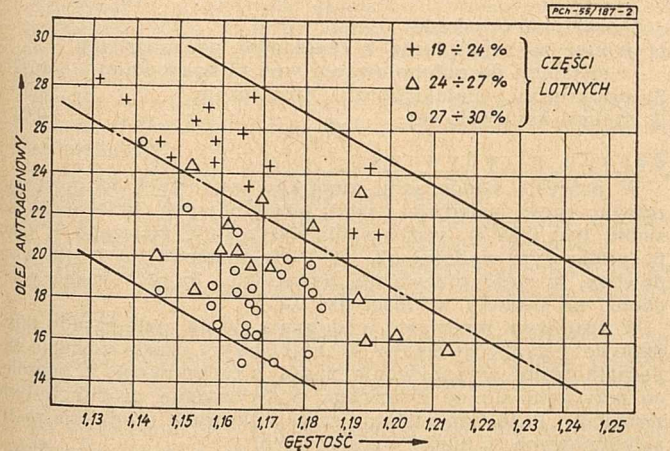
Średnie wyniki analiz smół i benzoli surowych ze wszystkich koksowni krajowych za rok 1953 i 1954 w ważniejszych oznaczeniach przedstawiały się następująco:

|                           |         |         |
|---------------------------|---------|---------|
| Smoła surowa              | 1953 r. | 1954 r. |
| Ciężar właściwy           | 1,203   | 1,198   |
| Skład, %                  |         |         |
| Woda                      | 4,4     | 4,1     |
| Olej lekki                | 0,1     | 0,0     |
| Składniki kwaśne do 210°C |         | 1,1     |
| Składniki kwaśne do 270°C | 1,6     | 1,8     |
| Naftalen                  | 6,9     | 7,3     |
| Antracen                  | 2,5     | 2,5     |
| Pak p. m. 70°C            | 62,6    | 62,7    |
| Wolny węgiel              | 10,5    | 8,9     |
| Popiół                    | 0,17    | 0,14    |

|                   |         |         |
|-------------------|---------|---------|
| Benzol surowy     | 1953 r. | 1954 r. |
| Destylat do 180°C | 95,3    | 95,1    |
| Benzen            | 69,1    | 67,9    |
| Toluen            | 12,5    | 12,6    |
| Ksylen            | 2,4     | 2,3     |
| Przedgon          | 0,3     | 0,32    |

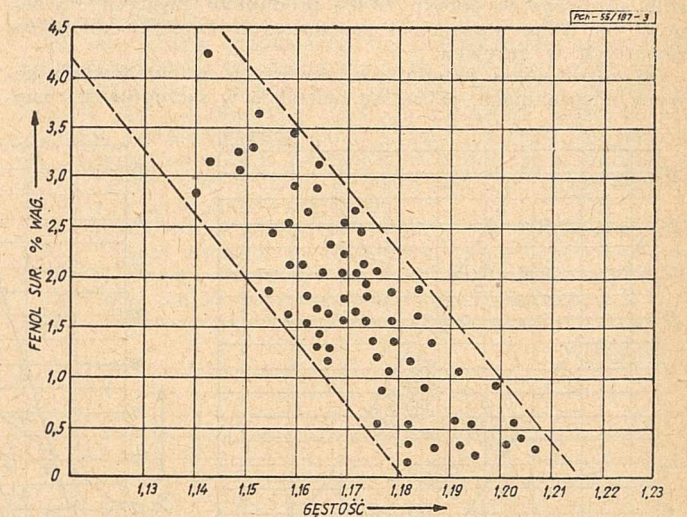
Mimo stabilizacji średnich wyników analitycznych istnieją jeszcze niekiedy pewne odchylenia w składzie smół benzoli surowych z poszczególnych koksowni. Dlatego też dobiera się



Rys. 2. Zawartość oleju antracenenowego (300° — pak) w smołach w zestawieniu z gęstością smół

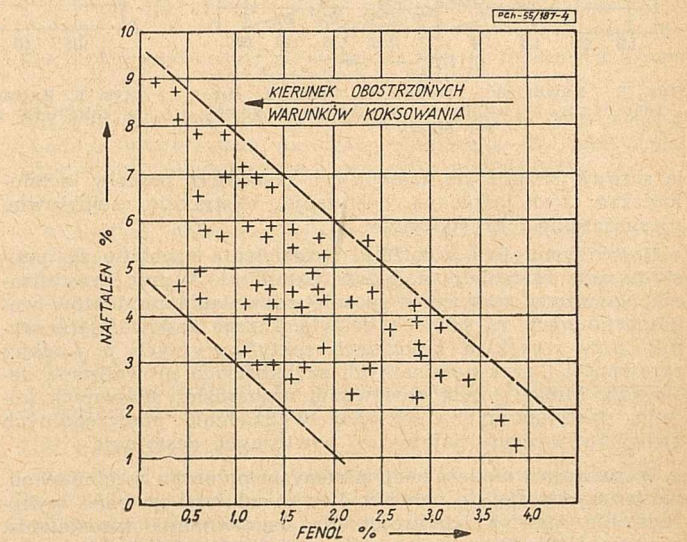
dla poszczególnych zakładów przetwórczych surowce, aby uzyskać uśredniony skład najbardziej przydatny do przerobu w poszczególnych zakładach. Wśród produktów końcowych przerobu smół i benzolu surowego rozróżnia się w zasadzie tzw. produkty czyste, które są mniej lub więcej wysokoprocetowymi związkami organicznymi, oraz produkty ma-

sowe, do których należą rozpuszczalniki, różnego rodzaju oleje smołowe, smoły preparowane (składające się z paku rozpuszczonego w olejach smołowych) oraz pak. Linia podziału pomiędzy tymi dwiema zasadniczymi grupami przesuwają się



Rys. 3. Zawartość fenolu surowego w smołach w zestawieniu z gęstością

w zależności od potrzeb rynku zbytu i wywiera znaczny wpływ na technologię przerobu. Jest rzeczą jasną, że kierunek przerobu surowców na cenne czyste związki jest z punktu widzenia ekonomicznego bardziej rentowny. Jednak i w tym przypadku natrafia się na pewną granicę, po przekroczeniu której wyodrębnianie związków zawartych w smole czy też w benzolu w ilościach małych, przestaje być opłacalne. W takich



Rys. 4. Zawartość naftalenu w smołach w zestawieniu z zawartością fenolu

sytuacjach może zaistnieć przypadek, że związek otrzymany na drodze syntezy jest znacznie tańszy od uzyskanego z przerobu produktów węglowodnorodnych.

Stosunek produktów czystych i masowych otrzymanych z przerobu wszystkich smół i benzoli surowych w roku 1954 przedstawiał się następująco:

|                                               |           |
|-----------------------------------------------|-----------|
| Z przerobu smół surowej otrzymano:            | %         |
| 1. Produktów czystych                         | ok. 6,20  |
| 2. Olejów smołowych i produktów preparowanych | ok. 65,70 |
| 3. Paku                                       | ok. 28,10 |
|                                               | 100,00    |

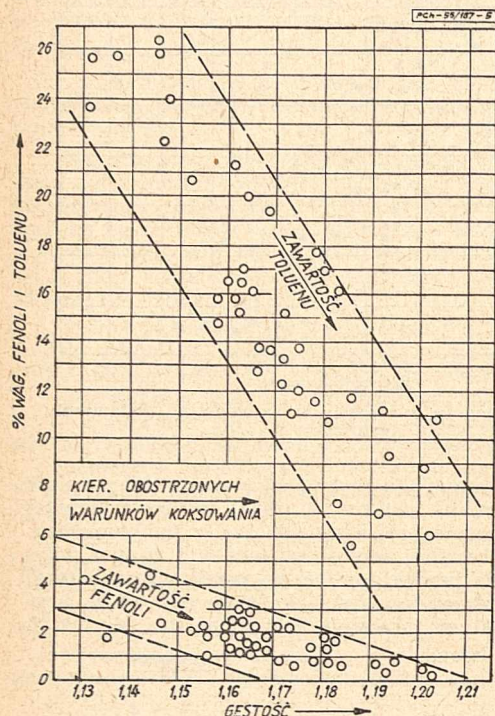
  

|                                             |           |
|---------------------------------------------|-----------|
| Z przerobu benzolu surowego otrzymano:      | %         |
| 1. Produktów czystych                       | ok. 77,40 |
| 2. Rozpuszczalników i materiałów napędowych | ok. 22,60 |
|                                             | 100,00    |

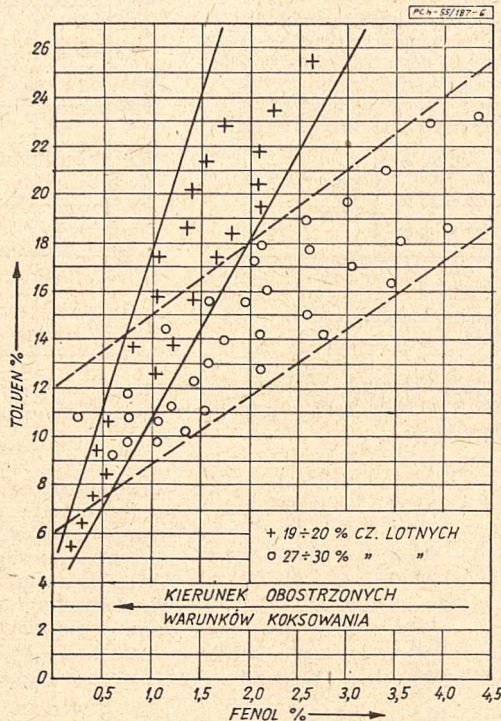


Jak wynika z powyższego zestawienia, uzyskano z przerobu smoły surowej 6,2% czystych związków, co określa wydajność na poziomie ok. 52%, przyjmując, że zawartość czystych związków w smole surowej wynosi ok. 12%. Natomiast z benzolu surowego wydobyto 77,4% produktów czystych, co stanowi ok. 92% wydajności zasadniczych czystych związków zawartych w surowcu.

Do rozdzielania składników zawartych w wieloskładnikowych mieszaninach, jakimi są benzol, a w szczególności smo-



Rys. 5. Zawartość toluenu w benzolu sur. i fenolu sur. w zależności od gęstości smoły



Rys. 6. Zawartość toluenu w benzolu sur. w zależności od zawartości fenolu w smole

ła surowa, stosuje się następujące zasadnicze procesy technologiczne: frakcjonowaną destylację, ekstrakcję, selektywne rozpuszczanie i krystalizację.

Najkorzystniejsze wskaźniki rozdzielania uzyskuje się przy stosowaniu ekstrakcji, najniższe natomiast — przy krystalizacji. Najszerzej stosowany sposób rozdzielania produktów węglowodnorodnych za pomocą destylacji daje zadowalające wyniki przy wysokich kolumnach rektyfikacyjnych o wielkiej sprawności i przy nominalnych szybkościach prowadzenia destylacji. Mimo jednak stosowania najbardziej sprawnych kolumn destylacyjnych, dokładne wydzielenie poszczególnych związków wymaga najczęściej powtórnych destylacji.

W rozwoju i modernizacji przemysłu przerobu węglowodnorodnych zarysowują się obecnie dwa zasadnicze systemy: wykorzystanie zjawisk azeotropii dla usprawnienia rozdzielania, a szczególnie dla pełniejszego wydobycia niektórych związków, oraz ekstrakcyjne usuwanie składników azeotropowych na tworzenie się przeważnej ilości mieszanin azeotropowych jak np. fenoli i zasad pirydynowych, a następnie poddawanie destylacji uproszczonych układów.

Oba systemy są obecnie wdrażane w skali przemysłowej. Przyszłość wykaże, która z wymienionych metod będzie korzystniejsza; przy czym zadecyduje o tym cały szereg czynników techniczno-ekonomicznych.

Ponadto przemysł przetwórczy węglowodnorodnych wprowadza w jak największej skali metody ciągłej pracy zarówno przy destylacji jak i przy rafinacji, ekstrakcji i krystalizacji. Mechanizacja procesów i eliminacja prac ciężkich i szkodliwych dla zdrowia jest dalszą wytyczną unowocześnienia produkcji. Dąży się również do zmniejszenia strat przerobczych, a w szczególności strat rafinacyjnych oraz pełnego uzysku czystych związków z benzolu i smoły surowej, które są jednym z nielicznych źródeł organicznych związków aromatycznych.

Uzysk ważniejszych produktów węglowodnorodnych w oparciu o wyniki roku 1954 przedstawiał się następująco:

## Naftaleny

Srednia zawartość naftalenu surowego w smolach w przeliczeniu na naftalen prasowany wynosi 6,9%. Z przerobu otrzymano 5,2%, co stanowi wydajność 75,3%. Uzyskana wydajność jest znacznie wyższa od osiągniętej w Zagłębiu Ruhry w roku 1951<sup>2)</sup>, która wynosiła 57%.

Wysoką wydajność naftalenu w warunkach krajowych osiągnięto na drodze częściowego wykorzystania destylacji azeotropowej wg instrukcji technologicznych opracowanych przez IChO. W jednym z zakładów w oparciu o wymienione instrukcje osiągnięto wskaźnik uzysku przekraczający 6%.

Z zalej ilości otrzymanego naftalenu wyprodukowano następujące gatunki uszeregowane wg punktu krzepnięcia od 79,6° do 75°:

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| naftalen krystaliczny          | 1,31 |
| naftalen krystaliczny w kulach | 0,03 |
| naftalen sublimowany           | 0,42 |
| naftalen prasowany eksportowy  | 1,03 |
| naftalen wirowany              | 2,42 |
| razem                          | 5,21 |

## Fenole

W smole znajduje się około 1% składników kwaśnych, destylujących do 210°C. Występują one przeważnie w oleju korbolowym i częściowo również w oleju odciekowym po wykrystalizowaniu naftalenu, a to na skutek rozrzu tu fenoli podczas destylacji. Dlatego też dla pełnego wydobycia fenoli należy je wyodrębnić zarówno z oleju karbolowego jak i z oleju odciekowego. W przybliżeniu we zawartość składników kwaśnych

frakcji 210°C procentowa kształtuje się następująco:

|                            |      |
|----------------------------|------|
|                            | %    |
| fenolu                     | 0,30 |
| krezoli                    | 0,42 |
| ksylenoli                  | 0,20 |
| pozostałości powyżej 202°C | 0,06 |
| straty                     | 0,02 |
|                            | 1,00 |

Z przerobu uzyskano:

1. fenolu ze smoły oraz z fenolanów pochodzących z instalacji do odfenolowania wód (3 koksownie) 0,33%
2. ortokrezolu, metakrezolu i trójkrezolu 0,37
3. frakcji ksylenolowej 0,02

## Zasady pirydynowe

W procesie kondensacji związków zawartych w gazie surowym część zaledwie zasad pirydynowych przechodzi do smoły (ok. 0,05%), reszta natomiast zostaje związana w ługu posytnikowym w ilości ok. 0,06% w stosunku do węgla w sadowego, a część przeważnie najbardziej lotnych zasad przechodzi do benzolu w ilości ok. 0,2%.

W krajowym przemyśle wydobywa się na razie zasady pirydynowe jedynie ze smoły. W najbliższym czasie zostanie zapoczątkowane wydobywanie zasad pirydynowych z benzolu, co przyczyni się do znacznego podwyższenia produkcji tych związków. Poza tym zostanie zapoczątkowana produkcja zasad pirydynowych z ługów sytnikowych.

Z przerobu uzyskano 0,036% zasad pirydynowych, z której to ilości otrzymano:

|                      |            |
|----------------------|------------|
| pirydyny czyste      | ok. 15,00% |
| frakcji pikolinowej  | 16,50      |
| frakcji lutydynowej  | 7,50       |
| zasad niskowrzących  | 27,00      |
| zasad wysokowrzących | 28,50      |
| straty               | 5,50       |
|                      | 100,00%    |



Osiągnięte uzyski zasad pirydynowych odpowiadają wydajności około 72% w stosunku do smoły. Ten sam współczynnik wydobywania został osiągnięty również przez K. F. Langa<sup>2)</sup> przy wzorcowym przerobie smoły.

#### Antraceny

W stosunku do średniej analitycznej zawartości antracenu w smole koksowniczej — 2,5%, wydobyto zaledwie 0,48% (w przeliczeniu na antracen surowy) czyli niespełna 1/5.

Z ilości tej uzyskano:

|                              | %     |
|------------------------------|-------|
| antracenu 90-procentowego    | 0,054 |
| antracenu 60—70-procentowego | 0,084 |
| antracenu syckiego           | 0,073 |
| antracenu surowego           | 0,269 |
|                              | 0,480 |

Reszta antracenu pozostała w oleju antraceniowym dla produkcji sadzy aktywnej oraz w innych olejach smołowych i smołach preparowanych.

#### Kwas benzoesowy

Na drodze zmydlania benzonitrylu otrzymano 0,004% kwasu benzoowego w stosunku do smoły.

#### Benzen

Uzysk benzenu stanowił 12,9% w odniesieniu do benzolu surowego. Przy uwzględnieniu benzolu eksportowego o jakości dorównywującej czystemu benzenowi uzysk tego produktu faktycznie osiągnął poziom 42,7%, co odpowiada wydajności 62% w stosunku do teoretycznej zawartości benzenu w surowcu wyjściowym.

#### Toluen

Przemysłowe wydobyte tego produktu przekroczyło 78% wydajności w stosunku do średniej zawartości analitycznej w surowcu.

#### Ksylen

Produkcja ksylenu osiągnęła zaledwie 0,25% w stosunku do benzolu surowego. Niski uzysk znajduje wytłumaczenie w ograniczonym zapotrzebowaniu na ten produkt w przeciwieństwie do większych potrzeb rynkowych na rozpuszczalnik w formie ksylolu oczyszczonego. W przeliczeniu na ksylen wydobyto we wszystkich produktach ksylolowych łącznie ok. 213% co stanowi ok. 93% wydajności, teoretycznej.

#### Żywica kumaronowa

Łączna ilość żywicy kumaronowych różnych gatunków (jasnych, ciemnych, nisko i wysokotopliwych) wynosi 0,62% w odniesieniu do benzolu surowcowego, co stanowi ok. 60% wydajności. W najbliższym czasie po uruchomieniu nowej instalacji produkcja żywicy ulegnie znacznemu zwiększeniu.

#### Różne

Asortyment pozostałych produktów obejmował: różne rozpuszczalniki, oleje smołowe, smoły dachowe, hutnicze i drogowe, pak normalny oraz pak utwardzony do produkcji koksu pakowego.

Ponadto wyodrębniono pewne ilości acenaftenu, surowego karbazolu i fenantrenu oraz frakcje chinolinową i beta-metylnaftalenową.

Przed przemysłem koksochemicznym na odcinku przerobu węglowodnych stoją następujące zadania:

1. Dalsza rozbudowa i intensyfikacja istniejących urządzeń do przerobu wzrastającej ilości smoły i benzolu.
2. Usprawnienie procesów technologicznych dla pełnego wydobywania dotychczas otrzymywanych związków węglowodnych.
3. Zapoczątkowanie wyodrębniania dalszych czystych produktów zawartych w podstawowych surowcach węglowodnych w powiązaniu z zapotrzebowaniem rynku krajowego i eksportu.

Do wykonania tych zadań przemysł przerobu węglowodnych przewidział w swych planach rozbudowę i modernizację odpowiednich urządzeń produkcyjnych. Równolegle prowadzone są prace zmierzające do podwyższenia kwalifikacji obsługi i usprawnienia procesów. Dla pełnej realizacji programu placówki naukowe i instytuty winny włączyć się do rozwiązywania węzłowych zagadnień szczególnie na odcinku opracowania technologii i metod wyodrębniania nowych czystych produktów.

Instytuty i placówki naukowe muszą ustalić zasoby czystych produktów możliwych do wydobywania na drodze wyko-

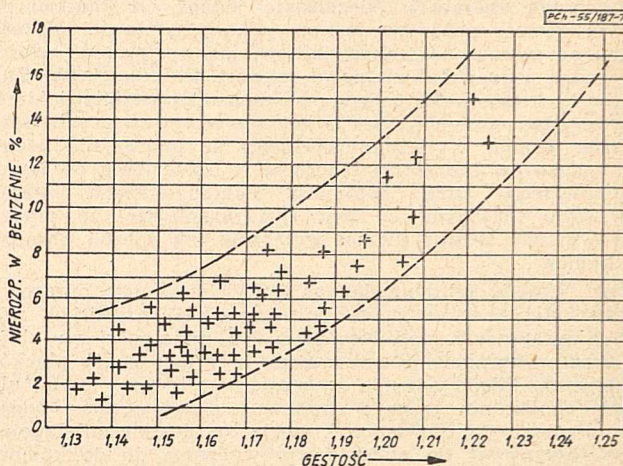
pania szczegółowej analizy w większej partii surowców węglowodnych. Ponadto uzasadnione byłoby uruchomienie przez wymienione placówki ćwierćtechniki dla wyprodukowania dostatecznych ilości nowych związków, co umożliwi instytutom branżowym opracowanie metod przerobu i dalszego zastosowania.

W ten sposób przyspieszy się powiększenie asortymentu i ilości związków wyodrębnianych na skalę przemysłową.

Należy zwrócić uwagę, że mimo otrzymywania procentowo małych ilości niektórych czystych związków ilość benzolu i smoły, będących do dyspozycji, jest tak duża, że pozwala na otrzymywanie tych związków w ilości rzędu paruset do wielu tysięcy ton rocznie, a zatem jest to bardzo poważna pozycja w gospodarce krajowej.

Pamiętać również należy, że produkty węglowodne, szczególnie czyste związki, to szczytowe osiągnięcia chemicznej przeróbki węgla, będącego naszym bogactwem naturalnym.

Opierając się na ostatnich publikacjach, dotyczących przemysłu przetwórczego w Związku Radzieckim<sup>3)</sup>, Zagłębia



Rys. 7. Zawartość części nierozpuszczalnych w benzenie w smołach w porównaniu z gęstością

Ruhr<sup>4)</sup> oraz Anglii<sup>5)</sup> zestawiono poniżej związki węglowodne, otrzymywane na skalę techniczną. Związki zostały ugrupowane alfabetycznie i wg grup chemicznych.

#### Węglowodany

Acenaften, antracen, benzen, chryzen, dwufenyl, 1-6-dwumetylnaftalen, 2-3 dwumetylnaftalen, 2-6 dwumetylnaftalen, fenanten, fluoranten, fluoren, inden, ksylen, kwas benzoesowy, alfa-metylnaftalen, beta-metylnaftalen, naftalen, piren, pseudokumen, toluen, tetracen.

#### Związki tlenowe

3-4 dwumetylofenol, 3-5 dwumetylofenol, fenol, metakrezol, ortokrezol, kumaron, tlenek dwufenylu.

#### Związki azotowe

Akrydyna, chinolina, chinaldyna, izo-chinolina, lepidyna, 2-4 lutydyna, 2-4-6 kolidyna, karbazol, alfa-pikolina, beta-pikolina, gama-pikolina, pirydyna.

Ponadto wiele produktów w formie preparatów.

Wydobywanie tych związków jest uzależnione od potrzeb rynkowych i opłacalności, która zależy z kolei od zawartości analitycznej danego związku w surowcu i jego możliwości wydobywania. Większość tych związków wydobywa się metodami stosowanymi w przemyśle przetwórczym, niektóre z nich jednak wyodrębnia się lub oczyszcza przez odpowiednie przemiany chemiczne. Otrzymywanie tych produktów należy raczej do przemysłu półproduktów organicznych przemysłu chemicznego, który w tym celu powinien przerabiać koncentraty wytworzone przez przemysł koksochemiczny.

Dalsze wyodrębnianie cennych produktów ze smoły i benzolu przyczyni się do zabezpieczenia podstawowych surowców dla przemysłu chemicznego oraz obniży wydatnie koszty własne chemicznej przeróbki węgla.

Otrzymano 2.IV.55

#### Literatura

1. W. Mantel, H. Hansen, *Brennstoff-Chem.*, **34**, 138 (1953)
2. K. F. Lang, *Angew. Chem.*, **63**, 345 (1951)
3. Schmidt-Doberski, *Koks i Chimiya*, **11**, 69 (1936)
4. W. Metzendorf, *Bituminen-Teere*, **9**, 280 (1954)
5. A. R. Myhill, *Coke a. Gas*, **30**, 290 (1953)



# Określanie mechanicznych własności ubijanego wsadu koksowniczego

662.741

A. Grossman i B. Kalinowski

Jednym z podstawowych czynników mających wpływ na jakość koksu jest gęstość wsadu węglowego poddawanego koksovaniu. Jak wiadomo, wzrost gęstości wsadu nie tylko zwiększa ilościowo przerób lecz niemal zawsze poprawia własności mechaniczne koksu. Jedynie w przypadku koksovania samych węgli o dużym ciśnieniu rozprężania zwiększanie gęstości wsadu nie jest wskazane — przypadki takie nie zachodzą jednak w naszej praktyce.

Kontrolę gęstości wsadu w warunkach ruchowych, które były dawniej zabiegiem uciążliwym i rzadko stosowanym, wykonuje się obecnie szybko i łatwo dzięki opracowaniu odpowiedniego aparatu<sup>1)</sup>. Niezależnie jednak od kontroli ruchowej wysoce pożądaną jest znajomość zależności gęstości wsadu od szeregu takich czynników, jak np. gęstość właściwa węgla, jego skład ziarnowy, zawartość wilgoci itp. Znajomość tych zależności pozwala bowiem odpowiednio dobrać poszczególne parametry, aby świadomie wpływać na własności fizyczne wsadu. Wyliczone zależności są przeważnie poznane i opisane w literaturze fachowej w odniesieniu do wsadu zasypywanego. Brak natomiast dokładniejszych danych o wsadzie ubijanym, co jest tym ważniejsze, że polskie koksownictwo stosuje niemal wyłącznie ten sposób obsadzenia komór.

Aby ułatwić zebranie danych doświadczalnych, opracowano sposoby laboratoryjnego porównywania rozmaitych mieszanek wsadowych pod względem ich podatności na ubijanie oraz oceny spistości otrzymanych w ten sposób placków węglowych. Miano bowiem na względzie, że przy ruchu ubijanym chodzi nie tylko o uzyskanie dużej gęstości wsadu lecz również o to, aby ładunek węgla był dostatecznie spisty i nie rozsypanywał się podczas wprowadzenia go do komory.

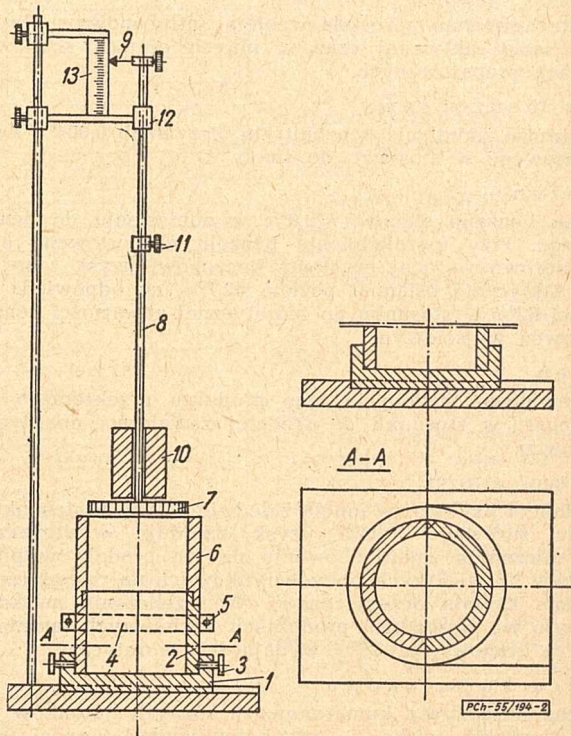
Aparat do laboratoryjnego oznaczania ubijalności wsadu składa się z następujących zasadniczych części (rys. 1): cylindrycznego zbiornika *a*, tłoka złożonego z metalowego krążka *b* o średnicy nieco mniejszej od wewnętrznej średnicy zbiornika *a* oraz pręta *c*, do końca którego przyspawany jest ów krążek; ciężarka *d* przewierconego wzdłuż osi, nałożonego na pręt *c*, który daje się po nim swobodnie przesuwac.

Próbkę badanego węgla wsypuje się do zbiornika tak, aby go całkowicie wypełnić. O powierzchnię próbki opiera się swobodnie tłok *a* ciężarek podnosi na ustaloną wysokość, po czym puszcza go. Opadający ciężarek uderza o krążek tłoka powodując ubijanie próbki, a tym samym obniżanie się tłoka w głąb zbiornika. Znając ciężar próbki i jej każdorazową objętość wyznaczoną położeniem tłoka można obliczyć gęstość badanego wsadu i wykresić zależność przyrostu gęstości od ilości uderzeń ciężarka w znormalizowanych warunkach doświadczalnych. Pod słowem „gęstość próbki” rozumie się jej gęstość (czyli stosunek masy do objętości) w przeliczeniu na węgiel w stanie suchym.

W wyniku wstępnych prób ustalono następujące wymiary i szczegóły budowy aparatu (rys. 2). Zbiornik ma pojemność 500 ml, średnica wewnętrzna 400 mm, wysokość 63,5 mm. Przy większej wysokości, odpowiadającej np. pojemności 1000 ml, stopień ubicia nie jest jednakowy na rozmaitych poziomach próbki. Dla ułatwienia wyjmowania ubitego placaka węglowego zbiornik jest rozkładany. Składa się on z dna będącego zarazem podstawą 1 oraz właściwego cylindra 2, który stanowią dwie połówki rury stalowej rozciętej wzdłuż. Dno przymocowane jest do cylindra za pomocą śrub dociskowych 3, zaś obie połówki rury utrzymuje we właściwym wzajemnym położeniu nasuwana na nie obręcz 4 dociskana za pomocą śrub 5. Na górną część zbiornika nakłada się osłonę 6 (przedłużenie) ułatwiającą napełnianie zbiornika o ściśle takiej samej średnicy wewnętrznej i mniej więcej takiej samej wysokości.

Tłok, jak wyżej wspomniano, składa się z krążka 7 z blachy 6 mm przyspawanego do pręta 8 długości 700 mm. W gór-

nej części pręta umocowana jest wskazówka 9. Musi ona być odejmowana, aby umożliwić zakładanie i zdejmowanie ciężarka 10, który waży 1800 g. Ponadto na pręcie dokręca się w odpowiednim miejscu tulejkę 11 ograniczającą podnoszenie ciężarka do umownej wysokości. W naszych doświadczeniach stosowano wysokość 250 mm. Całość umieszcza się na odpowiednim statywie. Podstawa statywu zaopatrzona jest w wycięcie, dzięki któremu zbiornik ustawia się za każdym



2. Aparat do oznaczania spistości

razem ściśle w tym samym miejscu. Pionowe i środkowe położenie tłoka w stosunku do zbiornika zapewnia tulejka prowadnicza 12 stanowiąca część statywu. Również na statywie mieści się nieruchoma skala 13 ustawiona tak, aby położenie wskazówki na podziałce 0 odpowiadało położeniu krążka tłoka na wysokości górnej powierzchni zbiornika. Szczegółem bez większego znaczenia lecz wygodnym w praktyce jest wyskalowanie podziałki nie tylko w milimetrach głębokości zanurzenia tłoka lecz również w procentach przyrostu gęstości próbki (przyjmując za 100 gęstość próbki przed rozpoczęciem ubijania).

Należy w miarę możliwości unikać wstrząsów wywołanych spadkiem ciężarka, gdyż utrudniają one ubijanie. W tym celu statyw powinien być przytwierdzony do ciężkiej podstawy i usztywniony uchwyty. Również zbiornik po napełnieniu go w sposób opisany poniżej i ustawieniu na statywie należy unieruchomić najlepiej za pomocą płyty stalowej (nie uwidocznionej na rysunku) odpowiednio przyciętej, zaopatrzonej w podkładki filcowe lub gumowe i dociskanej nakrętkami do podstawy.

Próbkę węgla wsadowego poddawanej badaniu (o znanej zawartości wilgoci), należy przede wszystkim starannie uśrednić przez dokładne wymieszanie, po czym pobiera się z niej porcję o ciężarze 430 g i wsypuje do zbiornika, na który uprzednio nałożono osłonę. Wsypana procja węgla posiada objętość celowo nieco większą od pojemności właściwego zbiornika. Węgiel ten obciąża się na przeciąg około 1 minuty przez położenie nań tłoka wraz z ciężarkiem. Po odjęciu obciążenia podnosi się delikatnie osłonę i szerokim nożem usuwa nadmiar węgla pozostawiając tylko tę ilość, która cał-



kowie wypełnia zbiornik. Należy wyjaśnić, że wstępne obciążenia tłokiem przed usunięciem nadmiaru węgla przekraczającego objętość 500 ml zastosowano dlatego, że przekonano się iż w tych warunkach powtarzalność wyników jest znacznie lepsza niż przy luźnym nasypywaniu. Następnie zbiornik (już bez osłony) ustawia się na statywie w położeniu roboczym i ponownie obciąża tłokiem. Zasadniczo wskazówka powinna stać wówczas w położeniu 0. Lekkie zagłębienie się tłoka rzędu 1—2 mm jest dopuszczalne, oczywiście należy je jednak uwzględnić przy obliczaniu gęstości początkowej. Po rozpoczęciu ubijania należy notować położenie wskazówki początkowo po każdym uderzeniu, a następnie co kilka uderzeń. W przypadku zastosowania wspomnianej poprzednio podziałki procentowej wystarczy dla otrzymania każdorazowej gęstości próbki obliczyć tylko gęstość początkową (co nie przedstawia trudności, skoro znany jest ciężar próbki, jej zawartość wilgoci i ew. innych dodatków oraz początkowa objętość) a następnie mnożyć ją przez wskaźnik procentowy odpowiadający położeniu wskazówki. Podatność wsadu na ubijanie („ubijalność”) można wyrazić liczbowo ilością uderzeń potrzebną dla doprowadzenia próbki do wymaganej gęstości albo gęstością osiągniętą przy pewnej określonej ilości uderzeń. Można także porównać gęstości maksymalne, czyli uzyskane wówczas, gdy pomimo dalszego ubijania objętość próbki nie zmniejsza się w sposób dostrzegalny.

Porównywanie spoistości placzków węglowych ubitych z rozmaitych mieszanek nasuwało początkowo wiele trudności. Rozsypywanie się wsadu przesuwanego z ubijarki do komory koksowniczej zależy niewątpliwie od szeregu czynników, dlatego trudno jest oczekiwać, by jakikolwiek pomiar laboratoryjny mógł być całkowicie miarodajny dla warunków ruchowych. Chodziło jednak przynajmniej o pewną orientację co do własności mechanicznych ubitego placaka.

Wywieranie nacisku na całą jego powierzchnię np. pod prasą hydrauliczną okazało się niewłaściwym sposobem. Podczas zgniatania placek ulegał odkształceniom z równoczesną zmianą gęstości, poza tym zaś kruszył się i rozpadał powoli, uniemożliwiając pomiar w pewnym wyraźnie określonym momencie.

Zawiodła również próba badania wytrzymałości placaka na wstrząsy, która w warunkach dostępnych dla przeciętnego laboratorium przemysłowego nie dała spodziewanego efektu.

Ostatecznie zastosowano nieco zmodyfikowany aparat Kattwinkla używany dawniej do oznaczania wytrzymałości koksików tygielkowych na zgniecenie. Aparat ten znany z literatury fachowej przedstawiony jest na rys. 3. Zastosowana modyfikacja polega na tym, że między tłoczek a placek podkłada się listwę metalową 5 o przekroju przekątnym i długości równej średnicy placaka. Listwa ta jest przymocowana swą podstawą do tłoczka prasy, zaś wierzchołkiem o kącie 90° opiera się na średnicy badanego placaka 6.

Przekonano się, że na skutek wzrastającego obciążenia listwa „rozcina” placek w sposób zupełnie nagły powodując momentalnie odpadnięcie prasy i samoczynne zamknięcie wylotu zasobnika śrutu stanowiącego materiał obciążający. Całkowite obciążenie krytyczne wywołujące ten skutek składa się ze stałego ciężaru prasy oraz ciężaru śrutu, którego wielkość zależy od oporu stawianego przez badany placek czyli od jego spoistości. Zrozumiałe jest jednak, że na wielkość tego oporu wpływa między innymi przypadkowy układ ziarn wzdłuż tej średnicy, do której przykłada się obciążenie. Dlatego wyniki serii oznaczeń robionych na placzkach ubitych w jednakowy sposób z tej samej mieszanki wykazują dość znaczne odchylenia przekraczające nawet niekiedy 15% średniej arytmetycznej. Tym niemniej obliczenie średniej z kilku równoległych oznaczeń (np. 5, co zaleca Kattwinkel nawet przy badaniu wytrzymałości koksików) pozwala w pewnym

stopniu zorientować się czy zmiana badanego parametru poprawia, czy też pogarsza spoistość placaka.

Wyżej opisane metody zastosowano przede wszystkim dla sprawdzenia wpływu dodatku niewielkiej ilości cieczy organicznej na gęstość i spoistość wsadu ubijanego.

Jak wiadomo (w pierwszym rzędzie z prac Agroskina i jego współpracowników<sup>2)</sup>) dodatek nieznacznych ilości ciekłych węglowodorów do mieszanki węglowej powoduje zwiększenie o kilka procent jej ciężaru nasypowego. Fakt ten przypisuje się zmniejszeniu napięcia powierzchniowego wody znajdującej się we wsadzie, a przez to samo zmniejszenie się wzajemnej przyczepności ziarn węgla.

Zważywszy, że — jak już zaznaczono — w Polsce stosuje się powszechnie ruch ubijany a nie ruch zasypowy, należało przekonać się, czy w podobny sposób nie uzyska się zwiększenia gęstości wsadu albo przynajmniej wydawnego skrócenia czasu ubijania.

Doświadczenia wykonano na normalnej mieszance wsadowej jednej koksowni. Skład ziarnowy tej mieszanki był następujący:

|             | mm | %                                |
|-------------|----|----------------------------------|
| powyżej 5   |    | 6,8                              |
| 3 — 5       |    | 8,8                              |
| 2 — 3       |    | 9,5 (przemiał do 3 mm — 84,40/o) |
| 1 — 2       |    | 19,5                             |
| 0,5 — 1     |    | 19,2                             |
| poniżej 0,5 |    | 36,2                             |
|             |    | 100,0                            |

Wykonano 4 serie oznaczeń, różniące się zawartością wilgoci w mieszance (4, 6, 8 i 10% wody). W każdej serii porównano zachowanie się mieszanki bez dodatku i z dodatkiem 0,25; 0,50; 0,75% oleju wylewnego (tzw. bunkrowego). Warto zaznaczyć, że dodatek 0,5% tego oleju do wsadu jednej z koksowni pracującej ruchem zasypowym spowodował wyraźny wzrost przerobu i wypadu koks u hutniczego.

Otrzymane wyniki (zestawione w załączonych tablicach) prowadzą do następujących wniosków:

1. Zmiany zawartości wilgoci i dodatku oleju wpływają wyraźnie na początkową gęstość badanych próbek, przy czym wpływ ten jest tego samego rzędu jak w przypadku wsadu zasypowego. Jest to oczywiste, gdyż próbki przygotowane do ubijania są próbkami luźno nasypowymi; obciążenie ich stałym ciężarem mającym na celu wyeliminowanie przypadkowych wahań gęstości działa podobnie jak ustalenie na jednokowej większej wysokości poziomu zsypania mieszanki węglowej. Dane zebrane w tablicy 1 i rys. 4 potwierdzają znane fakty, że wzrost wilgoci obniża, a dodatek oleju podwyższa ciężar nasypowy wsadu. Należy zauważyć, że nieznaczny przyrost ciężaru nasypowego wywołany wzrostem zawartości wilgoci z 8 na 10% jest zgodny z cytowaną w literaturze obserwacją Stuchteya<sup>3)</sup>, że zależność ciężaru nasypowego węgla od zawartości wilgoci wykazuje pewne minimum, przy czym punkt odpowiadający temu minimum przesunął się w kierunku większych zawartości wilgoci wraz ze wzrostem stopnia rozdrobnienia węgla.

Wzrost ciężaru nasypowego natomiast spowodowany wpływem oleju wykazuje w warunkach przeprowadzonych doświadczeń optimum w okolicy 0,5% dodatku oleju. Dalszy dodatek oleju ma wpływ bądź zupełnie nieznaczny, bądź nawet ujemny.

2. Optymalny wzrost ciężaru nasypowego spowodowany dodatkiem oleju jest wielokrotnie mniejszy niż efekt ubijania, a wpływ dodatku oleju wyraźnie maleje w miarę wzro-

Tablica 1 Gęstość próbek przed ubijaniem w zależności od zawartości wilgoci i dodatku oleju

| Dodatek oleju % | Zawartość wilgoci % |       |       |       |
|-----------------|---------------------|-------|-------|-------|
|                 | 4                   | 6     | 8     | 10    |
| 0               | 0,718               | 0,698 | 0,671 | 0,675 |
| 0,25            | 0,780               | 0,717 | 0,684 | 0,708 |
| 0,50            | 0,783               | 0,745 | 0,702 | 0,717 |
| 0,75            | 0,771               | 0,748 | 0,708 | 0,705 |

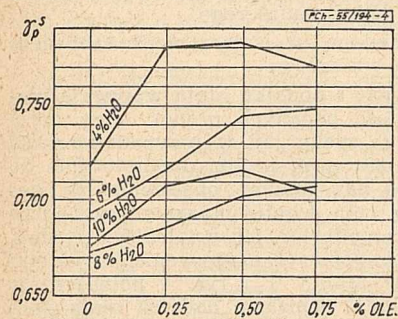
Tablica 2 Średnia gęstość maksymalna próbek (po całkowitym ubiciu) w zależności od zawartości wilgoci i dodatku oleju

| Dodatek oleju % | Zawartość wilgoci % |       |       |       |
|-----------------|---------------------|-------|-------|-------|
|                 | 4                   | 6     | 8     | 10    |
| 0               | 1,068               | 1,053 | 1,048 | 1,030 |
| 0,25            | 1,072               | 1,049 | 1,050 | 1,032 |
| 0,50            | 1,095               | 1,044 | 1,045 | 1,022 |
| 0,75            | 1,063               | 1,034 | 1,013 | 1,051 |



stu stopnia ubicia (przykład rys. 5). Średnie gęstości maksymalne uzyskiwane w znormalizowanych warunkach przeprowadzonych doświadczeń (tablica 2) wykazują stosunkowo nieznaczne różnice niezależnie od zawartości oleju i wilgoci w mieszance. Wszystko to świadczy, że wzajemna przyczepność ziarn węglowych spowodowana napięciem powierzchniowym wody znajdującej się we wsadzie stanowi tylko nieznaczny część oporów, które należy pokonać przez ubijanie, aby uzyskać dużą gęstość wsadu. Zmniejszanie się napięcia powierzchniowego na skutek dodatku oleju, które podwyższa gęstość początkową próbki i daje się korzystnie wyczuwać na początku ubijania, przestaje oddziaływać skutecznie na przebieg ubijania w miarę silniejszego ubicia.

3. Dodatek oleju obniża spoistość palcka (tablica 3). Najprawdopodobniej przyczynia się do tego to samo zjawisko, które ułatwia układanie się ładunku przy ruchu zasypowym, a mianowicie zmniejszenie wzajemnej przyczepności ziarn węgla wywołane obniżeniem napięcia powierzchniowego wody zawartej w węglu. Należy pamiętać, że przy ruchu ubijającym ważne jest nie tylko osiągnięcie wysokiej gęstości wsadu, lecz również uzyskanie wytrzymałego i spoistego placka. Ponieważ zaś dodatek cieczy organicznych wpływa na osiągnięcie wysokiej gęstości wsadu ubijanego w sposób, jak widzieliśmy, znikomy — a natomiast może być przyczyną ułatwiająca rozsypywanie się ładunków ubitych, przeto należy uznać że zabieg ten — niewątpliwie korzystny przy ruchu zasypowym — nie jest właściwy przy ruchu ubijającym, o ile ma na celu tylko poprawę gęstości wsadu.



Rys. 4

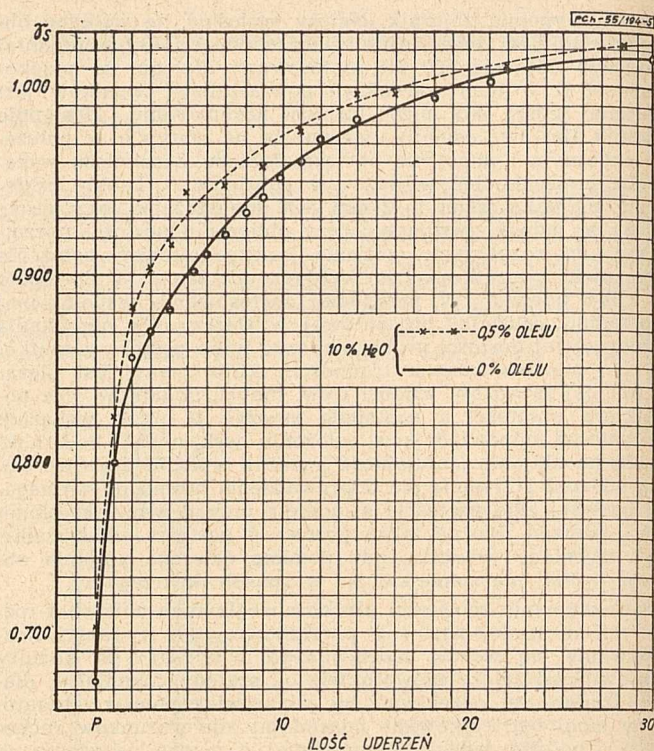
Istnieją bowiem inne powody, które mogą w niektórych przypadkach uzasadnić dodatek substancji organicznych. Powodem takim jest przede wszystkim aromatyzacja tych substancji spowodowana przeróbką termiczną, połączona ze wzrostem wydajności węglopochodnych, a niekiedy nawet pewną poprawą jakości koksu<sup>4)</sup>.

Tym niemniej dodatek taki jest zawsze korzystniejszy w przypadku ruchu zasypowego, gdyż — prócz wyliczonych korzyści — poprawia również gęstość wsadu i zwiększa tym samym zdolność przerobową koksowni.

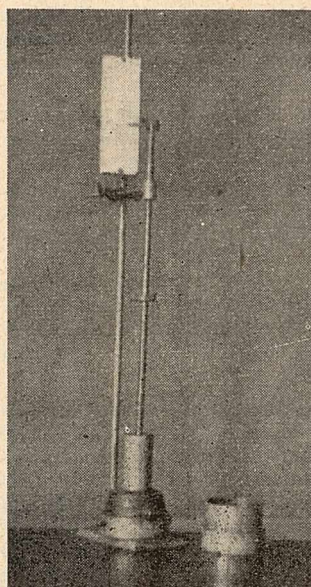
Warto zaznaczyć, że na podstawie wykonanych w skali przemysłowej doświadczeń nad aromatyzacją smoły genera-

Tablica 3 Wskaźniki spoistości placków ubitych do gęstości około 0,950 z mieszanek wsadowych o różnych zawartościach wilgoci i oleju

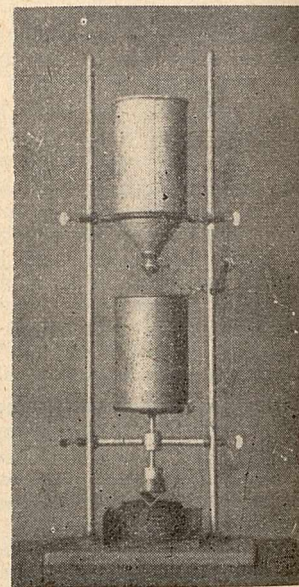
| Dodatek oleju % | Zawartość wilgoci % |      |      |      |
|-----------------|---------------------|------|------|------|
|                 | 4                   | 6    | 8    | 10   |
| 0               | 2125                | 2635 | 4115 | 3720 |
| 0,25            | 1820                | 2385 | 3745 | 3580 |
| 0,50            | 1135                | 2300 | 3185 | 3330 |
| 0,75            | 1500                | 2230 | 3025 | 2965 |



Rys. 5



Aparat do oznaczania ubijalności



Aparat do oznaczania spoistości

torowej w komorach koksowniczych potwierdzono w pełni wyżej podane obserwacje laboratoryjne: nie zauważono bowiem wpływu dodatku smoły na przebieg ubijania, natomiast ubite naboje wsadowe z dodatkiem smoły miały zwiększoną tendencję do rozsypywania się.

Otrzymano 29.I.55

#### Literatura

1. B. Kalinowski, Nowa metoda oznaczania gęstości wsadu węglowego *Przeegl. Gór.* **9(40)**, 256 (1953)
2. A. Agroskin, S. Grigoriew, W. Zagrabelnaja, B. Łoskutowa, J. Petrenko, R. Pitin, *Uwieliczenije nasypnogo wiesa uгля mikrodobawkami ugliwedorodnych żydkostiej*. Moskwa-Leningrad, 1947
3. R. Stuchley, *Techn. Mitteil. Krupp* **4**, 19 (1936) według Poradnika koksochemika tom I, 1951
4. B. Kalinowski i A. Grossman *Przem. Chem.*, **10(33)**, 316 (1954)



## I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

298 542.951:547.563.1 IChO  
Wajsier W. L., Riabow W. D.: **O mechanizmie reakcji alkilowania fenolu acetylenem w obecności katalizatora  $H_3PO_4 \cdot BF_3$  i  $HgO$** . „O mechanizmie reakcji alkilowania fenolu acetylenem w prisutstwie katalizatora  $H_3PO_4 \cdot BF_3$  i  $HgO$ ”. Dokł. Akad. Nauk SSSR, t. 100, nr 2, stycz. 55, s. 271; B5, 3,5 str., 1 rys., 13 poz. bibl. — Jako główny produkt reakcji powstaje 4,4'-dwydroksydwufenyloetan. Autorzy przypuszczają, że acetylen w środowisku reakcji ulega hydratacji do aldehydu octowego, który następnie reaguje z fenolem. Dużą rolę odgrywa tutaj woda. Reakcja, przeprowadzona w środowisku alkoholu absolutnego, dała tylko ślady 4,4'-dwydroksydwufenyloetanu.

299 542.941.7:662.769 IChO  
Dew J. N., White R. R., Slipecevic C. M. (University of Michigan, Ann Arbor, Mich.): **Uwodornianie dwutlenku węgla na katalizatorze zawierającym nikiel i ziemię krzemkową**. „Hydrogenation of carbon dioxide on nickel-kieselguhr catalyst”. Industr. Engng. Chem., t. 47, nr 1, stycz. 55, s. 140; A4, 7 str., 15 wyk., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Badano kinetykę katalizacyjnego uwodorniania dwutlenku węgla. Reakcja ta ma duże potencjalne znaczenie dla otrzymywania gazu o wysokiej wartości kalorycznej. Początkowa szybkość tworzenia się metanu i tlenku węgla z wodoru i dwutlenku węgla mierzone były i korelowane w zakresie temperatur od 540 do 750°C, ciśnien od 2 do 30 atm. i składzie substratów od 5 do 90%  $CO_2$ . Reakcja ta zachodzi we wszystkich praktycznych procesach otrzymywania gazu o wysokiej wartości kalorycznej. Korelacja licznych danych doświadczalnych pozwala zwiększyć zasób wiadomości teoretycznych o reakcjach tego typu.

300 541.128:542.943 IChO  
Friedlin L. Ch., Tutupowa I. D., Borunowa N. W. (Instytut organ. chim. im. N. D. Zielinskowa Akad. Nauk. SSSR): **Selektywny wzrost trwałości katalizatora niklowo-glinowego, wywołany prasowaniem**. „Izbitatelnoje powyszenie ustojczivosti nikiel-glinoziomnowo katalizatora priessowanjem”. Dokł. Akad. Nauk SSSR, t. 100, nr 2, stycz. 55, s. 283; B5, 3 str., 3 wyk., 6 poz. bibl. — Stwierdzono, że w reakcjach odwodorniania węglowodorów hydroaromatycznych prasowanie kontaktu pod wysokimi ciśnieniami (10–20 tys. atm) może wpływać przedłużając na trwałość aktywności katalizacyjnej. Posiada to pewien związek z mechanizmem zatrutowania się kontaktu.

## III. CHEMIA ORGANICZNA

301 547.532:541.126.2 IChO  
Ioffe I. I., Lewin Ja. S., Kronicz I. G. (Inst. org. półproduktów i kras. im. K. S. Woroszyłowa, Moskwa): **Indukowanie reakcji utleniania benzenu**. „Inducirovanje reakcji oksienija benzola”. Z. fiz. Chim., t. 28, nr 8, sierp. 54, s. 1395; B5, 3,5 str., 1 rys., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Wprowadzenie do mieszaniny par benzenu z tlenem cząsteczkowym (powietrzem) węglowodorów niearomatycznych oraz innych związków, łatwo dających rodniki, powoduje obniżenie temperatury utleniania benzenu, nie naruszając składu produktów utleniania. Podobnie działa też dodatek ozonu do mieszaniny reagentów. Doświadczenia prowadzono metodą dynamiczną.

## IV. CHEMIA ANALITYCZNA

302 545.171:546.16:351.853 IChN  
Hoskins C. R., Fryd C. F.: **Oznaczenie fluoru w wykopaliskach Piltown i zbliżonych kopalinach**. „The determination of fluorine in Piltown and related fossils”. J. appl. Chem., t. 5, nr 2, luty 55, s. 85; A4, 3 str., 1 rys., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Zawartość fluoru w kościach z wykopalisk posłużyć może do określania ich wieku. W przypadku badanych kości z wykopalisk Piltown dysponowano miligramowymi próbkami, w których należało oznaczyć fluor z dokładnością do 0,1%. W zwią-

ku z tym opracowano metodę oznaczania fluoru w próbkach miligramowych, przydatną także i dla oznaczania fluoru w innych substancjach. Podano szczegółowy przepis wykonania oznaczenia.

303 547.571:547.556.9:545.33 IChN  
Pietrowa Ł. N., Nowikowa E. N.: **Polarograficzne oznaczanie aldehydów w postaci 2, 4-dwunitrofenylohydrazonów**. „Polarografickieskoje opriedielenje aldiegidów w widie 2, 4-dinitrofeniitgidrazonów”. Z. prikl. Chim., t. 28, nr 2, luty 55, s. 219; B5, 3 str., 1 wyk., 1 tabl., 2 poz. bibl. — Badano pośrednią metodę polarograficznego oznaczania aldehydów aromatycznych, opartą na uprzednim przeprowadzeniu ich w 2, 4-dwunitrofenylohydrazony i następnie na oznaczeniu nadmiaru dwunitrofenylohydrazyny. Opracowano ilościowe oznaczenie 2, 4-dwunitrofenylohydrazyny.

304 546.815:546.331.85:547.497.1 IChN  
Johnson E., Polhill R.: **Użycie ośmiometafosforanu sodu w oznaczaniu śladów ołowiu w żywności**. „The use of sodium hexametaphosphate in the determination of traces of lead in food”. Analyst, t. 80, nr 950, maj 55, s. 364; B5, 3 str., 1 tabl., 9 poz. bibl. — Fosforany ziem alkalicznych i fosforan magnezu przechodzą do roztworu po dodaniu ośmiometafosforanu sodu przy oznaczaniu śladów ołowiu przez ekstrakcję ditizonem (dwufenyliotiokarbazon). W ten sposób umożliwia się oznaczanie ołowiu także w roztworach alkalicznych. Podano dokładną recepturę i opis przeprowadzenia oznaczenia.

305 547.281.1:543.854.6 IChO  
Wanag G., Wanag E. (Instytut Chimji AN Łatw. SSR, Riga): **Specyficzna reakcja na aldehyd mrówkowy**. „Specifickieskaja reakcija na formaldiegid”. Z. anal. Chim., t. 10, nr 1, stycz.-luty 55, s. 63; B5, 2 str., 7 poz. bibl. — Kryształ 2-nitroindandionu-1,3 zwilża się roztworem, badanym na aldehyd mrówkowy; po 15 minutach dodaje się 1 ml stęż.  $H_2SO_4$  i ostrożnie ogrzewa. W przypadku obecności aldehydu mrówkowego pojawia się zielonawa fluorescencja. Można wykryć 3 µg aldehydu w 0,1 ml roztworu.

306 545.82:546.47:612.126 IChN  
Addink N.: **Ulepszona metoda spektrochemicznego oznaczania cynku w krwi**. „An improved method for the spectrochemical determination of zinc in blood”. Rec. Trav. chim. Pays Bas, t. 74, nr 3, marz. 55, s. 197; B5, 8 str., 1 fot., 2 rys., 3 wyk., 4 tabl., 3 poz. bibl. — Opisano metodę spektrograficznego oznaczania cynku w popiele krwi, polegającą na odparowaniu cynku w łuku elektrycznym, przy użyciu elektrody grafitowej, rotacyjnej, o specjalnym przekroju. Metoda pozwala na utrzymanie stałej temperatury, niezależnie od zawartości sodu. Otrzymano wyniki z dokładnością 5% odchylenia standardowego, zgodne z uzyskanymi na drodze chemicznej.

307 546.18:543.847 IChN  
Burton J., Riley J.: **Mikrooznaczanie fosforu w związkach organicznych**. „The micro-determination of phosphorus in organic compounds”. Analyst, t. 80, nr 950, maj 55, s. 391; B5, 5 str., 4 tabl., 31 poz. bibl. — Podano szybki i dokładny sposób oznaczania fosforu w licznych związkach organicznych. Związek rozkłada się przez stopienie z nadtlenkiem sodu w mikrobombie Parra, po czym fosfor oznacza się metodą błękitu molibdenowego. Otrzymuje się wyniki z 0,5% wahaniami dla próbek 0,1 — 0,3 mg fosforu.

308 546.48:55.192 IChN  
Verma M., Paul S.: **Metoda kroplowa wykrywania kadmu w obecności miedzi, ołowiu i cyny**. „Spot-test method for the detection of camium in presence of copper, lead and tin”. Analyst, t. 80, nr 950, maj 55, s. 399; B5, 2 str., 1 rys., 8 poz. bibl. — Wymieniono szereg metod wykrywania Cd w obecności Cu, Pt i Sn i opisano własną metodę, polegającą na otrzymaniu na bibule filtracyjnej żółtego pierścienia siarczku kadmu dookoła kropli badanego roztworu. W sposób opisa-



ny można wykryć kadm w roztworach, zawierających go w ilościach 1000 razy mniejszych niż Cu, Sn i Pb. Opisaną metodą można badać stopy metali.

## VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

### VI. A. Kwasy. Zasady. Sole. Chemikalia

309 661.525 IChO  
Dorsey J. J., Jr. (Commercial Solvents Corp., Sterlington, La.): **Otrzymywanie azotanu amonu metodą Stengla**. „Amonium nitrate by the Stengel process”. Industr. Engng. Chem., t. 47, nr 1, stycz. 55, s. 11; A4, 6,5 str., 3 fot., 1 rys., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Omówiono wyniki badań w skali półtechnicznej nad aparaturą i warunkami procesu otrzymywania azotanu amonu metodą Stengla. Proces polega na reakcji ogrzanych do odpowiednio wysokiej temp. amoniaku i kwasu azotowego w reaktorze z wypełnieniem. W wyniku otrzymuje się stopiony azotan amonu o wilgotności 0,1%. Mieszanina azotanu i pary wodnej przechodzi do separatora, gdzie para zostaje usunięta, a stopiona sól wypływa na transporter. Po zastąpieniu zostaje zeskrobana i rozdrobniona, następnie poddana obróbce końcowej, z pokryciem powłoką ochronną. Omawiany proces jest uproszczeniem w stosunku do innych metod i pozwala na wyeliminowanie z aparatury urządzeń do suszenia, krystalizacji, chłodzenia i granulowania. Poza tym uniezależnia wyniki od warunków atmosferycznych. Podano opis procesu i aparatury.

310 546.22:658.283 IChO  
Vallaud A., Salmon P.: **Siarka, czynnik powodujący wybuchy i pożary**. „Le soufre, agent d'explosion et d'incendie”. Chimie et Ind., t. 73, nr 2, luty 55, s. 340; A4, 4 str. — Po przypomnieniu własności palnych siarki a wybuchowych pyłów siarkowych, oraz własności toksycznych SO<sub>2</sub>, przedyskutowano powody inicjujące wybuch (iskrzyenie mechaniczne lub instalacji i maszyn elektrycznych, elektryczność statyczna) oraz sposoby zapobiegania. Omówiono zasady unikania zawieszin pyłów siarkowych w powietrzu, a więc możliwości wybuchu, oraz niebezpieczeństwa pożaru (ścianki bez gzymsów, okrągłe naroża, szyby w oknach malowane, wyciągi, natryski wodne itp.). Podano zasady walki z pożarem siarki.

## VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

### VII. A. Paliwa naturalne i syntetyczne. Smary

311 665.58:547.652.1:547.538.1 IChO  
**Produkty chemiczne, pochodzące z ropy naftowej**. „Petroleum derived chemical products”. Industr. Chemist, t. 31, nr 362, marz. 55, s. 128; A4, 2,5 str., 3 fot. — W USA uruchomiono w oparciu o surowce z ropy naftowej, dwie nowe fabryki o znaczeniu strategicznym. Rafineria Richmond, należąca do Standard Oil Co. w Kalifornii, uruchomiła produkcję fenolu, benzenu i propylenu, poprzez izopropylbenzen, o zdolności produkcyjnej 35 mln lbs fenolu i 20 mln lbs acetonu rocznie. F-a Dow Chemical Co. w Midland, Michigan, rozpoczęła produkcję winylotoluenu, ważnego surowca dla przemysłu mas plastycznych, syntetycznego, farb i lakierów. Polimeryzowany winylotoluen stanowi masę plastyczną, podobną do polistyrenu.

312 662.6 IChO  
Long R. (Univ. of Birmingham): **Postępy w technologii paliw**. „Developments in fuel technology”. Chem. Age, t. 72, nr 1852, stycz. 55, s. 155; A5, 6 str., 57 poz. bibl. — Podano przegląd postępu w dziedzinie technologii paliw za okres od jesieni 1953 do jesieni 1954 na podstawie referatów i ogłoszonych prac: udoskonalenia w dziedzinie zwiększenia wydajności małowartościowych gatunków węgla, wydajne wykorzystanie węgla słabokoksujących, metody zgazowania (w złożu nieruchomym, metodą fluidalną, w zawiesinie i in.) i odgazowania (doświadczenia z odgazowaniem w komorach pionowych typu Wödal-Duckham). Omówiono również prace na temat własności i struktury węgla oraz analiz węgla i koksu, jak również prace na tematy: torfu jako paliwa i źródła chemikaliów, usuwania i odzyskiwania siarki zawartej w paliwie, gospodarki paliwem, teorii spalania i in.

### VII. C. Masy plastyczne. Guma

313 547.458.81:541.24:541.64 ITSz  
Schulz G. V., Marx M. (Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz): **Ciężary cząsteczkowe i rozdział ciężarów cząsteczkowych w celulozach surowych**. „Ueber Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen nativer Cellulo-

sen”. Makromol. Chem., t. 14, nr 1, list. 54, s. 52; B5, 44 str., 7 wykr., 31 tabl., 24 poz. bibl. — Ze względu na mniej lub więcej silne związanie celuloz w roślinach ze związkami o odmiennej strukturze, jak pektyny, pentozany, lignina i inne i połączoną z tym niemożliwość wyodrębnienia niezmienionych makrozwiązków bez naruszania tych połączeń, ograniczono się do pomiarów wielkości samych tylko łańcuchów glikozydowych oraz ilościowego podziału wielkości łańcuchów w celulozach surowych. Wyodrębnienie czysto glikozydowych składników z celuloz surowych przeprowadzono w sposób możliwie najbardziej zachowawczy przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi o 70°C, ekstrakcję 2% ługiem sodowym w temp. 100°C w atmosferze ściśle beztlenowej i następnie nitrowanie w warunkach niezachodzącej depolimeryzacji met. Staudingera i Mohra. Stopień polimeryzacji oznaczono wiskozymetrycznie, kontrolując go za pomocą pomiarów sedymentacyjnych w ultrawirówce. Surowe celulozy z włókien roślinnych (bawełna, linters, ramia, trawa chińska, len) są zbudowane z łańcuchów glikozydowych o stopniu polimeryzacji 6500 — 9000. Ilościowy podział masy celulozy wg długości łańcuchów wykazuje b. ostre i wąskie maksima. Celulozy z tkanek pierwotnych roślin (kukurydza) i bakterii (bakterium xylum) odznaczają się znacznie niższym stopniem polimeryzacji i są bardziej niejednolite. Celulozy z drewna (świerk, buk) wykazują tym wyższą polimolekularność, im bardziej zachowawczo je wyodrębniono. Najwyższe ich frakcje pod względem długości łańcuchów są zbliżone do celuloz z roślin włókniстых.

314 678.1.003.13 IPGum  
**Rynek światowy kauczuku 20.3.1955**. „Kautschuk-Weltmarkt 20.3.1955”. Gumm. u. s. Abs., t. 8, nr 4, kw. 55, s. 199; A4, 1 str. — W roku 1954 cena kauczuku stale wzrastała, a w dn. 11.2.55 osiągnęła najwyższą granicę 313/8 d, czyli wzrosła prawie o 100%. Od dnia 11.2.55 cena kauczuku naturalnego osiąga kurs zniżkowy, a w m-cu marcu cena stale waha się w granicach 24 7/8 — 26 d. W styczniu 55 r. wyprodukowano w świecie 162,500 t. kauczuku naturalnego i 77,500 t. syntetycznego, a przerobiono 160,000 t. naturalnego — 77,500 syntetycznego. Zwiększenie zużycia kauczuku GR—S w Ameryce na własne cele zmniejszyło eksport tego artykułu. Donosi się, że silna grupa w Ameryce stara się udaremnić reprivatyzację fabryk kauczuku syntetycznego.

315 678.149.6:541.427.3 IPGum  
Wout J. W. van, Viers A. J. (Delft, Holandia): **Specjalne gatunki lateksowej gumy piankowej**. „Besondere Latex-Schaumsorten”. Gumm. u. Asb., t. 8, nr 1, stycz. 55, s. 11; A4, 0,5 str. — Produkcja wyrobów z mieszanek lateksowo-piankowej stale wzrasta. W roku 1940 wyprodukowano 10,000 t. tych wyrobów, a w roku 1953 — 105,000 t. Poszukuje się sposobów, aby przy największej zawartości powietrza w gumie piankowej osiągnąć prężność i twardość. Twardość można zwiększyć za pomocą dodania większej ilości siarki lub napelnaczy do mieszanek piankowej. Omówiono wpływ surowców, jak: kreda, kaolin, koloidalny kwas krzemowy, kauczuk cyklizowany z hevei oraz twardy wosk i parafinę. Rozpatrywany jest problem jak zmniejszyć palność wyrobów z gumy piankowej.

316 678.136.13 IPGum  
Schmitt J.: **Mieszanki gumowe w postaci tabletek**. „Les mélanges de caoutchouc sous forme de tablettes”. Rev. Gen. Caout., mies., t. 32, nr 2, luty 55, s. 124; A4, 4 str., 4 fot. — Omówiono zalety granulowania mieszanek przy produkcji żelówek gumowych. Metoda ta eliminuje podgrzewanie i kalandrowanie oraz wycinanie i konfekcjonowanie. Wpływa ona korzystnie na wygląd zewnętrzny i własności mechaniczne wulkanizatu.

317 678.021.6 IPGum  
**Proces maczania z nowym środkiem koagulacyjnym**. „New coagulant dip process”. Rubb. Wld., t. 130, nr 4, lip. 54, s. 512; A4. — Niedokładności, wynikające z zastosowania dotychczasowych koagulantów opartych na chlorku wapniowym, można usunąć, używając jako środka koagulacyjnego, roztworu chlorku wapnia w alkoholu, zawierającego 2% szelaku lub syntetycznej żywicy i 0,1% środka zwilżającego. Żywica w roztworze daje na zanurzonej do niego formie porowatą błonę; taką „porowatą” formę zanurza się do kąpieli lateksowej bez podgrzewania. Ten sposób otrzymywania wyrobów maczanych z lateksu, opracowany przez Rubber Stichting (Delft, Holandia) wymaga kilku minut.



318 678.15 IPGum  
**Goodyear ogłasza całkowitą serię swych opon bezdętkowych.** „Goodyear unveils complet line of tubeless tires”. Rubb. Wld., t. 130, nr 6, wrzes. 54, s. 816; A4, 0,5 str., 1 rys. — Goodyear Tire a. Rubber Co, Akron, ogłosiły całkowitą listę opon bezdętkowych o zupełnie nowej konstrukcji, przeznaczonych do samochodów osobowych, ciężarowych, autobusów, traktorów, samolotów. Nowe opony o niespotykanych dotychczas właściwościach zapewniają bezpieczeństwo i komfort; produkcja ich nie jest droższa od zwykłych. Prace badawcze, które trwały 5 lat, kosztowały 5 milionów dolarów. Krótki opis zalet.

319 678.771.2:66.046.3 IPGum  
**Howland L.: Postęp w dziedzinie kauczuku syntetycznego GR—S od czasu wprowadzenie kauczuku, polimeryzowanego w niskich temperaturach.** „Developments in the GR—S field since the advent of cold rubber”. Rubb. Wld., t. 130, nr 5, sierp. 54, s. 647; A4, 8 str., 8 rys., 12 tabl., 45 poz. bibl. — Kauczuk polimeryzowany w niskich temperaturach (LTP GR—S) stanowi obecnie 70% ogólnej ilości wytwarzanego GR—S. Od czasu wprowadzenia na rynek kauczuku, polimeryzowanego w niskich temperaturach, w produkcji jego nastąpiły liczne i poważne ulepszenia, których systematycznym przeglądem jest niniejszy artykuł. Przegląd obejmuje: zmiany w receptach polimeryzacji z uwzględnieniem nie zmieniających barwy dezaktywatorów polimeryzacji i antyutleniaaczy, silniejszych aktywatów, skracanie cykli reakcji z wyjaśnieniem szczegółów użycia różnych wymienników ciepła oraz największe osiągnięcie w tej dziedzinie — wprowadzanie dużych ilości olejów (różne rodzaje przedmieszek). W końcu opisano wyrób lateksów kauczuku, do różnych zastosowań (impregnacji kordu, gąbki piankowej itd.)

320 670.577.3:678.149.6 IPGum  
**Syntetyczny rywal gumy porowatej.** „Rival synthétique du caoutchouc spongieux”. Rev. Gén. Caout., mies., t. 32, nr 2, luty 55, s. 147; A4. — Wartość produkcji gumy porowatej w 1949 r. wyniosła 55 milionów funtów, a w 1953 r. wzrosła do 160 milionów. Obecnie ukazał się na rynku nowy rodzaj gumy porowatej, noszący nazwę poliuretanu. Wyrabiany on jest w Niemczech oraz przez Zakłady Du Pont i Monsanto. Przewiduje się, że produkcja poliuretanu osiągnie 70 — 90% całkowitej produkcji wyrobów porowatych.

321 678.1:678.77.003 IPGum  
**Doroczne zebranie RMA: Widoki przemysłu gumowego na 1955 r.** „RMA annual meeting panel on”. Outlook for the rubber industry in 1955. Rubb. Wld., t. 131, nr 3, grud. 54, s. 385; A4, 3 str., 2 fot., 1 tabl. — Omówiono zagadnienia przemysłu gumowego w USA (częściowo i w świecie) z punktu widzenia widoków rozwojowych na r. 1955, z uwzględnieniem: a) wymagań technicznych (lateks, kauczuki specjalne, GR—S), b) dostaw kauczuku naturalnego (zagadnienie produkcyjne, problemy polityczne), c) dostaw kauczuku syntetycznego produkcji państwowej i prywatnej. Tablica podaje dane produkcji i zapotrzebowania kauczuku naturalnego i syntetycznych, jak również produkcji głównych rodzajów wyrobów w r. 1954 i 1955 (porównanie); jest ona uzupełnieniem rozważań na temat zapotrzebowania i oceny (w dolarach) istniejącej i przewidywanej produkcji (opony, obuwie i inne).

322 542.952.6.001.5 IPGum  
**Valentine L.: Ostatnie osiągnięcia w dziedzinie kopolimerów. Kopolimery blokowe i łączone. Część I.** „Recent developments in copolymers. Block and graft copolymers. Part I.”. Fibres, t. 16, nr 1, 55, s. 12; A4, 4,5 str., 1 rys., 4 wykr., 1 tabl. — Podano podstawowe wiadomości dotyczące chemii i fizyki chemii nowych typów kopolimerów t.zw. kopolimerów blokowych i łączonych. Scharakteryzowano właściwości tych kopolimerów i wyrażono sugestie, że mogą one znaleźć zastosowanie do wytwarzania włókien.

323 542.952.6.001.5 IPGum  
**Valentine L.: Ostatnie osiągnięcia w dziedzinie kopolimerów. Kopolimery blokowe i łączone. Część II: Metody przygotowania.** „Recent developments in copolymers block and graft copolymers. Part II: Methodes of preparation”. Fibres, t. 16, nr 2, 55, s. 60; A4, 3,5 str. — Opisano metody syntezy nowych typów kopolimerów oraz ich właściwości. Kopolimery blokowe i łączone nie znalazły dotychczas szerszego zastosowania ze względów ekonomicznych.

324 677.46.001.4 IWSS  
**Meyer W.: Struktura i przerób włókien sztucznych.** „Struktur und Verarbeitung bei Chemiefasern”. Melland Textilber., t. 36, nr 3, 55, s. 213; A4, 4 str., 16 wykr., 1 tabl. — Artykuł referatywny, obrazujący wyniki badań nad przerobem sztucznych włókien wiskozowych. Autor stwierdza znaczny wpływ struktury tych włókien na zasadnicze własności przedne. Przeprowadzono porównawcze próby ciętych włókien wiskozowych o zmiennych parametrach strukturalnych.

325 677.463.021.5:667.03 IWSS  
**N. V. Onderzoekingsinstitut Research in Arnhem: Postępowanie przy ciągłym wytwarzaniu produktów z wiskozy.** „Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Produkten aus Viscose”. Opis patentowy austriacki nr 171.546, kl. 29b S/01, 10.7.1952; B5, 3,5 str. — W związku z błędami, powstającymi przy ciągłym przedzeniu sierści, włókna, folii itp. z wiskozy, takimi jak żółte zabarwienie, złe odsiarkowanie, złe wybielenie i in., proponuje się w patencie wprowadzenie dodatkowej operacji: włókno po odmyciu kapieł traktuje się 0,5—6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zawierającym jak najmniej Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, w temp. 60—95°C. Zamiast wymienionej kapieł można stosować rozcieńczone roztwory (0,2—1%) NaOCl lub NaClO<sub>2</sub> w temp. ok. 70°C. Postępowanie takie umożliwia szybkie przeprowadzenie następnych operacji jak odsiarkowania i bielenia, co ma duże znaczenie przy prędkościach przedzenia 100 m/min. i wyższych.

326 547.458.82:539.215—8 IWSS  
**Thomas B. B., Alexander W. J.: Degradacja nitrocelulozy przy pomocy ultradźwięków. Zależność między początkowym oraz końcowym średnim stopniem polimeryzacji i rozdziałem stopnia polimeryzacji.** „Ultrasonic degradation of cellulose nitrate: relation between initial average and distribution of DP”. J. Polymer Scien., t. 15, nr 80, 55, s. 361; B5, 10 str., 5 wykr., 2 tabl., 20 poz. bibl. — Przeprowadzono depolimeryzację azotanu o średnim stopniu polimeryzacji w granicach 130—2400, przy pomocy ultradźwięków o częstotliwości 400 kHz. Pomiaru przeprowadzano z roztworami nitrocelulozy w octanie etylu. Opisano metodę, pozwalającą na porównanie szybkości depolimeryzacji łańcuchów w roztworach o różnych stężeniach. Stwierdzono, że depolimeryzacja przy pomocy ultradźwięków prowadzi do produktu bardziej jednorodnego molekularnie, niż depolimeryzacja przez dojrzewanie alkaliceleulozy. Nie stwierdzono występowania słabych miejsc w łańcuchu w odstępach 500 ogniw glikozowych.

## VII. D. Półprodukty i Barwniki

327 665.58:547.292—931 IChO  
**Sherwood P. W.: Procesy produkcji bezwodnika octowego ze składników ropy naftowej.** „Petrochemical processes for acetic anhydride manufacture”. Industr. Chemist, t. 31, nr 362, marz. 55, s. 115; A4, 8,5 str., 3 rys., 1 tabl., 10 poz. bibl. — Omówiono zastosowanie bezwodnika octowego w przemyśle chemicznym oraz wzrost produkcji jego w latach 1935—1952. Podano cztery zasadnicze metody technicznej syntezy bezwodnika octowego z surowców, pochodzących z przerobu ropy naftowej. Rozważono aspekty technologiczne następujących procesów: 1) kondensacja kwasu octowego z acetylenem do dwuocetanu etylidenu i rozkład jego do bezwodnika octowego i aldehydu octowego; 2) katalityczne utlenianie aldehydu octowego do bezwodnika octowego poprzez kwas nadocetowy; 3) rozkład termiczny kwasu octowego do ketenu i kondensacja ketenu z kwasem octowym do bezwodnika octowego; 4) rozkład acetonu do ketenu i metanu oraz kondensacja ketenu z kwasem octowym.

328 66.074.58:547.435.09 IChO  
**Kristensen H.: Oczyszczanie gazów etanoloaminami.** „Epuration et purification des gaz par les éthanolaamines”. Chimie et Ind., t. 73, nr 1, stycz. 55, s. 69; A4, 9 str., 2 fot., 2 rys., 2 wykr., 2 tabl., 29 poz. bibl. — Badano zastosowanie etanoloamin (mono- dwu- i trój-) do oczyszczania gazów od CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S. Podano procesy, w których stosowanie etanoloamin daje pozytywne wyniki (oczyszczanie gazów ziemnych, otrzymywanie gazów czystych, np. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, produkcja metanolu, synteza Fischer-Tropscha i in.), oraz zasady wyboru monoetanolamin (gazy ziemne oraz gazy o większej zawartości CO<sub>2</sub> niż H<sub>2</sub>S) lub dwuetanolamin (gazy o większej zawartości H<sub>2</sub>S). Trójetanolamin nie stosuje się. Omówiono zasadę procesu absorpcji oraz stosowaną aparaturę.



329 665.58:662.766 IChO  
Sherwood P.: **Drogi petrochemiczne produkcji acetyleny.** „Les voies pétrochimiques de fabrication de l'acétylène”. *Chimie et Ind.*, t. 73, nr 1, stycz. 55, s. 78; A4, 7 str., 1 fot., 1 rys. — Metody otrzymywania acetyleny ze składników ropy naftowej na drodze częściowego spalania metanu (opisano palnik jako główną część aparatury), krakingu termicznego (rozkład węglowodorów wyższych w piecu Wulffa), oraz wyładowań elektrycznych w metanie, opis pieca łukowego, zasada działania, wydajności). Otrzymywanie czystego acetyleny prowadzi się bądź na drodze absorpcji w wodzie lub w dwumetyloformamidzie i kolejnej desorpcji, bądź na drodze hypersorpcji na węglu aktywnym — ta ostatnia metoda jest w trakcie opracowania.

330 661.727.3:547.724.1 IChO  
Mention M. (Usines de Melle): **Pochodne przemysłowe furfurułu.** „Dérivés industriels du furfurel”. *Chimie et Ind.*, t. 73, nr 4, kw. 55, s. 722; A4, 7 str. — Produkcja i własności furfurułu. Omówiono pochodne furfurułu, produkowane na skalę przemysłową (uwodornianie do alkoholu furfurylowego, metylofuranu, tetrahydrometylofuranu oraz związków łańcuchowych, np. pentanol-2 i in.). Podano inne pochodne furfurułu, otrzymywane jedynie na drodze laboratoryjnej, oraz omówiono syntezy, możliwe do przeprowadzenia przy zastosowaniu furfurułu jako surowca wyjściowego (np. otrzymywanie tetrahydrofuranu, stosowanego jako rozpuszczalnik chlorku poliwinyłu).

#### VII. H. Środki lecznicze

331 615.724.8:547.826.1—298.61 IChO  
Toldy L., Nógrádi T., Vargha L. (Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest): **Badania nad lekami przeciwgruźliczymi. I. Tiosemikarbazony, hydrazidy.** „Untersuchungen über Antituberkulotica. I. Thiosemicarbazone, Hydrazide”. *Acta chim. Hung. (Budapest)*, t. 4, nr 2—4, 54, s. 303; B5, 10,5 str., 5 tabl., 42 poz. bibl. — Zsyntetyzowano szereg nieznanych dotychczas tiosemikarbazonów z odpowiednich hydroksyzwiązków i hydrazydów kwasów aromatycznych. Otrzymane związki zbadano mikrobiologicznie i farmakologicznie (na myszach). Ustalono, że niektóre etery cykloalkilowe tiosemikarbazonu para-hydroksy-benzaldehydu wykazują działanie przeciwgruźlicze, ale jednocześnie silną toksyczność. Ze zbadanych hydrazydów żaden nie dorównywał w działaniu przeciwgruźliczym hydrazydowi kwasu izonikotynowego. Wyniki zestawiono w szeregu tablic.

#### VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

332 66.069.83 IChO  
Bitron M. D. (Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel): **Rozpylanie cieczy przy pomocy powietrznych dysz naddźwiękowych.** „Atomization of liquids by supersonic air jets”. *Industr. Engng. Chem.*, t. 47, nr 1, stycz. 55, s. 23; A4, 6 str., 3 fot., 2 rys., 5 wykr., 5 tabl., 32 poz. bibl. — Podano wiadomości teoretyczne i dane doświadczalne o strumieniach rozpylonych, otrzymywanych przy wypływie gazu z szybkością naddźwiękową. Opracowano i stosowano odpowiedni aparat i technikę postępowania do rozpylania ftalanu dwubutyloвого przez dysze powietrzne przy liczbach Macha od 1 do 2. Rezultaty wskazują na możliwość stosowania w zbadanych granicach szybkości naddźwiękowych równania Nukiyamy-Tanasawy. Stwierdzono również, że średnią wielkość średnicy wg Sautera zgadza się ze średnią wartością średnicy dla danego zakresu kropli. Dane wykazują, że wzrostowi szybkości wpływu towarzyszy spadek średniej wielkości największych kropli. Rezultaty badań dają bogaty materiał do projektowania specjalnych rozpylaczy oraz mogą być wykorzystane przy obliczaniu wydajności urządzeń rozpylających, stosowanych w lotnictwie.

333 66.063.2—93 IChO  
Klinkenberg A. (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Hague): **Analiza podstaw procesów okresowych i ciągłych.** „An analysis of the principles of batch and continuous operation”. *Chem. Eng. Sci. (London)*, t. 4, nr 1, luty 55, s. 39;

B5, 9 str., 20 poz. bibl. — Na przykładzie procesów dyfuzyjnych przeprowadzono analizę stosowanych przez różnych autorów terminów, klasyfikujących pracę różnych aparatów chemicznych. Wyodrębniono cztery grupy procesów najprostszych: przeciwpływowych, jednostopniowych, perkolacyjnych i skrzyżowanych. Na ich podstawie przeanalizowano pojęcia ciągłości i okresowości w stosunku do miejsca i czasu, oraz podano próbę ich zdefiniowania.

334 66.047.88 IChO  
Grayson H. G. (Socony-Vacuum Oil Co): **Dynamiczne adiabatyczne suszenie przy pomocy uziarnionych środków suszących.** „Dynamic adiabatic air drying with bead-type desiccant”. *Industr. Engng. Chem.*, t. 47, nr 1, stycz., 55, s. 41; A4, 4,5 str., 1 rys., 8 wykr., 3 tabl., 6 poz. bibl. — W ostatnich czasach zaznaczył się silny rozwój produkcji i użycia stałych środków suszących. Pociągnęło to za sobą konieczność posiadania danych ilościowych o suszeniu powietrza stałymi środkami suszącymi w warunkach adiabatycznych, pod ciśnieniem atmosferycznym. Dane te potrzebne były w szczególności do projektowania kilku dużych tunelowych suszarni powietrznych. Zdolność adsorpcyjna pewnego uziarnionego, syntetycznego środka suszącego w przypadku suszenia powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym, w dynamicznych warunkach adiabatycznych jest znacznie niższa aniżeli w przypadku suszenia izotermicznego w tych samych warunkach. W przypadku adsorpcji adiabatycznej zdolność krytyczna spada wraz ze wzrostem wewnętrznej absolutnej wilgotności przy małej wysokości warstwy. Odwrotnie — w przypadku dużych wysokości warstwy. Wzrost szybkości liniowej przepływu obniża graniczną zdolność adsorpcyjną, podczas gdy wzrost wysokości warstwy powiększa graniczną zdolność adsorpcyjną. Wyniki opisanych badań umożliwiają ekonomiczne zaprojektowanie instalacji w przypadku suszenia adiabatycznego.

#### IX. APARATURA

##### IX. A. Aparatura laboratoryjna

335 545.37:546.22 IWSS  
Landsberg H., Escher E. E.: **Potencjometryczny aparat do oznaczania siarki.** „Potentiometric instrument for sulfur determination”. *Industr. Engng. Chem.*, t. 46, nr 7, 54, s. 1422; A4, 6 str., 2 fot., 3 rys., 5 wykr., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Opisano aparat, służący do ciągłej automatycznej analizy śladowych ilości redukujących związków siarki w gazach i w powietrzu. Aparat nadaje się do oznaczania siarkowodoru, dwutlenku siarki, markaptanów, tiofenów, tioeterów i dwusiarczków organicznych. Nie można nim oznaczać dwusiarczku i tlenosiarczku węgla. Podano zasadę działania aparatu i opisano jego wykonanie.

##### IX. B. Aparatura pomiarowa

336 53.087.355.4:541.123.21 IWSS  
Theiss B.: **Samopiszący aparat do pomiarów gęstości ługów.** „Laugendichteschreiber”. *Zellstoff u. Papier*, r. 3, nr 5, 54, s. 108; A4, 1,5 str., 1 rys., 1 wykr. — Opisano urządzenie służące do automatycznej kontroli gęstości ługów przepływających przez rurociąg. Aparat pracuje na zasadzie areometrycznego pomiaru gęstości; głębokość zanurzenia pływak wykreśla samopis za pośrednictwem systemu dźwigni. Specjalne przelewy utrzymują ciśnienie słupa cieczy na stałym poziomie i wykluczają wpływ ruchu przepływającej cieczy na pływak. Równoległe urządzenie termometryczne rejestruje wahania temperatury.

##### IX. C. APARATURA FABRYCZNA

337 679.5.05:p.678.5/8: p.678.057.74—2:621.979.434. ITSz  
Gastrow H.: **Konstrukcja narzędzi dla wtryskarek.** „Konstruktion von Werkzeugen für Spritzgussmaschinen”. *Kunststoffe*, t. 44, nr 8, sierp. 54, s. 366; A4, 1 str., 4 rys., 2 poz. bibl. — Omówiono konstrukcję form wtryskowych, zaopatrzonych w wyrzutniki rurowe. Wyrzutniki takie różnią się tylko tym od często stosowanych płyt zdzierających, że jest ich tyle, ile gniazd; zasada działania jest identyczna jak w.w. płyt.



D. N. Andrejew — „Organiczeskij Sintez w Elektriceskich Razriadach” Izdatelstwo Akademii Nauk SSSR, Moskwa—Leningrad 1953

W książce o powyższym tytule opartej na skrupulatnie zebranych wiadomościach z literatury fachowej przedstawia autor możliwości syntezy oraz przemian szeregu związków organicznych przy współudziale różnego rodzaju wyładowań elektrycznych. Na całość pracy składa się obszerny wstęp poświęcony teoretycznej stronie zagadnienia i 8 rozdziałów szczegółowych. Każdy z tych rozdziałów zakończony jest krótkim omówieniem oraz oceną problemu, co umożliwia zorientowanie się w całokształcie poruszonych zagadnień. Poszczególne części pracy opatrzone są obszernym wykazem literatury fachowej zarówno radzieckiej jak też krajów zachodnich.

We wstępie podano ogólnie poglądy na procesy elementarne związane z wyładowaniami elektrycznymi, powstawanie i zanikanie cząsteczek wzbudzonych. Rozważano przy tym wysokość temperatury „gazu” elektronowego oraz jonowego i przedyskutowano równocześnie teorię powstawania wolnych atomów i rodników pod działaniem wyładowań elektrycznych. W sposób bardzo ciekawy jest omówiona teoria chemicznego działania wyładowań elektrycznych. Wstęp ten pozwala czytelnikowi zapoznać się z najnowszymi teoriami o istocie zjawisk towarzyszących wyładowaniom elektrycznym, ułatwiając tą drogą zaznajomienie się z omawianymi w dalszej części zagadnieniami.

W rozdziale pierwszym opisano typy wyładowań elektrycznych, wpływ parametrów wyładowania oraz czynników termodynamicznych i kinetycznych na procesy chemiczne zachodzące w wyładowaniach. Przedstawiono tutaj wyładowania ciche, koronowe, jarzące oraz łuk elektryczny, a w dalszym ciągu omówiono działanie natężenia prądu i pola elektrycznego, częstotliwości prądu i jego mocy.

Z czynników termodynamicznych omówione zostały w pracy różnice powodowane zmianą ciśnienia i temperatury gazu poddawanego wyładowaniom. Ponadto opisano wpływ czasu przebywania medium w strefie wyładowań oraz wpływ materiału elektrod na przebieg reakcji.

Drugi rozdział książki poświęcony jest badaniom dotyczącym rozkładu węglowodorów pod działaniem wyładowań elektrycznych, które zachodzą w fazie gazowej i ciekłej. Z opisanych wyników licznych doświadczeń autor wysuwa przypuszczenie, że stężenie, powstającego na skutek reakcji krakowania acetyleny, jest zależne od składu i budowy wyjściowych węglowodorów, poddanych działaniu wyładowań. (Stężenie acetyleny rośnie w miarę poddawania reakcji pirolizy wyżej cząsteczkowych węglowodorów, a przy stosowaniu jednolitego surowca utrzymuje się na stałej wysokości, niezależnie od innych parametrów procesu). W rozdziale tym opisano ponadto techniczną metodę otrzymywania acetyleny w trójfazowym łuku elektrycznym, w którym poddaje się pirolizie węglowodory szeregu parafinowego pochodzące z ropy naftowej.

W rozdziale trzecim zebrane są materiały dotyczące elektropolimeryzacji węglowodorów. Zestawiono tutaj doświadczenia prowadzone nad metanem, etanem i butanem w polu prądu elektrycznego o wysokiej częstotliwości. Następnie omówiono szeroko polimeryzację olefinów: etyleny, propyleny, butyleny, amyleny a następnie reakcje dwuolefinu-butyadienu 1,3 oraz węglowodorów o wiązaniu potrójnym. W dalszym ciągu opisane są próby elektropolimeryzacji węglowodorów szeregów aromatycznego oraz zachowanie się mieszanin dwuskładnikowych jak acetylen-etylen, acetylen-butylen itp. Część rozdziału poświęcono opisowi syntezy acetylanu z metanu, przy czym oprócz aparatur laboratoryjnych przedstawione zostały opisy aparatów do technicznego otrzymywania acetyleny, które znajdują się w niemieckiej fabryce w Hüls. W rozdziale tym opisano również procesy elektropolimeryzacji węglowodorów w fazie ciekłej, przy czym podano szereg danych dotyczących technicznego procesu „woltolizacji” olejów smarnych, a w dalszym ciągu omówiono polimeryzację mieszanin węglowodorów przy stosowaniu prądu o częstotliwości od 12 000 do 100 000 kHz.

Rozpatrując procesy przedstawione w tym rozdziale autor wskazuje na możliwość zastosowania cichych wyładowań również do otrzymywania olejów schnących, utleniania parafiny oraz innych ciężkich produktów naftowych na alkohole, kwasy i ketony, podkreśla jednak niejednorodność otrzymywanych tą drogą produktów oraz konkurencyjność chemicznych metod katalizacyjnych.

Rozdział czwarty obejmuje reakcje uwodornienia i odwodornienia pod działaniem wyładowań prądu elektrycznego o wysokiej częstotliwości. W tym miejscu zaznacza autor, że z uwagi na możliwość stosowania katalizatorów o działaniu

kierunkowym metody elektryczne należy raczej wykorzystać jedynie do syntezy połączeń zawierających trujący kontaktowe np. siarkę, fosfor itp. Przedstawiono również próby równoczesnego stosowania katalizatorów i wyładowań elektrycznych.

W rozdziale piątym zestawione są doświadczenia nad otrzymywaniem połączeń tlenowych przez działanie atomowego tlenu i rodnika OH na różne związki. Doświadczenia te nie posiadają dotąd wartości praktycznej, niemniej jednak autor podkreśla znaczenie tego rodzaju procesów utleniania, które w przypadku rozwiązania technologicznego dawałyby możliwość syntezy szeregu związków tlenowych jak np. aldehydów i kwasów z gazu wodnego, a także z acetyleny oraz innych węglowodorów nienasyconych. Wskazano tutaj na podstawowe trudności polegające z jednej strony na konieczności oddzielnego prowadzenia procesu aktywacji (z uwagi na mniejszą trwałość na działanie wyładowań powstających produktów od materiału wyjściowego) z drugiej strony na bardzo krótkim czasie trwania np. atomowego tlenu (ok. 0,001 sek) bądź rodnika OH. Wiąże się z tym konieczność bardzo szybkiego przenoszenia atomowego tlenu z miejsca aktywacji do miejsc, w których mogłyby on reagować przed rekombinacją. Omówiono również procesy utleniania przy współudziale ozonu, a także i bezpośrednio utlenianie węglowodorów w wyładowaniach elektrycznych.

W rozdziale szóstym zebrano zachodzące pod wpływem wyładowań elektrycznych reakcje oraz przemiany chemiczne związków zawierających azot. W głównej mierze omówiono syntezę cyjanowodoru, przy czym wskazano na znaną metodę wiązania azotu w łuku elektrycznym przy pomocy par węglowodorów bądź mieszaniny wodoru z tlenkiem węgla.

Opierając się na fakcie powstawania w czasie elektrosyntezy obok cyjanowodoru również i in. związków — acetyleny, etyleny, sadzy, amoniaku (a w przypadku stosowania mieszaniny tlenu węgla i wodoru również i połączeń zawierających tlen — np. cyjanohydryny) autor sugeruje, że synteza cyjanowodoru jest tylko jedną z szeregu przemian chemicznych, którym podlega mieszanina wyjściowa pod działaniem wyładowań elektrycznych. W rozdziale tym autor powraca do opisu metody otrzymywania acetyleny w Hüls, przy której to produkcji uzyskuje się ubocznie poważne ilości cyjanowodoru. Autor zwraca również uwagę na możliwości syntezy amin, których powstawanie zostało stwierdzone jedynie jakościowo.

Rozdział siódmy dotyczy reakcji związków zawierających chlorowce. Zaznaczono tutaj praktyczną wartość polimeryzacji chlorowcopochodnych typu  $CX_4$  i  $CHX_3$  w elektrycznych wyładowaniach, prowadzącej do otrzymania związków typu  $C_nX_{2n+2}$  oraz  $C_nX_{2n}$  z uwagi na brak łatwych metod otrzymywania tych właśnie połączeń (gdzie X może być atomem dowolnego chlorowca). Podkreślono, że reakcje węglowodorów z chlorowcami, a także atomowego tlenu i wodoru z chlorowcopochodnymi mogą mieć na razie znaczenie jedynie teoretyczne, przede wszystkim ze względu na to, że reakcje chlorowania przebiegają stosunkowo łatwo pod wpływem światła, więc zastępowanie reakcji fotochemicznej przez wyładowania elektryczne nie wydaje się celowe.

W rozdziale ósmym, zamykającym całość, podano szereg zachodzących przy wyładowaniach elektrycznych reakcji syntezy bądź rozkładu związków zawierających siarkę, rtęć, ołów, fosfor a także opisano metody otrzymywania węglowodorów z pierwiastków.

Wysoko wartościową pozycję stanowi wyczerpujący przegląd mało stosunkowo znanych doświadczeń z rozwijającej się — głównie w ostatnim 15-leciu — dziedziny stosowania w chemii organicznej metod opartych na działaniu wyładowań elektrycznych.

Rozdziały szczegółowe zawierają bardzo obszerny materiał, który jest zgrupowany i usystematyzowany wg rozdziałów. Zebrane wiadomości nie ograniczają się tylko do podawania faktów, ale nawiązane są również do teoretycznej strony zagadnienia. Wniesiony materiał uzasadnia w wielu przypadkach celowość i potrzebę stosowania metod elektrochemicznych w syntezie organicznej. Praca ta uzupełnia brak wyczerpującej książki traktującej o tych zagadnieniach.

Praca napisana zwięźle, a szereg trudnych pojęć podano w sposób jasny i zrozumiały. Całość ilustrują przejrzyste schematy oraz fotografie z natury.

Wysoko wartościowa monografia byłaby jeszcze cenniejsza gdyby w szerszym zakresie uwzględniła elektrotechniczną stronę stosowania w laboratorium prądów o wysokim napięciu, dziedzina ta bowiem jest stosunkowo obca dla ogółu chemików. Książka powinna zainteresować zarówno chemików-organików jak i elektrochemików z uwagi na szerokie możliwości wykorzystania energii elektrycznej do przeprowadzenia różnych skomplikowanych procesów pirolizy i przemian związków organicznych.

S. Pawlikowski



Cena zł 9.—

**INŻYNIEROWIE, TECHNICY, ZAOPATRZENIOWCY**  
realizujcie zdobycze postępu technicznego

**Storujcie**

**„DENSO”**

niezawodne w użyciu taśmy plastyczne  
wodo i gazoszczelne, jako zabezpieczają-  
ce przed korozją.

**„DENSO”**

**Produkcja:** Warszawskie Zakłady Przemysłu Chemicznego  
PRZEDSIĘBIORSTWO PAŃSTWOWE

WARSZAWA, UL. GRODZIŃSKA 21/29 tel. 902-51,52

**Dystrybutor:** Ministerstwo Przemysłu Materiałów Budowlanych  
BIURO SUROWCÓW MINERALNYCH

WARSZAWA, AL. NIEPODLEGŁOŚCI 188-b dokąd należy wysłać zamówienia

Na żądanie wysyłamy pełną dokumentację techniczną.

*Komitet Redakcyjny Terminarza Technika, zawiadamia członków NOT, że zamówienia na:*

**TERMINARZ TECHNIKA 1956 ROKU**

będą przyjmowane przez Oddziały Naczelnej Organizacji Technicznej od dnia I.XI do dnia 30.XI 1955 r. włącznie.

Terminarz Technika 1956 r. zawierać będzie 17 odrębnych mutacji: 1) Agrotechnikę, 2) Budownictwo, 3) Chemię, 4) Energoelektrykę, 5) Geodezję i Wodno-meliorację, 6) Górnictwo, 7) Hutnictwo, 8) Komunikację, 9) Leśnictwo i Drzewnictwo, 10) Mechanikę, 11) Odlewnictwo, 12) Poligrafię i Papiernictwo, 13) Przemysł Spożywczy, 14) Włókiennictwo, 15) Wodociągi, Kanalizację, Ogrzewnictwo, Gazownictwo, 16) Teleelektrykę, 17) Zootechnikę.

Cena za egzemplarz zł. 10.—