

EUGENIUSZ KWIATKOWSKI

**NOWOCZESNA
CHEMIA
PRZEMYSŁOWA**

BIBLIOTEKA TECHNICZNA
KATEDRY MECHANIKI I ENERGETYKI



Mgr inż. EUGENIUSZ KWIATKOWSKI

66



NOWOCZESNA CHEMIA PRZEMYSŁOWA

PODSTAWY
I KIERUNKI ROZWOJU

Przyjęto do biblioteki technicznej
dnia 7 m-c I rok 1958
Przyjął *Mar*
nr 4204



WARSZAWA 1957

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

Opiniodawcy:

mgr inż. Tadeusz Borucki
prof. dr Stefan Pawlikowski

Redaktorzy naukowi PWT:

mgr Henryk Najberg i inż. Wanda Wallmoden

W książce omówiono podstawowe problemy nowoczesnego przemysłu chemicznego, organicznego i nieorganicznego oraz poddano analizie wpływ różnych czynników na kierunki jego rozwoju. Przedstawiono nowoczesne założenia technologiczne i środki operacyjne, naszkicowano rolę chemii na tle całokształtu gospodarki przemysłowej i omówiono przełomowe osiągnięcia kluczowych gałęzi przemysłu chemicznego. Zagadnienia technologiczne przedstawiono w ścisłym powiązaniu z problematyką ekonomiczną.

Książka napisana jest w celu zaznajomienia ogółu inteligencji technicznej z osiągnięciami nowoczesnej chemii przemysłowej i ich wpływem na postęp techniczny w różnych gałęziach przemysłu. Oprócz inżynierów, magistrów i techników chemików oraz młodzieży studiującej z książką tą powinni zapoznać się ekonomiści oraz inżynierowie i technicy innych specjalności.

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Printed in Poland

Redaktor techniczny *mgr Juliusz Zajdowski*

Korektor techniczny *M. Wilpiszewski*

PWT Warszawa 1957. Wydanie 1. Nakład 2128 egz. Ark. wyd. 43,5 Ark. druk. 43,89. Format B5. Papier druk. sat. kl. III, 70 g, 700 × 1000/16. Rękopis oddano do składania 15. 6. 1957. Podpisano do druku 8. 11. 1957. Druk ukończono 14. 11. 1957. Symbol 75695/Chn. Cena zł 75,-

Błędy dostrzeżone w druku

Str.	Wiersz	Jest	Powinno być
15	2 od dołu	pochodzenie	pochodzie
73	7 od góry	Nowe dotąd otwieraly szeroko nietknięte środki operacyjne	Nowe środki operacyjne otwieraly szeroko nietknięte dotąd
108	4 od dołu	atomów	atomów C
109	3 od góry	$C_6H_{10}(SO_2Cl_2)$	$C_6H_{10}(SO_2Cl)_2$
180	14 od góry	Kollego	Kelloga
199	7 od góry	węgla a uruchamianie	węgla, a uruchamiane
199	21 od góry	zasobów materiałowych węgla a uruchamiane za pomocą czyn	(obcych) zasobów materiałowych węgla, a uruchamiane za pomocą
199	20 od dołu	średniokalorycznego (do ok. 2600 kcal/Nm ³)	niskokalorycznego (do ok. 1600 kcal/Nm ³)
201	17 od góry	odgazowanego	odgazowywanego
219	17 od dołu	doprowadzenie ciepła: za pomocą reakcji	odprowadzenie żużła: a) w postaci stałej, su-
286	3-2 od dołu	Na rys. III-38 przedstawiono raz większe ilości CO	(zdanie skreślić)
294	10 od góry	stosowanie	stosownie
308	10 od dołu	-doświadczalnych	-doświadczalnych ⁸⁷
323	5 od góry	zmieniając	zmniejszając
325	18 od dołu	natomiast para	natomiast utworzona para
327	14 od góry	syntetycznego	syntezowego
344	3 od góry	$CH \cdot C : CH_2OH$	$CH : C \cdot CH_2OH$
350	1 od dołu	dwuchloroocetan	dwuchloroetan
381	17 od góry	azotowym	azotawym



SPIS TREŚCI

Przedmowa	Str. 7
---------------------	--------

Część pierwsza

OGÓLNY POGLĄD NA ROLĘ, ROZWÓJ I WSPÓŁCZESNY STAN CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

<i>Rozdział I.</i> Fazy rozwojowe przemysłu chemicznego w perspektywie historycznej	9
<i>Rozdział II.</i> Bodźce i tendencje rozwojowe	21
1. Wstęp	21
2. Wpływ badań naukowych i czynnika ludzkiego na rozwój chemii przemysłowej	24
3. Od pracowni naukowej do realizacji w przemyśle	29
4. Ewolucja w zakresie wykorzystania baz surowcowych i materiałów wyjściowych	32
5. Wzrost dyspozycyjności w zakresie urządzeń i materiałów pomocniczych	38
6. Wpływ czynników wewnętrznych i zewnętrznych na przyspieszenie i spotęgowanie rozwoju chemii przemysłowej	45
7. Rywalizacja metod technologicznych jako czynnik stałego postępu chemii przemysłowej	51
8. Pozytywne i negatywne oddziaływanie norm prawnych na niektóre dziedziny przemysłu chemicznego	56
<i>Rozdział III.</i> Ocena wyników i osiągnięć przemysłu chemicznego	61
<i>Rozdział IV.</i> Statyczne i dynamiczne traktowanie zjawisk w zakresie technologii chemicznej	68
Literatura do części pierwszej	71

Część druga

SRODKI OPERACYJNE I GŁÓWNE ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE NOWOCZESNEJ CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Wstęp	72
<i>Rozdział I.</i> Temperatury i ciśnienia w praktyce przemysłowej	74
<i>Rozdział II.</i> Reakcje katalityczne	82
<i>Rozdział III.</i> Procesy fotochemiczne i fotokatalityczne	107
<i>Rozdział IV.</i> Operowanie metodami fizykochemicznymi w chemii stosowanej	110

	Str.
Rozdział V. Prąd elektryczny jako środek operacyjny w przemyśle chemicznym	119
Rozdział VI. Technika stosowania rozpuszczalników	123
Rozdział VII. Wykorzystanie produktów ubocznych i odpadkowych	130
Rozdział VIII. Chemia i energetyka	135
Rozdział IX. Wymagania jakościowe i normalizacja w chemii przemysłowej	142
Rozdział X. Specjalne aspekty bezpieczeństwa pracy w przemyśle chemicznym	148
Literatura do części drugiej	153

Część trzecia

PRZEŁOMOWE OSIĄGNIĘCIA KLUCZOWYCH GAŁĘZI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Wstęp	155
Rozdział I. Gazy techniczne	156
1. Wiadomości ogólne	156
2. Gaz ziemny i metan	159
3. Wodór	161
4. Etylen	166
5. Acetylen	167
6. Inne gazy techniczne	169
Rozdział II. Petrochemia	170
1. Wiadomości ogólne	170
2. Ropa naftowa	174
3. Procesy krakowania ropy i jej pochodnych	176
4. Paliwa ciekłe uzyskane z węglowodorów gazowych	186
a. Ogólny przegląd metod otrzymywania	186
b. Polimeryzacja	188
c. Alkilowanie	191
5. Izomeryzacja	192
6. Inne metody podwyższania własności przeciwstukowych benzyn	194
7. Rafinacja węglowodorów benzynowych	194
8. Zagadnienie smarów pochodzenia naftowego i nienaftowego	195
Rozdział III. Karbochemia	198
1. Wiadomości ogólne	198
2. Metody odgazowania	200
a. Charakterystyka procesu odgazowania	200
b. Wytłewanie	201
c. Odgazowanie wysokotemperaturowe	207
d. Produkty uboczne odgazowania	210
3. Zgazowanie paliw stałych	214
4. Uwodornianie	229
Rozdział IV. Wielki przemysł nieorganiczny	240
1. Znaczenie wielkiego przemysłu nieorganicznego	240
2. Siarka i dwutlenek siarki	241

	Str.
3. Kwas siarkowy i jego pochodne	245
4. Amoniak	253
5. Kwas azotowy i jego pochodne	260
6. Różne	273
Rozdział V. Elektrochemia	274
1. Rozwój elektrochemii przemysłowej	274
2. Elektroliza roztworów wodnych	275
3. Procesy elektrotermiczne	281
4. Inne procesy elektrochemiczne	290
Rozdział VI. Przemysł nawozów pomocniczych	292
1. Znaczenie nawozów i tendencje rozwojowe	292
2. Związki azotowe	294
3. Związki fosforowe	302
4. Nawozy potasowe i wieloskładnikowe	307
Rozdział VII. Syntezy organiczne z tlenku węgla i wodoru	310
1. Rozwój technologiczny	310
2. Gaz do syntezy	313
3. Synteza metanolu i wyższych alkoholi	317
4. Synteza węglowodorów	323
5. Różne syntezy średnio- i wysokociśnieniowe	332
Rozdział VIII. Syntezy organiczne z acetyleny	336
Rozdział IX. Syntezy organiczne z olefin	345
Rozdział X. Nowe zagadnienia i nowe zadania przemysłu fermentacyjnego	352
Literatura do części trzeciej	362

Część czwarta

OD AROMATYCZNYCH SUROWCÓW I MATERIAŁÓW WYJŚCIOWYCH DO PÓLPRODUKTÓW

Wstęp	366
Rozdział I. Systematyka i niektóre prawidła rządzące procesami jednostkowymi	367
Rozdział II. Nowsze osiągnięcia w przemysłowym stosowaniu procesów jednostkowych	370
1. Chlorowcowanie	370
2. Sulfonowanie	374
3. Nitrowanie	378
4. Aminowanie i amonoliza	381
a. Otrzymywanie amin przez redukcję nitrozwiązków	382
b. Aminowanie przez amonolizę	386
5. Dwuazowanie i sprzęganie	390
6. Estryfikacja	393
7. Hydroliza	396
8. Stapianie alkaliczne	400

	Str.
9. Alkilowanie, arylowanie i procesy pokrewne	402
10. Acylowanie i karboksylowanie	404
11. Uwodornianie i odwodornianie	406
12. Utlenianie	409
13. Polimeryzacja	415
14. Kondensacja i polikondensacja	419
Rozdział III. Podsumowanie problematyki związanej z fabrykacją półproduktów organicznych	424
Literatura do części czwartej	430

Część piąta

OD PÓLPRODUKTÓW DO WYROBÓW KOŃCOWYCH

Wstęp	431
Rozdział I. Tworzywa plastyczne (plastomery)	432
Rozdział II. Chemia i technika włókna sztucznego i syntetycznego	453
Rozdział III. Nowe kierunki w technologii barwników syntetycznych	468
Rozdział IV. Chemia przemysłowa w służbie zdrowia	494
Rozdział V. Zakończenie	511
Literatura do części piątej	519
Skorowidz autorów	521
Skorowidz rzeczowy	523



PRZEDMOWA

Podział technologii chemicznej na nieorganiczną i organiczną jest już od dawna niewystarczający. I to nie tylko dlatego, że obie dziedziny przenikają się współcześnie tak ściśle i tak wszechstronnie, iż czasem wyłania się formalna trudność zaszeregowania całego kompleksu zjawisk do określonego działu chemii. Typowym przykładem takiego stanu rzeczy są np. tworzywa silikonowe, dla których dawny podział jest już nieaktualny. Takich dwustronnych i ścisłych powiązań nowoczesna chemia przemysłowa zna znacznie więcej.

Ponadto jednak cały materiał technologii chemicznej rozrasta się obecnie tak wszechstronnie i tak szybko, że nawet najbardziej szczegółowe podziały tej nauki zaczynają zawodzić. W ciągu stosunkowo krótkiego czasu z określonej specjalności oddzielają się nowe i samodzielne nauki technologiczne. Jeszcze przed ćwierćwieczem wyodrębniło się jako całość np. technologię chemiczną paliw; obecnie i ona rozpadła się na szereg węższych specjalności o własnej i całkiem specyficznym problematyce. Taki sam stan powstaje dziś w zakresie wielkich syntez organicznych i nieorganicznych, włókien sztucznych i syntetycznych, przeróżnych tworzyw plastycznych itd.

Obrazowo zjawisko to można by wyrazić przyrostem ilości monograficznych skryptów technologicznych sięgających się z roku na rok na stole adepta wiedzy o chemii przemysłowej. W ten sposób zacierają się stopniowo i niedostrzegalnie zarysy całości chemii stosowanej, jej potężnych i przełomowych osiągnięć, jej przebojowej roli w współczesnej wytwórczości przemysłowej i rolnej, jej ukrytych powiązań z całokształtem struktury gospodarczej i tych bezcennych wartości, które wnoszą do ogólnego bilansu wielkiego postępu technicznego.

Niniejsze opracowanie podjął autor w tym celu, aby oddać do rąk zarówno studiujących nauki chemiczne, jak też i wszystkich zainteresowanych przyszłym rozwojem gospodarczym Polski, pewnego rodzaju „przewodnik” po labiryncie nowoczesnej chemii przemysłowej. Syntetyzując i upraszczając złożoność tej problematyki, skracając obraz perspektywiczny i poświęcając często dokładność oraz wyrazistość

szczegółów na rzecz jednolitości i całości obrazu autor usiłuje rozbudzić w Czytelniku żywsze zainteresowanie i głębsze zrozumienie dla tej metodyki pracy, która stała się dźwignią osiągnięcia przez chemię przemysłową tak przełomowych zdobyczy.

Zrozumienie zaś istoty tych zjawisk otwiera przed każdym wytrwałym i czynnym społeczeństwem możliwość uczestniczenia we wspaniałych osiągnięciach nowoczesnej chemii przemysłowej, zmierzających do wszechstronnego rozwoju gospodarczego zbudowanego na fundamencie własnej pracy twórczej.

**OGÓLNY POGLĄD NA ROLE, ROZWÓJ I WSPÓŁCZESNY
STAN CHEMII PRZEMYSŁOWEJ**

Rozdział I

**FAZY ROZWOJOWE PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
W PERSPEKTYWIE HISTORYCZNEJ**

Początki przemysłu chemicznego giną w mrokach zarania cywilizacji. Od czasów zamierzchłych ludzkość posługiwała się różnymi procesami przetwórczymi, których podstawą — przez długi czas nieświadomą — były określone reakcje chemiczne. Wytwarzano więc barwniki naturalne pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, stosując je do barwienia tkanin lub skór, produkowano smołę drzewną, kauczuk naturalny, a nawet niektóre leki czy trucizny, posługiwano się już procesami fermentacyjnymi, niebawem poznano sposób wytwarzania i użyteczność mydła i rozwinięto na szerszą skalę garbarstwo. Ponadto metalurgia, początkowo metali kolorowych, a później również żeliwa i stali, dochodziła w różnych okresach i w różnych krajach do zadziwiającej doskonałości i rozkwitu. Z upływem czasu i z rozwojem cywilizacji chemia przemysłowa rozrastała się systematycznie choć powoli. Tak więc od najwcześniejszych stuleci n. e. aż prawie pod koniec XVIII w. opanowano nie tylko nowe procesy metalurgiczne — a w tym wytwarzanie np. stali wolframowej w klingach damasceńskich, wytwarzanie prochu strzelniczego — ale również produkowano już główne kwasy mineralne: azotowy, siarkowy i solny, wyodrębniono chlor, wytwarzano wapno bielące oraz opanowano fabrykację gazu świetlnego, koksu, amoniaku, olejków eterycznych, pachnideł, a od 1787 r. i sody metodą Leblanca itp. Jednakże prawie wszystko co w tej dziedzinie zostało osiągnięte, podobnie zresztą jak i w innych działach wytwórczości przemysłowej, było albo zdobyczą powolnie akumulowanego empiryzmu, albo rezultatem czystego przypadku, albo wreszcie skutkiem bezpośredniego nacisku doraźnych potrzeb rozwiązanych przez zmysł inwencji i racjonalizatorstwa chemików lub pracowników przemysłowych.

Ta powolna linia rozwojowa wszelkiej pracy wytwórczej i przetwórczej uległa po raz pierwszy ostremu załamaniu w górę dopiero na przełomie XVIII i XIX stulecia. Zbliżając się ku naszej współczesności można



stwierdzić w sposób niewątpliwy nie tylko to, że przełomowe nowości w zakresie stosowanych metod pracy i osiąganých rezultatów stają się coraz głębsze, coraz częstsze i bardziej zasadnicze, ale również i to, że z upływem czasu impulsy tych przemian stają się coraz mocniejsze i skuteczniejsze. Stała ewolucja dochodzi wreszcie do tego punktu kulminacyjnego, że współczesna, postępową technika, stosowana czy to w potężnych kombinatach przemysłowych, czy też w urządzeniach górniczych, w instytucjach usług transportowych i telekomunikacyjnych, a ostatnio przyswajana i przez rolnictwo wielu krajów świata, musiałaby wydać się każdemu wytrawnemu fachowcowi z połowy ubiegłego wieku czymś — jeżeli już nie obcym i całkowicie niezrozumiałym — to w każdym razie rewolucyjnie nowym.

Niemniej jednak w wielu dziedzinach twórczej pracy ludzkiej tym przełomowym zmianom ulegały i ulegają w rzeczywistości elementy raczej uboczne i akcesoryjne niż podstawowe; w ciągu długich wieków istota rzeczy pozostaje wciąż ta sama, bez względu na to, czy realizowane zadanie jest wyłącznie dziełem rąk ludzkich, czy też współdziałały tu również choćby bardzo skomplikowane maszyny. Przy układaniu nawierzchni asfaltowych w starożytnym Babilonie, przy wznoszeniu potężnych budowli w Chinach czy na Krecie, przy konstruowaniu najstarszych statków morskich na wyspach Oceanu Południowego, przy wytapianiu i obróbce różnych metali w starożytnych Indiach, przy produkcji tkanin wełnianych, ceramiki ozdobnej i szkła, mebli, galanterii, papirusów, jedwabi malowanych na Dalekim Wschodzie, w Egipcie faraonów, w handlowo-żeglarskiej Fenicji, w archaicznej Grecji, w Etrurii, a później w średniowiecznej Wenecji, Bizancjum czy Brugii przyświecały te same założenia i te same cele użytkowe, stosowane były często te same surowce i te same procesy przetwórcze, które są miarodajne i współcześnie.

Nieco inaczej natomiast przedstawia się w perspektywie historycznej obraz wielkiej ewolucji i rozwoju przemysłu chemicznego. Niewątpliwie i w tym wypadku ciąży i silny wpływ wywierał czynnik mechanizacji produkcji, ogarniający od początku XIX w. systematycznie zarówno całą wytwórczość przemysłową, jak i urządzenia komunikacyjne. Wielokrotnie poważniejsze znaczenie zyskał tu jednak fakt, że w latach siedemdziesiątych XVIII w. zastosowano po raz pierwszy ściśle, matematycznie wyrażalne kryteria w odniesieniu do podstawowych procesów chemicznych, w szczególności do procesu spalania substancji organicznych. Zapoczątkowana w ten sposób prawdziwa symbioza nauki i przemysłu chemicznego, utrwalana i konkretyzowana nieustannie, rozwijana obustronnie coraz bardziej systematycznie i świadomie, przyniosła po kilku dziesięcioleciach wprost nieoczekiwane wielkie i pozytywne rezultaty. Wyraziły się one silnym przyspieszeniem rozwoju przemysłu chemicznego w pierwszej fazie oddziaływania, a bardzo znacznym zróżnicowa-

niem wytwórczości oraz powołaniem do życia licznych, wysokowartościowych i pracochłonnych, a indukowanych bezpośrednio przez prace badawczo-naukowe nowych i wielkich gałęzi produkcji chemicznej w fazach następnych. Pod bezpośrednim oddziaływaniem tego czynnika naukowego droga od zaobserwowania jakiegoś zjawiska do jego ścisłego wyjaśnienia i od wyjaśnienia do przemysłowej realizacji skróciła się niepomiaralnie. Ileż to jaskrawych przykładów można zaczerpnąć z przeszłości historycznej, wskazujących na to, że najwspanialsze idee technologiczne i przełomowo ważne zagadnienia produkcyjne nie zdołały wywołać najmniejszego oddźwięku praktycznego i to przede wszystkim dlatego, że nie posiadały one wówczas należytej podbudowy naukowej. Jeden z współczesnych historyków chemii stosowanej podaje¹ np., że już w 1665 r. niejaki R. Hooke uzasadniał, iż — podobnie jak to czyni jedwabnik — musi być możliwe sztuczne wytwarzanie takiej kleistej cieczy, która — wyciskana przez małe otworki — po skrzepnięciu tworzyłaby długie, błyszczące i wytrzymałe włókno, podobne do jedwabiu. Ten sam autor przytacza m. in., że w Chinach starodawnych stosowano z powodzeniem tzw. zielone nawożenie wyczerpanych gruntów, że w starożytnej Persji czczono płomyki gazowe wydobywające się z wnętrza ziemi, że na samym początku XVIII w. stwierdzono, iż w burakach zawarty jest w znacznych ilościach ten sam cukier, który uzyskuje się z trzciny cukrowej uprawianej w krajach egzotycznych i który importuje się do Europy po wysokich cenach. Fakty te, i wiele innych podobnych, nie powodowały w ciągu długich wieków żadnych praktycznych konsekwencji. Stosunkowo najprędzej, bo już po upływie stu lat, podjęto pierwsze nieśmiałe próby produkcji cukru buraczanego, a to dzięki specyficznej sytuacji polityczno-gospodarczej w ówczesnej Europie kontynentalnej. Idea produkcji sztucznego czy syntetycznego włókna oczekiwiała 250 lat na swoje szanse realizacyjne. Pod koniec XIX stulecia odkryto w Europie ponownie prastarą chińską zasadę zielonego nawożenia pól, a w Persji dopiero w XX w. powiązano fakt „świętych płomieni“ z obecnością bogatych źródeł ropy naftowej i gazów ziemnych.

Przeoczenie podobnych możliwości przez współczesną chemię przemysłową, operującą kryteriami naukowymi, jest z reguły wprost niemożliwe. Co więcej, dzisiejsza chemia stosowana zerwała związek z własną historią i ma już tak samo mało wspólnego z założeniami i celami, z metodami pracy i z dyspozycyjnością wyposażenia przemysłu z okresu czystego empiryzmu, co np. obecna zmotoryzowana i zelektryfikowana technika komunikacyjna z techniką ruchu i transportu zarówno w okresie starorzymskim, jak i w okresie wielkiej rewolucji francuskiej. Wszystko bowiem co stanowi samą istotę nowoczesnej chemii przemysłowej, a więc zarówno jej koncepcję teoretyczną, jak i jej schemat ruchowo-operacyjny, uległo w ciągu ostatniego stulecia zasadniczym, głębokim i nieodwracalnym przemianom zarówno w sensie ilościowym,

jak i jakościowym. Długa droga tego przemysłu: od naturalnego surowca do produktu gotowego, poprzez cały, silnie rozgałęziony łańcuch fizycznie i chemicznie przetworzonych materiałów wyjściowych i długie szeregi różnych półproduktów, zamyka w sobie tyle do niedawna nieznanych operacji, tyle technologicznych nowości, taką pełnię nowych materiałów pomocniczych, tyle najsubtelniejszych, głęboko i wszechstronnie przemyślanych rozwiązań chemicznych i fizykochemicznych, termicznych i energetycznych, materiałowych i konstrukcyjnych, że z przeszłości łączy go tylko wspólna nazwa i niezmienna budowa strukturalna konkretnych cząsteczek chemicznych. Ale droga, która symbolizuje dwa punkty historyczne: od chemii empirycznej do chemii naukowej, od chemii prymitywnej i jakościowo ograniczonej do chemii skomplikowanej i wysoce zróżnicowanej, nie była ani łatwa, ani krótka, ani nawet jednolita czy jednokierunkowa.

W tej nowszej fazie ewolucyjnej można wyodrębnić dość wyraźnie trzy kolejne i różne okresy rozwojowe.

Okres pierwszy, trwający do 1855 r., charakteryzuje się ogólnie udoskonaleniem metod przetwórczych głównie w zakresie przemysłu nieorganicznego, zapoczątkowaniem systematycznej rozbudowy przemysłu organicznego oraz wyraźnym przyspieszeniem tempa rozwojowego całości tego przemysłu. Znaczny postęp rysuje się wówczas w fabrykacji kwasów nieorganicznych, a przede wszystkim najważniejszego z nich kwasu siarkowego; szybko rozwija się produkcja sody, podjęta zostaje wytwórczość sody żrącej i wielu soli nieorganicznych; obok tego powstaje produkcja eteru etylowego, formaldehydu, kwasów szczawowego i mrówkowego, a udoskonala się fabrykację gazu węglowego, koksu, spirytusu drzewnego, octanu wapniowego i kwasu octowego, gliceryny, mydła i oczywiście cukru buraczanego. Niektóre z osiągnięć tego okresu, choć nie budzą jeszcze szerszego zainteresowania, posiadają jednak — jak się okaże w dalszej przyszłości — fundamentalne i zasadnicze znaczenie. Jest to przecież okres, w którym powstaje w załączku produkcja nawozów sztucznych: na 1846 r. przypadają początki fabrykacji superfosfatu, a w 1850 r. wywóz saletry chilijskiej, wynoszący ok. 23 tys. ton, dochodzi już do poważniejszego znaczenia. Drugim ważkim faktem są technologiczne odkrycia w dziedzinie substancji wielko-cząsteczkowych: na lata 1839—1841 przypada odkrycie i opatentowanie metody wulkanizacji kauczuku, w 1846 r. otrzymano na drodze nitrowania celulozy bawełnę strzelniczą, a w r. 1851 wytworzono na tej samej podstawie kolodium, zyskujące niebawem znaczenie zarówno w medycynie, jak też i w fotografii. Wreszcie w tym okresie następuje start chemii farmaceutycznej: od 1832 r. dysponuje się chloroformem, a nieco później przeprowadzono syntezę kwasu salicylowego. Z prac laboratoryjnych dwa osiągnięcia spośród dużego dorobku naukowego zasługują na szczególne podkreślenie: w 1828 r. dokonano syntezy mocz-

nika z surowców nieorganicznych, obalając granice pomiędzy chemią nieorganiczną a organiczną, budząc zarazem żywe zainteresowanie dla metodyki syntez; nieco wcześniej zaś odkryto możliwość wytwarzania łuku elektrycznego oraz sposób zastosowania pieca elektrycznego, a więc te czynniki, które w kilkadziesiąt lat później zapoczątkują wielki rozwój elektrochemii przemysłowej.

Drugi okres rozwojowy, zamykający się w latach 1856—1900, może być scharakteryzowany tylko przy świadomym uproszczeniu i scałkowaniu lawinowo rozrastających się faktów i zjawisk; małe i incydentalne osiągnięcia w tej dziedzinie uzyskane na początku okresu wyrastają w ciągu kilku dziesięcioleci do zjawisk o znaczeniu światowym. Przy dominującym współdziałaniu pracowni naukowych i po wyjaśnieniu strukturalnej budowy benzenu następuje w tym czasie wprost gorączkowa aktywność przemysłów opartych na surowcach i półproduktach szeregu aromatycznego. Zarazem, przełamując rozliczne trudności, zakłada się wówczas podstawy, a czasem wielkoprzemysłowe podwaliny pod rozbudowę kilku nowych działów przemysłu chemicznego, opartych na zupełnie nowych metodach pracy. Syntezy pierwszych barwników sztucznych, mauveiny i fuksyny, w 1856 r. do których przyczynił się polski uczyony J. Natanson, jest więc przełomem, który zapoczątkował świetny rozwój przemysłu barwników syntetycznych, a zarazem stał się podniętą do rozbudowy prac badawczo-naukowych w zakresie chemii związków aromatycznych na największą skalę. W latach 1858—1860, każdy miesiąc przynosił w tej dziedzinie nowe i zdumiewające zdobycze; ale skutki wtórne często były jeszcze donioślejsze niż rekordy osiągane przy samej syntezie barwników. W wykładzie F. M. Perkina² o początkach przemysłu barwników tak ujmuje się ówczesną sytuację: „W tym czasie benzen był drogi i mocno zanieczyszczony; otrzymanie kwasu siarkowego o wyższych stężeniach było niezmiernie trudne. Cała ilość alizaryny stosowanej w farbiarniach pochodziła jeszcze z korzeni krapu, a w zakresie fabrykacji aniliny wyłoniły się poważne trudności ruchowe“. Teraz, pod naciskiem nieodpartych konieczności poczęły oddziaływać równocześnie wszystkie czynniki racjonalizacji, włączona została cała pomysłowość i inwencja twórcza, znalazły się środki inwestycyjne, by współdziałać w pokryciu szybko wzrastającego zapotrzebowania na materiały wyjściowe i pomocnicze o określonych wymaganiach jakościowych do syntezy barwników. Zatrzymując się tylko na datach przełomowych należy wspomnieć, że w latach siedemdziesiątych produkowano już na skalę przemysłową alizarynę syntetyczną, że odkryto już całą, wielką grupę barwników azowych. W latach dziewięćdziesiątych zaś z produkcją pierwszego barwnika czarnego zapoczątkowano fabrykację barwników siarkowych, a pod koniec tego dziesięciolecia zjawiał się na rynkach światowych jeden z najznakomitszych barwników: syntetyczne indygo. Równocześnie — pod wpływem tych samych zdobyczy naukowych — preparatyka farmaceutyczna poczęła przekształ-

cać się z laboratoryjno-aptecznej na przemysł zorganizowany w skali wielkofabrycznej. Rozwinięto wówczas wytwórczość alkaloidów, w latach osiemdziesiątych uruchomiono produkcję nowych, syntetycznych antypiretyków z aspiryną na czele, a w ostatnim dziesięcioleciu tego okresu odkryto obok różnych szczepionek pierwszy ważny produkt z grupy hormonów: insulinę, jak środek regulujący ilość cukru we krwi.

Specyficzne piętno na tym okresie wycisnęły jeszcze dodatkowo dwie grupy nowych przemysłów, tj. fabrykacja tworzyw plastycznych i włókna sztucznego oraz elektrochemia, które w stosunkowo bardzo krótkim czasie doszły do wielkiego znaczenia, oraz dwie nowe metody przeszczepione z pracowni naukowych do techniki przemysłowej, które w następnym okresie święcić będą wielkie tryumfy powodzenia i rozwoju, mianowicie reakcje ciśnieniowe i katalityczne. Tak więc w 1869 r. wytworzono pierwsze syntetyczne tworzywo plastyczne celuloide, tj. nitrocelulozę plastyfikowaną kamforą, a na początku lat dziewięćdziesiątych galalit, tworzywo pochodzenia kazeinowego. W załączku powstaje w tym samym czasie nowy, technologicznie subtelny przemysł jedwabiu sztucznego, dysponując w ciągu kilkunastu lat czterema różnymi metodami fabrykacyjnymi: nitrową, wiskozową, miedziowo-amoniakalną i octanową. Napotyka on jednak początkowo duże opory wśród konsumentów i nie odgrywa jeszcze poważniejszej roli wobec przemysłu bawełnianego. W zakresie przemysłu elektrochemicznego od 1884 r. powstają wciąż nowe działy produkcji, które po opanowaniu pierwszych trudności poczną rozrastać się niebawem do nieprzewidzianych rozmiarów.

Produkcja elektrolitycznego aluminium, wynosząca w 1884 r. zaledwie 11 ton, otworzy szybko cały nowy i potężny dział elektrometalurgii; prawie w tym samym czasie powstają zakłady elektrolizy wodnych roztworów chlorków, fabryki chloranów, piece elektryczne do produkcji karbidu, karborundu i grafitu sztucznego, zakłady elektrorafinacji miedzi i wytwórnie sodu i potasu metalicznego.

Bardzo wcześnie, bo już w 1866 r. zastosowano do produkcji dwumetyloaniliny ciśnienie robocze ok. 30 atn; jednakże z powodu trudności materiałowych metoda ta na razie nie znalazła szerszego zastosowania w przemyśle. Większe powodzenie miało zastosowanie w latach siedemdziesiątych reakcji katalitycznych przy produkcji chloru z kwasu solnego metodą Deacona. W kilkanaście lat później katalizatory były już używane w przemyśle chemicznym na dużą skalę. Jeżeli więc doda się do tego, że w omawianym okresie cała produkcja chemiczna wykazywała stały i silny rozwój ilościowy, że przybyły nowe i cenne nawozy sztuczne (tomasyna, sole potasowe), że powstała nowa i doskonalsza metoda produkcji sody, nowe metody produkcji lekarstw, preparatów fotograficznych, syntetycznych pachnideł, materiałów wybuchowych miotających i kruszących, że schematy ruchowe zostały powszechnie udoskonalone, a jakoś wytworów podniesiona, że wyniki kaloryczne w procesach fabrycznych uległy wy-

sokiej poprawie, to aktywna strona bilansu tego okresu staje się dostatecznie wyraźna.

Dalsza ewolucja przemysłu chemicznego w okresie trzecim i ostatnim, rozpoczynającym się z nowym stuleciem, przebiega szczególnie szeroką falą: obejmuje wszystkie działy chemii przemysłowej zapoczątkowane przed 1900 r. i powołuje do życia — pod bardzo różnorodnymi wpływami — nowe, liczne i nieznane dotychczas działy wytwórczości. Przemiany zachodzące w strukturze technicznej, ekonomicznej i geograficznej tego przemysłu są teraz coraz bardziej przełomowe, coraz bardziej łańcuchowe w konsekwencjach i bardziej powszechne.

Z punktu widzenia technicznego można stwierdzić ogólną tendencję rugowania starych, okresowych metod produkcji na rzecz procesów ciągłych, często z włączeniem bardzo wysokich ciśnień, bardzo różnorodnych i selektywnych katalizatorów, stosowanych coraz częściej i skuteczniej w odniesieniu również i do reakcji organicznych, z zastosowaniem nowych rozpuszczalników, nowych sposobów rozkładu termicznego i nowych procesów „jednostkowych” w syntezach organicznych. Szczególnie pod koniec tego okresu do wysokiego stopnia doskonałości dochodzą reakcje krakowania, polimeryzacji i kondensacji, operacje w fazie parowej oraz wszelkie fizykochemiczne procesy pomocnicze, jak adsorpcja, absorpcja i desorpcja, jak rozdrabnianie i odpylanie, jak destylacja azeotropowa itp. Przemysł chemiczny dysponuje już innymi niż poprzednio materiałami odpornymi na działanie korozji, na ciśnienia i temperatury, innymi surowcami i półproduktami, oczyszczanymi i przetwarzanymi przy zastosowaniu nowych, znacznie doskonalszych metod, wreszcie innymi, przeważnie automatycznymi systemami kontroli ruchu.

Z punktu widzenia ekonomicznego można stwierdzić również nową i znamioną tendencję zmierzającą do tworzenia dużych i wielofunkcyjnych jednostek fabrycznych, do wykorzystania wszelkich produktów ubocznych, wszelkich źródeł energii odpadkowej oraz do zaspokojenia wszelkich potrzeb rynkowych, wyłaniających się często nagle i z niespotykaną uprzednio siłą. Wreszcie w rozmieszczeniu przestrzennym wielkiego przemysłu chemicznego następują w tym okresie bardzo zasadnicze przesunięcia. Pod tym względem można wyodrębnić kilka etapów: pierwszy, trwający do 1914 r., w którym ujawnia się potężna terenowa koncentracja szczególnie przemysłu organicznego w Niemczech zachodnich i częściowo w Szwajcarii. W etapie drugim, trwającym do 1935 r., przemysł chemiczny rozrasta się wprost lawinowo w centrach gospodarczych czołowych mocarstw świata; od 1936 r. produkcja chemiczna — szczególnie pod wpływem różnych form gospodarki planowej — rozszerza się stopniowo na cały obszar kuli ziemskiej, redukując systematycznie zależność jednych krajów od drugich w tej dziedzinie.

W tym tryumfalnym pochodzenie rozwojowym chemii przemysłowej XX w. szczególnie kilka podstawowych działów wytwórczych zdobywa

szybko pozycję zupełnie pierwszorzędą. Tak więc jedną z najwcześniejszych i największych zdobyczy technologicznych jest rozwój syntetycznego przemysłu azotowego. Tak niedawno jeszcze uprzywilejowanym monopolistą światowym w zakresie związków azotowych typu azotanowego była saletra chilijska. W ciągu 30 lat role odwróciły się całkowicie: saletra naturalna stała się tylko ułamkiem produkcji saletry syntetycznej. Równocześnie rozwinęła się w tej dziedzinie ostra rywalizacja metod. Pierwsze rozwiązanie reprezentowane przez tzw. metody łukowe (Mościckiego, Birkelanda i Eydego, Schönherra i in.) z 1903/04 r. znalazło już w rok później poważnego konkurenta w metodzie cyjanamidowej (Polzeniusza, Rothege, Franka i Caro); w latach 1908—1911 rozwiązana została początkowo teoretycznie, następnie w instalacji pilotowej synteza amoniaku przez Habera i Boscha. W latach 1912—1913 uruchomiono już poważniejszą instalację syntezy amoniaku w Oppau, a w 1917 r. wielką fabrykę syntezy w Leuna; odtąd opracowano i opatentowano liczne odmiany tej metody (np. Claudea, Casale, Fausera, Nitrogen-Engineering Company, Mont-Cenis...), a wiele z nich znalazło szerokie zastosowanie przemysłowe, wypierając przede wszystkim starsze metody łukowe. W tym samym czasie, tj. do 1914 r. rozwiązane zostało podstawowe zagadnienie produkcji kwasu azotowego przez spalanie amoniaku na kontakcie platynowym. I ta koncepcja wykazała w ciągu następnych lat wielką żywotność, umożliwiając wreszcie produkcję czystego i stężonego kwasu azotowego w jednolitej operacji i w aparaturze wysoce pomysłowej.

Podobnie i w zakresie produkcji nawozów fosforowych można odnotować w omawianym okresie wielki rozwój ilościowy i wprost olbrzymi postęp technologiczny. Nowością rokującą przełomowe powodzenie w tej dziedzinie było zastąpienie kwasu siarkowego przy rozkładzie wysoko-procentowych apatyków kwasem azotowym.

W zakresie chemii organicznej dominować zaczęły teraz w zastosowaniu wielkoprzemysłowym syntezy związków alifatycznych. Najpotężniej rozwinął się łańcuch syntez na podstawie przerobu mieszaniny tlenku węgla i wodoru ($\text{CO} + \text{H}_2$). Już na początku lat dwudziestych zrealizowano na tej zasadzie syntezę metanolu, a następnie F. Fischer przepracował — opatentowaną już wcześniej przez I. G. Farben — metodę syntezy alkoholów, kwasów alifatycznych, aldehydów i ketonów na drodze katalitycznej. W 1925 r. F. Fischer i H. Tropsch opublikowali bezciśnieniową metodę syntezy węglowodorów benzynowych. Pierwsze próby przemysłowej realizacji tej metody zostały podjęte w 1932 r. W latach następnych przybierały stopniowo w tej dziedzinie liczne nowe pomysły i patenty, przede wszystkim zaś ważne przemysłowe metody stosujące ciśnienia średnie, metody, zezwalające na produkcję parafin stałych z bardzo wysoką wydajnością, metody prowadzące do syntezy alkoholów alifatycznych o zawartości 9—20 atomów węgla w cząsteczce itp. Elastyczność i rozwój tych metod były tak wielkie, iż można było wówczas twier-

działanie nie bez naukowego uzasadnienia, że w zależności od zastosowanych katalizatorów i innych parametrów ruchowych, przyjmując jako materiał wyjściowy gaz wodny względnie mieszaninę $\text{CO} + \text{H}_2$, można praktycznie zsyntetyzować wszystkie podstawowe związki szeregu alifatycznego³. Drugi podobny cykl syntez zaczął powstawać od 1915 r. na podstawie acetyleny jako surowca wyjściowego, i trzeci — wykazujący, zwłaszcza w ostatnim dziesięcioleciu omawianego okresu, wprost zdumiewającą dynamikę rozwojową — operujący grupą węglowodorów olefinowych, w szczególności etylenem.

W przemysłach karbochemii i petrochemii nastąpiły w tym czasie przemiany bardzo istotne. Okazało się przy tym, że chemia przemysłowa pracująca na podstawach naukowych może w wypadkach konieczności rozwiązać najtrudniejsze i najsprzeczniesze zadania. W czasie pierwszej wojny światowej pod naciskiem potrzeb wyłonił się postulat wytwarzania podstawowych produktów węglopochodnych z ropy naftowej po jednej stronie linii podziału, podczas gdy po drugiej stronie konieczności wymagały zwiększenia produkcji benzyn i smarów, a więc typowych produktów naftowych na podstawie węglopochodnych. Oba cele zostały w zasadzie osiągnięte. Postulaty dochodzące w latach następnych do przemysłu naftowego od strony zapotrzebowania rynkowego ulegały ciągłym zmianom. Dawniejsze założenie technologiczne — uzyskanie jak największej wydajności frakcji naftowej i stałych parafin z ropy naftowej — przestało być aktualne jeszcze przed pierwszą wojną. W latach powojennych cele przetwórcze przemysłu rafineryjno-naftowego odwróciły się całkowicie: chodziło już o zredukowanie frakcji naftowej do minimum, a podniesienie frakcji benzynowej do maksimum. W drugim dziesięcioleciu XX w. dość znaczne ilości paliw ciekłych pochodzenia naftowego przetwarzano na paliwo gazowe; od czwartego dziesięciolecia — wprost odwrotnie — bardzo znaczne i coraz znacznie większe ilości paliw gazowych przerabia się na węglowodory ciekłe typu benzynowego. Wszystkie te zadania zostały technologicznie rozwiązane wzorowo w bardzo krótkim okresie czasu. Ale wówczas wyłoniły się zupełnie odmienne i nowe wymagania jakościowe co do benzyn, nieosiągalne przy stosowaniu wypróbowanych metod krakowania termicznego i katalitycznego. W latach czterdziestych poczęto więc realizować przemysłowo nowe i wysoce pomysłowe metody przeróbki benzyn, umożliwiające w pełni zaspokojenie najwyższych wymagań jakościowych w stosunku np. do benzyn lotniczych. Gdy zaś został tu osiągnięty poziom praktycznej doskonałości, wówczas w konsekwencji wynalazku silnika odrzutowego omawiane osiągnięcia poczęły tracić nieco na swym znaczeniu. Podobnie przełomowe osiągnięcia można zapisać na rachunku przemysłu przetwórczo-węglowego. Zrealizowano w tym czasie na skalę wielkoprzemysłową proces uwodornienia węgla i ich pochodnych, zmieniono całkowicie metody przeróbki smoły węglowej, rozbudowano i racjonalizowano w stopniu najwyższym cały potężny dział koksownictwa, zaini-

ejowano zgazowanie podziemne węgla w pokładach, rozwiązano pomyślnie problem zgazowania węgla brunatnych, zastosowano szereg nowych metod zgazowania węgla i brykietów w generatorach tlenowych, operujących bardzo różnymi założeniami ruchowymi (generatory odciekowe, ciśnieniowe, fluidyzacyjne itd.), przekształcając dawny, okresowy system produkcji gazu wodnego na ciągły, a niskokalorycznego gazu generatorowego na paliwo o bardzo szerokiej skali kaloryczności.

Czwartą grupą rejestrującą w tych latach niepospolity stopień rozwoju i zróżnicowania są przemysły mas plastycznych oraz włókien sztucznych i syntetycznych. Włókna sztuczne znane były już w okresie poprzednim, ale realizacja wielkoprzemysłowa przypada głównie na lata 1910—1930. W 1929 r. kapitał zainwestowany w przemyśle jedwabiu sztucznego w świecie przekraczał już 4 mld franków złotych, a ilość zatrudnionych w tym przemyśle robotników dosięgała 300 tys. W tym właśnie czasie rozpoczyna się nieśmiały start włókien syntetycznych. W 1928 r. odkryto włókna poliamidowe, a w 10 lat później wprowadzono już na rynek zbytu te wyroby pod nazwą nylonu i perlonu. W latach 1931—1935 odkryto szereg nowych materiałów wyjściowych do produkcji włókna syntetycznego, jak polimery pochodne kwasu akrylowego, następnie polietylen i in. W parę lat później rozpoczęto też produkcję tych włókien na skalę przemysłową, a wśród nich tworzywa tak dziś znane i szeroko rozprowadzone, jak włókno poliakrylonitrylowe (Orlon, PAN) i poliestrowe (Terylen). Obecnie jest to potężny i samodzielny przemysł, który dodatkowo spowodował nagły rozwój produkcji wielu surowców i materiałów wyjściowych, a przede wszystkim kwasu adypinowego, kaprolaktamu, cykloheksanolu, kwasu dwumetylotereftalowego, glikolu etylenowego, akrylonitrylu, chlorków winylu i winylidenu i wielu innych.

Znacznie wcześniej ugruntowała się nowa i wielka dziedzina chemii przemysłowej tworzyw i mas plastycznych. Momentem przełomowym był tu okres 1907—1909, w którym poznano pierwsze tworzywo plastyczne uzyskane z materiałów nieplastycznych, tj. bakelit. Na 1910 r. przypadają pierwsze próby — zresztą niezbyt udane — otrzymywania syntetycznego kauczuku na podstawie izoprenu. W latach następnych, po bardzo obszer- nym i wnikliwym przepracowaniu zagadnienia w laboratoriach badaw- czych, podjęto produkcję żywic sztucznych winylowych, mas gliptało- wych, akrylowych (jak np. pleksiglas) oraz kauczuku z butadienu i wielu innych produktów polimeryzacji i polikondensacji o najszerszym zasto- sowaniu w technice współczesnej. Jednym ze stosunkowo najświeższych osiągnięć (1944 r.) jest uruchomienie nowego działu tworzyw sztucznych, szczególnie odpornych na działanie wyższych temperatur, tak zwanych silikonów.

Jeżeli obecnie na tło omówionych właśnie, a gatunkowo tak ważnych osiągnięć z zakresu kilku działów chemii przemysłowej rzuci się obraz nieznanego w całej przeszłości postępu i przewrotu, jaki dokonał się w cią-

gu ostatniego 25-lecia w zakresie technologii preparatów leczniczych i farmaceutycznych, to dopiero wówczas uwypukli się całe znaczenie skutków ścisłej współpracy nauki z współczesną chemią techniczną. Nowości wprowadzone do terapii w pierwszym ćwierćwieczu XX w. stanowiły już duży krok naprzód w produkcji środków lekarskich. Przykładowo można wymienić niektóre z najważniejszych: w 1903 r. przeprowadzono syntezę adrenaliny oraz podjęto wyrób weronalu, helmitolu i licznych preparatów pochodnych kwasu barbiturowego; w 1905 r. weszła do użytku nowokaina, a w 1907 r. bromural; na ten sam rok przypada niezmiernie ważne odkrycie salwarsanu; 1908 r. oddaje do dyspozycji lecznictwa kardiotoninę, diplosal i eufylinę; w 1910 r. przybywa adalina, w 1911 atofan, w 1913 istizin i szereg preparatów bizmutowych, w 1914 dial itd., itd. Sumarycznie można stwierdzić, że gdy w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku medycyna rozporządzała znikomą ilością syntetycznych preparatów organicznych, to ok. 1930 r. liczba ich wynosiła już kilka tysięcy. Niemniej jednak należy stwierdzić, że cała ta ewolucja twórcza i nowatorska nie wykraczała jeszcze poza ramy zjawisk spotykanych i w innych działach produkcji chemicznej. Pierwsze jakościowo wielkie i przełomowe zdobycze chemii leczniczej przypadają na lata trzydzieste: odkryto wówczas i wprowadzono z powodzeniem do praktyki klinicznej całą nową grupę związków, tzw. sulfonamidów, służących do zwalczania infekcji bakteryjnych; następnie wyjaśniono budowę, znaczenie i rolę niektórych witamin w żywym organizmie, po czym wyodrębniono w czystej postaci witaminę E i dokonano syntezy witaminy B₁; wprowadzono do praktyki leczniczej insulinę protaminową; rozpoznano i określono właściwości pierwszego antybiotyku, penicyliny, podejmując pod sam koniec dziesięciolecia produkcję tego zbawczego leku; wreszcie w latach 1938—1939 i w następnych podjęto produkcję nowych środków owadobójczych, w tym DDT (1944) uzyskując przy ich pomocy zdumiewające rezultaty w zwalczaniu szeregu najbardziej rozpowszechnionych infekcji, roznoszonych przez owady. W następnym dziesięcioleciu (1941—1950) osiągnięcia praktyczne przewyższają wszelkie, najbardziej optymistyczne przewidywania. Tak więc rozwinięto na wielką skalę produkcję penicyliny; w 1944 r. wydzielono nowy, ważny antybiotyk: streptomycynę oraz po wielu latach wysiłków i badań zrealizowano pełną syntezę chininy. W 1946 r. lecznictwo przeciwgruźlicze otrzymało tak znakomite leki, jak kwas p-aminosalicylowy (PAS) i conteben (ATBI); w roku następnym wyodrębniono chloromycetynę (chloramfenikol), a w 1948 r. aureomycynę i witaminę B₁₂ w czystej postaci. Rok 1950 przynosi dalszą ważną pozycję w grupie antybiotyków, tj. wyodrębnienie terramycyny. W tym samym czasokresie wprowadzono do terapii kilka grup nowych środków antyhistaminowych. Ta fala postępu i dużych osiągnięć spiętrzona w tej dziedzinie w latach 1930—1950 z takimi rezultatami, nie zmniejszyła swojej siły w latach następnych. Lecznictwo gruźlicy uzyskało w 1952 r. nowy, cenny lek:

rimifon (hydrazyd kwasu izonikotynowego, neoteben); w grupie hormonów-steroidów przybyła w 1953 r. elektrokortyna, a listę narkotyków syntetycznych powiększyła petidyna.

W okresie 1947—1949 przeprowadzono próbnie przy pomocy nowych środków, w tym i DDT, systematyczną walkę z infekcją malarii na Ceylonie; na skutek tej akcji ilość śmiertelnych wypadków z powodu malarii zredukowano do połowy. Jeszcze wyższe rezultaty uzyskano w okręgach malarycznych południowej Europy: liczbę zachorowań na malarię obniżono w ciągu kilku lat ze wskaźnika 100 na 5. Walka z gruźlicą i innymi chorobami infekcyjnymi wydaje już obecnie zdumiewająco korzystne rezultaty. Przy upowszechnieniu tych leków i zabiegów na obszar całej kuli ziemskiej, a więc na skutek wyćpienia niektórych chorób i przedłużenia życia ludzkiego średnio o lat pięć, wzrost dochodu społecznego jednej tylko generacji przewyższy kilkakrotnie koszt materialny drugiej wojny światowej. Oto chemia lekarska otworzyła drogi skompensowania części krzywd wyrządzonych zbiorowości ludzkiej przez działania i politykę wojenną.

Cała ta lista wielkich i ważkich osiągnięć chemii przemysłowej, uzupełniana tylko przykładowo i wrywkowo elementami oceny wartościowej, nie wyczerpuje oczywiście nawet tylko najistotniejszych zdobyczy naukowych i technologicznych tego przemysłu. W tym całkowicie schematycznym obrazie historycznej ewolucji nie można jednak pominąć milczeniem przynajmniej niektórych z niewymienionych dotychczas osiągnięć. Tak więc w pierwszym dziesięcioleciu XX w. opracowano tak przemysłowo ważny proces jak katalityczne utwardzanie tłuszczów, jak syntezy kamfory oraz tioindyga i wielu innych barwników; w następnym dziesięcioleciu realizuje się olbrzymi rozwój całej elektrochemii, konkretyzuje się nowa fala osiągnięć w przemyśle barwnikowym, operującym nowymi półproduktami, nowymi grupami barwników i nowymi metodami wywoływania barwy na włóknie, ustalają się pierwsze ważne przesunięcia w przemyśle fermentacyjnym (np. gliceryna fermentacyjna), powstają całe działy fabrykacyjne syntetyzowania deficytowych surowców i materiałów wyjściowych, półproduktów i wytworów gotowych. W związku z nagłym rozwojem przemysłu samochodowego powstaje w tym czasie duży przemysł lakierów nitrocelulozowych. Dalszą konsekwencją była szybka rozbudowa, częściowo w oparciu o nowe metody wytwórcze, produkcji takich rozpuszczalników, jak aceton, alkohol butylowy, estry butylowe, etylowe, metylowe i wiele innych. Te świeżo zapoczątkowane produkcje, w latach trzydziestych dochodziły już do wytwórczości po kilkaset tysięcy ton rocznie na poszczególny związek (np. alkohol butylowy). W latach czterdziestych i pięćdziesiątych do dużego znaczenia dochodzi produkcja pierwiastków rzadkich, jak uran, tor, tytan, niob, tantal, german i inne; wielki przewrót zarysowuje się w technice operowania gazami skroplonymi, gazami pod wysokim ciśnieniem, nowe osiągnięcia rejestruje technologia materiałów wybuchowych itp. Wreszcie w wyniku ścisłej współpracy

chemii z fizyką zrealizowano osiągnięcie tej miary, iż niezwłocznie poczęło ono usuwać w cień wszystkie wielkie zdobycze ubiegłych dziesięcioleci. Tym faktem, który wycisnął tak znamienne piętno na współczesnej technice, był moment uruchomienia pierwszego reaktora atomowego, a następnie pierwszego generatora elektrycznego opartego na materiałach rozszczepialnych. Obecnie nie można już wątpić, że pokojowe zastosowanie energii atomowej pocznie wywierać przemożny wpływ również na problematykę nowoczesnej chemii przemysłowej, potęgując konsekwencje wtórne z upływem czasu do granic przekraczających najśmielsze przypuszczenia.

Rozdział II

BODŹCE I TENDENCJE ROZWOJOWE

1. Wstęp

Nawet tak uproszczony, skondensowany i na razie sprowadzony prawie wyłącznie do elementów jakościowych obraz rozwoju przemysłu chemicznego jak właśnie nakreślony wskazuje dobitnie, że dział ten zarówno pod względem strukturalnym, jak i ruchowym różni się zasadniczo od przemysłów przetwórczo-mechanicznych. Przemiany zachodzące w innych, podstawowych gałęziach gospodarstwa społecznego na przestrzeni całych dziesięcioleci są jakościowo znacznie powolniejsze, a ilościowo bardziej fragmentaryczne niż w chemii przemysłowej. Tu zaś wszystkie elementy składowe produkcji od surowców i materiałów wyjściowych poprzez półprodukty aż do wyrobów gotowych, od urządzeń do metod wytwórczych, od jakości do ilości, od zasadniczych, a często nieoczekiwanych zmian zapotrzebowania aż do zróżnicowanych wymagań normalizacyjnych, są stale płynne, ustawicznie zmienne i ruchome. Wynika to częściowo z samej istoty, z samego założenia procesów chemicznych. Nie tylko każda faza przetwórcza operuje tu jakościowo odmiennymi materiałami, ale ponadto sama metoda przetwórcza powodować może zmiany w przebiegu reakcji chemicznych. Ten sam surowiec prowadzi często do odmiennych półproduktów lub wyrobów i odwrotnie te same produkty można uzyskać z całkowicie różnych materiałów wyjściowych. Jeszcze ważniejsze jest to, że niejednokrotnie znikoma różnica w warunkach procesu technologicznego wywierać może nieproporcjonalnie wielki wpływ na rezultat końcowy. Subtelność operacji chemicznych jest tak wielka, że zmiana temperatury reakcji o kilka stopni, zmiana katalizatora, zmiana ciśnienia, zmiana czasu reakcji nawet o ułamek sekundy, różnica w proporcji reagujących mas, przesunięcie charakteru środowiska reakcji w kierunku kwasowym, obojętnym lub zasadowym (pH), utleniającym lub redukującym, odmiana w konstrukcji lub materiale aparatury itd. wywołać może decydujące



zmiany w przebiegu procesu przetwórczego, w jego skuteczności i jego wydajnościach, tj. w podziale na produkty pożądane i niepożądane. A gdziekolwiek pocznie się sondować i badać ewolucję poszczególnych procesów chemicznych, wszędzie ujawni się to samo zjawisko, wynikające z różnorodnych, nawet zupełnie ubocznych przyczyn: zjawisko zmienności i płynności elementów składowych chemii przemysłowej. Tak np. w całym szeregu gałęzi tego przemysłu ujawnia się ważki w konsekwencje faktu funkcyjnego powiązania ilościowego różnych produktów (gazownie, koksownie, rafinerie ropy, fabryki półproduktów i barwników itd.). Wpływa to czasem decydująco nawet na zmianę metod produkcyjnych. A więc przy elektrolizie roztworu soli kuchennej otrzymuje się na 1,1—1,2 kg technicznego NaOH ok. 1,0 kg chloru. Te ilości są ze sobą funkcyjnie związane. Ale w pewnych okresach poszukiwanym produktem był wodorotlenek sodowy, a w innych chlor. Gdy zapotrzebowanie na sodę żrącą było proporcjonalnie znacznie większe niż na chlor, odwoływano się z konieczności do pomocy reakcji kaustyzacji węgla sodowego, którego produkcję trzeba było silnie zwiększać. Następnie jednak sytuacja zaczęła ulegać radykalnej zmianie. Najpierw chlor gazowy począł w wielu krajach wypierać zużycie wapna bielącego, a później zdobywał nowe i samoistne możliwości zbytu, tak że w ostatnim dziesięcioleciu zapotrzebowanie na chlor wzrastało stale dwukrotnie silniej niż na sodę kaustyczną. Wówczas zastosowano dodatkowo elektrolizę nie roztworu, ale stopionych chlorków sodowego, potasowego i magnezowego, ponadto wytwarzano chlor różnymi innymi metodami. Ostatnio powrócono nawet do zaniechanej, a teraz zmodyfikowanej i zmodernizowanej metody Deacona produkcji chloru z odpadkowego kwasu solnego, tworzącego się w dużych ilościach przy chlorowaniu związków organicznych.

Łańcuchowość przyczyn i skutków jest jedną z najbardziej znamienych cech chemii stosowanej. Przykładowo można przytoczyć, że np. bezwodny siarczan sodowy (Na_2SO_4), stanowiący ważny materiał pomocniczy dla kilku działów przemysłowych, był wytwarzany w fabrykach sody metodą Leblanca w dużych ilościach; z zastąpieniem tej metody przez metodę amoniakalną punkt ciężkości produkcji siarczanu przesunął się na wytwórnictwo kwasu azotowego z rozkładu saletry chilijskiej kwasem siarkowym. Niebawem i ta metoda została wyparta całkowicie przez syntezę, trzeba więc było odwołać się do samoistnych metod produkcji Na_2SO_4 . W przemyśle organicznym zmieniała się ustawicznie pozycja wielu materiałów wyjściowych i półproduktów. Tak np. fenol i homologi początkowo za bardzo uciążliwe składniki smoły węglowej wysokotemperaturowej, a później i wytłewnej. Ale nagły rozwój produkcji mas plastycznych, tzw. fenoplastów, a następnie i syntetycznych garbników wytwarzanych również na podstawie kondensacji fenoli z formaliną zmienił całkowicie obraz zapotrzebowania. Okazało się niebawem, że fenol pochodzenia smołowego nie jest w stanie pokryć wzrastających szybko potrzeb; nowemu zadaniu sprostały dopiero syntezы fenolu.

Wiele innych bardzo różnorodnych przyczyn czysto chemicznych, technicznych lub ekonomicznych wywoływało nieraz przełomowe zmiany a nawet kryzysy w różnych gałęziach przemysłu chemicznego. Przykładem może być produkcja kwasu siarkowego oparta swego czasu na przerobie siarki sycylijskiej; gdy cło wywozowe na tę siarkę zostało znacznie podwyższone, wytwórczość kwasu oparto na przerobie tańszych i dostępniejszych pirytów. Następnie w różnych sytuacjach odwoływano się albo do siarki amerykańskiej, albo nawet do przerobu siarczanów. Aż do 1900 r. znaczną większość kwasu siarkowego produkowano metodą komorową; obecnie powyżej 70% H_2SO_4 wytwarza się metodą kontaktową. Przez długi okres czasu etylen wytwarzano przemysłowo z etanolu, alkohol izopropylowy z acetonu; obecnie metody uległy całkowitemu odwróceniu: etanol fabrykuje się syntetycznie z etylenu, a aceton z alkoholu izopropylowego.

Ewolucji ulegają nie tylko metody produkcyjne, ale również i cele, dla których te metody zostały stworzone. W początkach wylewania węgla szło głównie o uzyskanie dużych ilości benzyn i prasoły, obecnie zainteresowanie zostało przesunięte w kierunku uzyskania również i zwartego półkoks; przy uwodornieniu węgla metodą Bergiusa lub przy syntezie Fischera i Tropscha nacisk był położony na produkcję paliw ciekłych; współcześnie można zaobserwować tendencję stopniowego przesuwania tych metod w kierunku wytwarzania ważnych surowców i półproduktów chemicznych. Ciągła ewolucja chemii i ciągle doskonalenie metod wytwórczych wywoływało czasem ciężkie konsekwencje wtórne. Tak więc wspaniały i wszechstronny rozwój produkcji barwników syntetycznych podkopał byt i sens ekonomiczny starodawnej produkcji barwników roślinnych i zwierzęcych; tworzywa znane prawie od zarania cywilizacji, jak wyroby z kości słoniowej, z rogu, ze skór, z włosów, z jedwabiu, ze szkła, z glinki palonej, z porcelany itp., utraciły wiele ze swego znaczenia, gdy pojawiły się wielokrotnie dostępnejsze i tańsze, a często atrakcyjniejsze wyroby z syntetycznych mas plastycznych. Syntetyczny metanol, syntetyczny kwas octowy i wiele innych wypierały zdecydowanie analogiczne lub identyczne produkty, wytwarzane starszymi metodami. Jak szybko dokonywały się w świecie te przemiany można stwierdzić np. na podstawie faktu, że w okresie 1927—1938 produkcja 100-proc. kwasu octowego z octanu wapniowego spadła wskaźnikowo ze 100 na 20, gdy równocześnie ilość tego kwasu wytwarzanego syntetycznie wzrosła z 15 na 130 a cena obniżyła się do połowy. W czasie ostatniej wojny przemysł naftowy w oparciu o nowe metody dostarczał wielokrotnie więcej czystego toluenu niż przeróbka smoły węglowej i benzolu.

Listę podobnych przykładów można dowolnie rozszerzać i uzupełniać, uzasadniając tezę, iż zdolność adaptacyjna przemysłu chemicznego do każdorazowych potrzeb czy konieczności technicznych, gospodarczych i społecznych jest tak wielka jak bodaj żadnego innego z przemysłów przetwórczych. Z całym obiektywizmem można stwierdzić, że nowoczesna

chemia przemysłowa stawała niejednokrotnie w obliczu bardzo złożonej problematyki technologicznej, wysoce zawiłych trudności i sprzecznych wymagań, wychodząc prawie zawsze zwycięsko z tych komplikacji.

Te specyficzne walory i osiągnięcia chemii przemysłowej umożliwione zostały w największej mierze przez różnorodne bodźce i szczególne pomoce, które potężną falą dopływały stale do tego przemysłu. Najważniejsze z tych aktywizujących i twórczych bodźców należy obecnie bardziej dokładnie rozpatrzyć i przeanalizować.

2. Wpływ badań naukowych i czynnika ludzkiego na rozwój chemii przemysłowej

Twierdzenie, że badania naukowe są głównym motorem wszelkiego postępu nie znalazło nigdzie bardziej realistycznego potwierdzenia jak właśnie w dziedzinie chemii stosowanej. Jak długo w tym przemyśle posługiwano się rutyną i szablonem tradycji, tak długo jego rozwój był bardzo powolny i fragmentaryczny; gdy zaś oparto procesy chemiczne na podstawie wiedzy i wszechstronnych badań naukowych, uzyskano wyniki wręcz zdumiewające, tak jakgdyby same prawa fizykochemiczne wydobywały z prostych założeń nowe, olbrzymie i skomplikowane działy problematyki technologicznej. Istotnie, nawet czysto teoretyczne badania i rozważania naukowe, pozornie dalekie od zainteresowań praktyczno-przemysłowych, jak np. analiza spektralna Bunsena i Kirchhoffa, jak teoria benzenowa Kekul'ego, jak prawa Faradaya dotyczące elektrolitów i teoria roztworów Van't Hoffa i Arrheniusa, jak podstawowe prawa reakcji chemicznych, a w szczególności o stechiometrycznych proporcjach ilościowych, jak zasada Avogadra, prawo działania mas, prawo Boyle'a i Mariotte'a o zależności objętości gazów od ciśnienia i temperatury, prawo Charlesa, prawo Daltona, prawa rządzące równowagą reakcji odwracalnych, albo też jak układ okresowy pierwiastków Mendelejewa, jak odkrycia Roentgena, Skłodowskiej-Curie, jak teoria budowy atomu itd. aż po ostatni rozwój optyki jonowej i badań elektronowych, wszystko to miało najczęściej bezpośredni i konkretny wpływ na rozwój chemii przemysłowej. Przykładowo można tylko wspomnieć, że teoria benzenowa Kekul'ego zadecydowała o intensywności rozwoju zarówno przemysłu barwników syntetycznych, jak i syntetycznych środków leczniczych, a optyką jonową i elektronową posłużono się przy przemysłowym wydzielaniu izotopu uranu 235. Ta synchronizacja postępu przemysłowego ze zdobyczami nauki jest jednak zjawiskiem dość powszechnym i całkiem naturalnym, stwierdzalnym we wszystkich dziedzinach produkcji i organizacji pracy ludzkiej.

Niezależnie od tego zjawiska ogólnego przemysł chemiczny wytworzył dodatkowe i specjalne więzy z nauką, kontakty stałe, w których — pomimo zachowania odrębności metod pracy — ustaje już wszelka dwutoro-

wość celów. W największym skrócie i uproszczeniu zadania tej ściślejszej współpracy nauki z chemią przemysłową dadzą się ująć w następujące wytyczne:

1. Badania naukowo-pionierskie, które wychodząc naprzód poza istniejący stan rzeczy, przy olbrzymim nieraz nakładzie pracy twórczej, otwierają zupełnie nowe perspektywy rozwoju przemysłowego;
2. Badania mające na celu udoskonalenie, usprawnienie i racjonalizację znanych i funkcjonujących już metod pracy technologicznej;
3. Badania dotyczące albo wykorzystania (wartościowych), albo wyeliminowania (uciążliwych) produktów ubocznych;
4. Badania zmierzające do zastąpienia surowców i półproduktów importowanych z zagranicy lub trudnych do zdobycia przez inne materiały dostępne i krajowego pochodzenia;
5. Badania zmierzające do tego, by na podstawie tych samych surowców i analogicznych metod pracy uzyskać nowe, wyżej gatunkowe lub dostosowane do wymagań normalizacyjnych, a gospodarczo ważne produkty;
6. Badania mające na celu wskazanie nowego zastosowania lub odkrycie nowej właściwości użytecznej istniejących już produktów przemysłu chemicznego.

Patrząc retrospektywnie na rozwój i zróżnicowanie przemysłu chemicznego stwierdzić można na każdym kroku, że to właśnie nauka formułowała i formułuje wciąż nadal nową i przydatną praktycznie problematykę technologiczną. Tylko zupełnie wyjątkowo — np. w zakresie chemii barwników syntetycznych, w dziedzinie katalizatorów itp. — nagromadzenie wiadomości praktycznych i nawet teoretycznych było chwilowo większe w przemyśle niż w nauce. Mianowicie wielkie koncerny chemiczne, posiadające własne, potężne i doskonale wyposażone pracownie badawczo-naukowe, w ustroju kapitalistycznym szukały czasem zabezpieczenia własnych korzyści przez zachowanie ważnego odkrycia czy racjonalizatorstwa w tajemnicy. Trzeba jednak zapisać na dobro nauki, że prawie zawsze przeciwdziałała ona zahamowaniu postępu technicznego w imię wąskich, egoistycznych interesów materialnych przemysłu. Typowy przykład takiego nastawienia dotyczy odkrycia pierwszego — doskonałego i wspaniałego — barwnika azowego (oranżu), którego produkcję podjęły w 1876 r. francuskie zakłady Poirriera, zachowując metodę wytwórczą w całkowitej tajemnicy, nawet bez zgłoszenia wynalazku do patentu. Tymczasem niebawem A. W. Hofmann ogłosił w niemieckich „Berichte“ nie tylko metodę produkcji, ale i skład strukturalny tego barwnika, udostępniając w ten sposób wszelkim badaniom całą dziedzinę barwników azowych. Spodowało to lawinę nowych odkryć w szeregu tych wybitnych i ważnych wówczas barwników.

W rzeczywistości podwaliny prawie każdego wielkiego osiągnięcia chemii przemysłowej założone zostały w pracowniach naukowych politechnik, uniwersytetów, a później i instytutów badawczych na wiele lat przed ich

realizacją. Tak więc już w pierwszych dziesięcioleciach XIX w. stosowano w pracowniach naukowych łukowe piece elektryczne, które znacznie później stały się podstawą rozwoju wielu gałęzi przemysłu elektrotermicznego; w połowie XIX w. podjęto w laboratoriach badawczych prace nad utwardzaniem tłuszczów. Reakcje katalityczne — jeden z fundamentów nowoczesnej chemii przemysłowej — znane były nauce dużo wcześniej, niż wykonano pierwsze próby techniczne w przemyśle. Badania nad procesami wysokociśnieniowymi zapoczątkował uczoney rosyjski, Ipatiew, w 1900 r. i F. Haber w Niemczech w 1903 r.; już po upływie kilkunastu lat reakcje te zastosowano w przemyśle chemicznym na największą skalę, umożliwiając później powstanie całego szeregu nowych i doniosłych gałęzi wytwórczości chemicznej. Podobne znaczenie miały prace uczonych polskich Olszewskiego i Wróblewskiego w odniesieniu do techniki skraplania gazów. Liczne badania naukowe dotyczące chemii koloidów, procesów polimeryzacji i kondensacji, uzupełnione i rozwinięte w latach dwudziestych przez H. Staudingera, W. H. Carothersa, H. Marka, K. H. Meyera, Marvela, Floryego, H. A. Stuarta i wielu innych otwały drogi do nowoczesnej syntezy tworzyw sztucznych, z której powstały dziś potężne działy nowych przemysłów.

W pracowniach naukowo-badawczych wyodrębniono oraz ustalono zasadniczy skład chemiczny i funkcje witamin i hormonów w organizmie, a zapoczątkowane pod koniec lat dwudziestych badania nad antybiotykami doprowadziły szybko do największych sukcesów nie tylko naukowych, ale i leczniczych i ekonomicznych. Aby zaś ocenić choć w dalekim przybliżeniu ilość wykonanej pracy naukowej dla osiągnięcia określonego celu praktycznego, można przytoczyć przykładowo, że do uzyskania kilkunastu leków z grupy sulfoamidowej przepracowano laboratoryjnie ok. 4000 preparatów⁴ tego typu, a np. jeden z badaczy, Kipping, prowadził prawie przez 50 lat, wbrew wszelkim i długotrwałym niepowodzeniom, prace nad związkami krzemorganicznymi, które dopiero w latach ostatnich przyczyniły się do powstania i wielkiego rozwoju nowej grupy tworzyw sztucznych, tzw. silikonów.

Niemniej ważne usługi oddaje nauka produkcji chemicznej w wypadku natrafienia na zasadnicze trudności ruchowe. Tak np. w latach dwudziestych uważano powszechnie, że scukrzenie celulozy przy użyciu zarówno kwasów rozcieńczonych, jak i bardziej stężonych z odmiennych, ale zasadniczych powodów nie może być zrealizowane w granicach wymogów ekonomiki. Badania naukowe nad kinetyką procesu scukrzenia celulozy i rozkładu już utworzonego cukru wskazały jednak drogę, umożliwiającą pokonanie tych trudności i obalenie błędnego mniemania. Istotnie, na podstawie tych prac naukowych powstała metoda ciśnieniowo-perkolacyjna, scukrzania celulozy (Schollera), zwiększająca praktyczną wydajność cukru 3-krotnie, bo do 80% wydajności teoretycznej. Podobnie całą aparaturę wytwórczą jedwabiu sztucznego metodą wiskozową zmieniono w latach 1926—1950 pod wpływem krytyki naukowej. Przy syntezie metanolu wy-

loniły się początkowo zasadnicze niedomagania, polegające na znacznym obniżeniu wydajności wszystkich szeregowo łączonych pieców kontaktowych, po załadowaniu jednego z nich świeżym katalizatorem. Badanie naukowe wyjaśniające rolę procesów adsorpcyjnych na powierzchni katalizatora, w szczególności w stosunku do pary wodnej i dwutlenku węgla, zawartych w mieszaninie gazowej, zezwoliły na pokonanie tych trudności. Podobnie badania radzieckie⁵ nad stosowaniem kontaktów cynkowo-chromowych do syntezy metanolu wykazały, że zastępując tlenek chromu (Cr_2O_3) przy sporządzaniu katalizatora kwasem chromowym uzyskuje się znacznie wyższe wydajności produktu. Również zmiana metody produkcji bezwodnika ftalowego dokonana w wyniku badań naukowych, a polegająca na utlenianiu par naftalenu powietrzem w obecności kontaktu wanaadowego (V_2O_5) spowodowała bardzo poważne obniżenie kosztu własnego tych wytworów, do produkcji których stosuje się bezwodnik ftalowy jako półprodukt, np.: barwników antrachinonowych, niektórych rozpuszczalników, mas plastycznych itp.

Na podstawie badań naukowych rozwinięto też na szeroką skalę przemysłowe wykorzystanie produktów ubocznych z procesów krakowania benzyn, z procesów uwodorniania albo produktów odpadkowych z syntezy amoniaku i wielu innych. Ilustracją zaś skutecznej interwencji pracowni naukowych w wypadku wyłonienia się trudności surowcowych może być fakt nagłego zamknięcia wywozu fenolu w czasie wojny boerskiej (w 1900 r.) z Anglii do Niemiec; zarządzenie to było istotnie silnym uderzeniem w niemiecki przemysł organiczny. Jednakże przed upływem jednego roku kryzys ten został w Niemczech opanowany całkowicie przez naukowe opracowanie praktycznej syntezy fenolu z benzenu.

Listę podobnych argumentów, wskazujących na fundamentalną wagę oparcia rozwoju przemysłu chemicznego na nieustannym podsycaaniu i ułatwianiu badań naukowych, można rozszerzać w nieskończoność. Ale pomimo tej oczywistości, że perspektywy rozwojowe chemii przemysłowej w każdym kraju — aby użyć słów F. M. Perkina z 1915 r. — „mierzą się ilością i wyposażeniem zakładów naukowo-badawczych”, nie wszędzie ta świadomość wyrażała się w faktach realnych i konkretnych. Wówczas ujemne skutki takiego zaniedbania nie dały na siebie długo czekać. Klasycznym przykładem tego stanu rzeczy była właśnie Wielka Brytania na przełomie XIX i XX stulecia. Dopiero gdy z wybuchem pierwszej wojny światowej w Anglii zabrakło barwników syntetycznych dla potężnego i tak silnie ważącego w eksporcie przemysłu włókienniczego, gdy wyłoniły się trudności z pokryciem zapotrzebowania na niektóre leki, gdy trzeba było odwołać się przy uruchamianiu produkcji acetonu do pomocy chemików rosyjskich, wówczas głęboko odczuty wstrząs spowodował zupełny przełom w nastawieniu do nauki chemii. Opinie rzeczoznawców powołanych do zbadania skutków braku współpracy przemysłu chemicznego z nauką były zgodne. P. F. Frankland⁶ stwierdza dobitnie: „systematyczne zaniedbywanie wiedzy chemicznej i opór przemysłowców co do

wykorzystania usług chemików naukowo przygotowanych doprowadził w końcu do tego, że te działy przemysłu poczęły stopniowo podupadać lub zanikać w Anglii". Nie inna była opinia W. H. Perkina⁷. Stwierdza on, że „główną przyczyną upadku przemysłu chemicznego w Anglii pod koniec ubiegłego wieku były zaniedbania w nauce chemii teoretycznej na uniwersytetach i politechnikach brytyjskich“. Natomiast — kontynuuje on — „pracownie typu uniwersyteckiego w Niemczech przez swój ścisły związek z całokształtem problematyki przemysłowej posunęły całą technologię chemiczną o wielki dystans naprzód. Tak ważne przemysłowo odkrycia jak produkcja zieleni malachitowej, barwników ftaleinowych, jak synteza alizaryny lub indyga, albo głównych antypiretyków zostały dokonane w pracowniach naukowych niemieckich.“ Sprawa ta wywołała wówczas poważne debaty w parlamencie brytyjskim, a pod naciskiem opinii nie tylko nastąpiło zbliżenie pomiędzy praktyką przemysłową i tematyką prac badawczych wyższych uczelni, ale przede wszystkim przystąpiono do tworzenia i zasobnego wyposażenia całego szeregu instytutów badawczych. Stopniowo zaś takie instytuty o coraz bardziej specjalistycznych zadaniach z zakresu chemii lub chemii fizycznej poczęły powstawać nie tylko w państwach zaawansowanych przemysłowo względnie rozwijających systematycznie swój przemysł na zasadach planistycznych, ale i w ówczesnych krajach kolonialnych: w Transwalu, na Filipinach, w Algierze, Tunisie, Indochinach, i in. Coraz szerzej i głębiej przenikała w całym świecie świadomość, że — jak pisze L. M. Bernard⁸ — najbardziej zasadniczym warunkiem powodzenia wszelkiej produkcji chemicznej jest wszechstronny rozwój sił naukowo-badawczych ściśle z nią związanych. Trzeba jednak uświadomić sobie wyraźnie, że tworzenie aparatu naukowego na odpowiednio wysokim poziomie jest zadaniem trudnym, opornym, a w pewnym sensie niewdzięcznym, mianowicie wówczas gdy nakłady finansowe czyni się w przypuszczeniu uzyskania bezpośrednich i doraźnych korzyści materialnych.

Wreszcie należy stwierdzić i to, że mówiąc o decydującym wpływie badań naukowych na rozwój chemii przemysłowej w istocie rzeczy ma się na myśli dominującą rolę wysoko kwalifikowanego pracownika w tej dziedzinie. W okresie tendencji ankietowania przemysłów w Europie po pierwszej wojnie światowej ustalono, że średni udział procentowy kwalifikowanych pracowników-specjalistów w stosunku do całej załogi wytwórczej w zaawansowanych gospodarczo krajach wynosił: w przemyśle włókienniczym ok. 0,5%, w przemyśle metalowym ok. 1,3%, w przemyśle maszyn, aparatów i sprawdzianów 3,2%, w przemyśle elektrotechnicznym 3,4%, a w przemyśle chemicznym w zależności od rodzaju produkcji od 4,0 do 6,0%. W referacie wygłoszonym w czerwcu 1915 r. Victor Cambon cytuje, że na każde 100 tys. mieszkańców przypadało chemików z pełnym wyższym wykształceniem, a pracujących bezpośrednio w ruchu przemysłowym, na przełomie stulecia: w Szwajcarii i w Niemczech 250—300, a we Francji i w Anglii zaledwie 6—7. Wskazywano wówczas

z naciskiem w krajach zachodu, że nawet najwyższe cła ochronne nie zdołały pobudzić własnego przemysłu chemicznego do rozwoju, gdy brakowało dużych zespołów ludzi-fachowców, posiadających umiejętność operowania nowoczesną aparaturą badawczą i samodzielnego rozwiązywania problemów technologicznych.

Trzydzieści wieków chemii empirycznej bilansowało swój dorobek w zakresie np. barwników cyfrą dwudziestu kilku związków, w tym zaś jednym barwnikiem czarnym, jednym purpurowym i dwoma niebieskimi; chemia naukowa, operująca metodami syntezy, w ciągu zaledwie 30 lat przebadala kilka tysięcy związków barwiących, a liczbę stosowanych w przemyśle barwników doprowadziła do 300⁹, o wszelkich pożądanach barwach i odcieniach; w następnym zaś 50-leciu zdołała i tę cyfrę potroić. Toteż twórca syntezy amoniaku F. Haber w jednym ze swych referatów powiedział słusznie: „eksportując wyroby chemiczne wywozimy w istocie rzeczy nie co innego jak tylko produkty naszej wiedzy i naszej umiejętności technicznej“. Tak jest w rzeczywistości; w olbrzymiej większości wielkich, nowoczesnych fabryk chemicznych dawni pracownicy „fizyczni“ stali się z biegiem czasu pracownikami sterującymi procesami i skomplikowaną aparaturą, wykonując funkcje o przewadze pracy umysłowej.

W niedawno opublikowanym referacie M. H. Trytten¹⁰ pisze: „wpływy współczesnej nauki i wiedzy na całokształt życia i pracy ludzkiej wzrastają w skali geometrycznej. Wysoko wykształcone kadry techniczno-inżynierskie są armaturą nowoczesnego społeczeństwa i podstawą potęgi państw.“

Ta armatura nowoczesnego społeczeństwa potężnieje i umacnia się szczególnie szybko w dziedzinie chemii przemysłowej. Współcześnie nie można sobie wprost wyobrazić nie tylko rozwoju, ale choćby tylko utrzymania na właściwym poziomie przemysłu chemicznego bez ścisłej łączności, bez stałej kolaboracji i bez wnikliwej kontroli ze strony kadr naukowo-badawczych. Słowa wypowiedziane przed 40 laty w jednym z fachowych periodyków: że nowoczesna fabryka chemiczna przekształca się stopniowo w prawdziwy, wielowydziałowy uniwersytet technologiczny, stają się obecnie odbiciem najrealniejszej rzeczywistości.

3. Od pracowni naukowej do realizacji w przemyśle

Podkreślając z tak dużym naciskiem konieczność stałej łączności pomiędzy przemysłem chemicznym i pracownią naukową, wskazując na doniosłość nieustannej wymiany osiągnięć między chemią teoretyczną i chemią stosowaną nie można oczywiście zlekceważyć wielkiej roli praktyki ruchowej i doświadczenia akumulowanego przy prowadzeniu lub nadzorowaniu danego procesu przetwórczego; doświadczenie takie zaostrza zmysł obserwacyjny pracownika, potęgując stopniowo subtelność



i trafność oceny wszelkich przejawów ruchowych. Odgłos drgań pieca karbidowego, zewnętrzny wygląd polimerów dojrzałych do przerobu na włókno syntetyczne, konsystencja roztworu saletry wapniowej gotowej do granulacji, wypromieniowywanie ciepła z pieców kontaktowych, kolor siatki platynowej w utleniaczach amoniaku, zapach i konsystencja prasmoły itd. wszystko to staje się dla wytrawnego ruchowca prawie tak niezawodnymi wskazówkami prawidłowości procesu, jak absorbująca znacznie więcej czasu i sił analiza chemiczna lub fizyczna.

Niemniej jednak nie trudno dostrzec, że droga od ustalenia teoretycznych założeń technologicznych — zarówno ilościowych, jak i jakościowych — do realizacji przemysłowej, szczególnie gdy chodzi o nowe metody lub nietypowe warunki pracy, jest w chemii znacznie dłuższa i wielokrotnie trudniejsza niż w jakimkolwiek innym dziale wytwórczości. Przede wszystkim same procesy chemiczne są zwykle dość skomplikowane, a rezultaty ostateczne mniej wyraźne niż przy procesach mechanicznych. Gdy operacje mechaniczne posługują się normalnie zabiegami prostymi i w zasadzie niezmiennymi, to każda z reakcji chemicznych uzależniona jest od funkcyjnego oddziaływania wielu zmiennych parametrów, od temperatury, ciśnienia, stężenia reagentów, uczestnictwa katalizatorów, czasu i sposobu zetknięcia się reagentów itp. Procesy chemiczne są reakcjami cząsteczkowymi, często wielostopniowymi, a nawet wielokierunkowymi, a każde odchylenie od założenia ruchowego i każda niedokładność w zachowaniu ustalonych warunków może powodować bardzo dotkliwe konsekwencje. Procesy chemiczne są z reguły związane ze zmianą potencjału energetycznego danego układu, są egzotermiczne lub endotermiczne, a gospodarka cieplna decyduje niejednokrotnie zarówno o przydatności danej metody, jak i o wynikach ekonomicznych produkcji. To właśnie te zasadnicze komplikacje powodowały, że na podstawie tego samego procesu przetwórczego, tej samej metody i pozornie tych samych warunków pracy wyłaniały się czasem bardzo znaczne rozbieżności pomiędzy osiągnięciami w pracowniach-badawczo-naukowych a osiągnięciami w przemyśle. Tak np. metoda amoniakalna produkcji sody była znana w pracowniach naukowych prawie o 100 lat wcześniej, zanim grupie Solvaya udało się ją zaadaptować z powodzeniem w przemyśle; od laboratoryjnego rozwiązania zagadnienia produkcji galalitu do chwili uruchomienia fabrykacji wielkoprzemysłowej upłynęło sporo czasu, gdyż wyłoniły się tak znaczne trudności technologiczne, iż stawały wartość samego odkrycia pod znakiem zapytania; przy przemysłowej realizacji metody Fischera i Tropscha katalitycznej syntezy węglowodorów powstawały kolejno tego rodzaju trudności ruchowe, że w najpoważniejszych kołach fachowych budziły się wątpliwości, czy proces ten będzie kiedykolwiek zrealizowany na szerszą skalę. Takie przykłady — nawet bardziej jaskrawe — mogą być czerpane z każdego działu chemii przemysłowej.

Jako jeden z czynników zabezpieczających przed nieoczekiwanymi komplikacjami przy realizacji nowych metod produkcyjnych w skali przemysłowej zastosowano modele aparatury półtechnicznej, operujące surowcami i metodyką przemysłową. Takimi właśnie urządzeniami posługiwano się w początkowym okresie rozwoju fabrykacji barwników i półproduktów organicznych. O początkowych trudnościach w tej dziedzinie wspomina F. M. Perkin¹¹ dodając, że przejście od metod laboratoryjnych do wielkoprzemysłowych stwarzało często zupełnie nową problematykę technologiczną; niezbędne okazały się wówczas próby i doświadczenia w skali półtechnicznej. Tak np. badania laboratoryjne i korektury półtechniczne nad syntezą indyga trwały kilkanaście lat i były bardzo kosztowne, ale następnie wydały rezultat przemysłowy pozytywny i niezawodny. Stopniowo zasada ta zyskała uznanie i zastosowanie w całej chemii przemysłowej. Odwoływanie się do urządzeń i prób półtechnicznych staje się coraz częściej regułą, a opisy takich prac np. w odniesieniu do wytłewania węgla w piecach obrotowych, do produkcji włókien syntetycznych, do wydobywania siarki metodą H. Frasha w Ameryce i wiele innych znalazły wyraz w literaturze fachowej.

Współcześnie, w związku z szybkim rozrostem wielu zupełnie nowych działów produkcji chemicznej, z których każdy posługuje się licznymi, często zasadniczo różnymi metodami i warunkami pracy, planowanie konkretnej produkcji wymaga dużej ostrożności i szeregu prac przygotowawczych. Przykładowo można przytoczyć następujący schemat działania, stosowany przy rozwiązywaniu nowych zadań technologicznych:

1. Dokumentacja wstępna, obejmująca zbadanie literatury fachowej, patentów z zakresu wybranego tematu, sytuacji rynkowej, cen i wyników badań teoretyczno-laboratoryjnych;

2. Budowa laboratoryjnego urządzenia doświadczalnego, a następnie ustalenie za pomocą tej aparatury optymalnych warunków chemicznych, fizycznych i ewentualnie technologicznych danego procesu;

3. Budowa i uruchomienie modelu półtechnicznego; w tym przypadku stosuje się już surowce i schematy ruchowe techniczne w celu wykrycia wszelkich odchyień w stosunku do przebiegu procesu prowadzonego uprzednio w warunkach naukowo-laboratoryjnych.

4. Budowa tzw. instalacji „pilotowej“, tj. fabryki obliczonej na małą, ale stałą produkcję, prowadzonej przez kadrę fachową, w celu ostatecznego ustalenia wszystkich warunków i wszystkich trudności związanych z wielkoprzemysłową realizacją danego procesu oraz w celu wyszkolenia pierwszej ekipy specjalistów.

Oczywiście tak daleko posunięta ostrożność w realizacji planów inwestycyjnych nie zawsze jest konieczna, a nawet usprawiedliwiona. Zastosowanie jej dało jednak w niejednym z wypadków bardzo korzystne rezultaty, chroniąc inwestora od ciężkich błędów technologicznych i konsekwencji ekonomicznych.

4. Ewolucja w zakresie wykorzystania baz surowcowych i materiałów wyjściowych

Przeprowadzając choćby najbardziej powierzchowną i sumaryczną analizę produkcji chemicznej zmierzającej od surowców poprzez tzw. materiały wyjściowe i półprodukty do wytworów końcowych stwierdzić można równocześnie z wielką wyrazistością cały bezmiar pracy twórczej dokonanej w dziedzinie chemii przemysłowej w ciągu ubiegłego stulecia, a w szczególności w okresie ostatnich trzech dziesięcioleci. Opierając się na kilkunastu surowcach nieorganicznych i podobnej liczbie surowców organicznych ściślejszy przemysł chemiczny (a więc z pominięciem hutnictwa, przemysłów spożywczo-rolnego, szklarskiego, ceramicznego, materiałów budowlanych itp.) operuje współcześnie przetworzonymi materiałami wyjściowymi w liczbie ok. 500, półproduktami organicznymi i nieorganicznymi produktami pomocniczymi sięgającymi liczby kilku tysięcy i produktami gotowymi liczonymi już na wysokie tysiące. W najbardziej sumarycznym ujęciu chemia przemysłowa wytwarza współcześnie ok. 20 000 różnych substancji, stanowiących produkty końcowe i pośrednie, w czym 95³/₁₀₀ stanowią produkty organiczne; natomiast chemia naukowa zna już około miliona związków, z których również zaledwie 5—6⁰/₁₀₀ przypada na związki nieorganiczne. Cyfry te wskazują wyraźnie, że na bardzo wąskiej podstawie surowców naturalnych wyrasta potężny konglomerat tysięcy produktów fabrycznych, o przydatności których decyduje bardziej metoda przetwórcza niż wyjściowy surowiec.

Niemniej jednak bezpośrednią konsekwencją lawinowego rozwoju produkcji chemicznej jest fakt silnego wzrostu eksploatacji podstawowych dla tego przemysłu surowców naturalnych. Jest to zresztą zgodne z powszechną tendencją rozwojową wytwórczości górniczej i przemysłowej w bieżącym wieku. Natomiast zjawiskiem specyficznym współczesnej chemii przemysłowej jest tendencja z jednej strony silnego zróżnicowania znaczenia i wartości poszczególnych surowców chemicznych, z drugiej zaś coraz bardziej zdecydowanego przesuwania się zainteresowań technologicznych od właściwych surowców do materiałów wyjściowych, produkowanych coraz częściej na drodze syntezy katalitycznej.

Pewną komplikację przy omawianiu tych zagadnień stanowi fakt, że pojęcia, którymi tu operuje się, jak surowce, substancje wyjściowe, półprodukty, materiały pomocnicze, wyroby gotowe należą do rzędu pojęć względnych, a w każdym razie nie zdefiniowanych ściśle i jednoznacznie w literaturze światowej. Jeżeli weźmie się jeden ciąg przetwórczy, poczynający się genetycznie od węgla, np. węgiel — koks — karbid — acetylen — alkohol propargilowy — kwas adypinowy — poliamidy, to pojęcia wytworu gotowego i surowca wyjściowego będą się ustawicznie podstawiać wzajemnie. W zależności od założeń technologicznych całe szeregi substancji można w chemii przemysłowej traktować albo jako

produkty końcowe, albo — z identycznie dobrym uzasadnieniem — jako materiały wyjściowe czy pomocnicze, a wreszcie i jako półprodukty.

Najprościej w zasadzie przedstawia się sprawa pojęcia „surowiec“, o ile przyjmie się, że jest to materiał bezpośrednio pochodzenia naturalnego, mniej lub więcej dokładnie oczyszczony i ewentualnie dostosowany pod względem fizycznym do wymagań przetwórczych, a więc np. rozdrobniony, wymieszany, zbrykietowany itp. Jeden z najbardziej rozpowszechnionych niemieckich podręczników technologii chemicznej z przed ok. 35 lat¹² dla ścisłego przemysłu chemicznego zestawiał następujące podstawowe surowce:

A. W grupie nieorganicznej: 1) sól kuchenna, 2) sole potasowe, 3) fosforyty, 4) saletra chilijska, 5) kamień wapienny, 6) piryty, 7) siarka.

B. W grupie organicznej: 1) węgiel kamienny, 2) brunatny węgiel wylewny, 3) ropa naftowa, 4) drewno, 5) bawełna, 6) tłuszcze, 7) skóry, 8) garbniki, 9) żywice, 10) kości.

Zestawienie takie byłoby współcześnie niewystarczające, a częściowo nawet nieaktualne. Zaszły bowiem w tej dziedzinie cztery znamienne fakty, które muszą być tu uwzględnione.

Przede wszystkim liczba surowców powiększyła się. Wielkimi surowcami nieorganicznymi stały się woda i powietrze, a częściowo również liczne minerały zawierające np. fluor, krzem, glin lub też takie materiały jak grafit; do surowców organicznych zaś obok węgla kamiennego należy zaliczyć całą grupę naturalnych paliw stałych, ponadto gaz ziemny, lateks i kauczuk, a nawet pewne drobnoustroje, tj. bakterie, pleśnie, grzybyki oraz niektóre ekstrakty z organów zwierzęcych. Drugim ważnym faktem jest to, że w tym okresie czasu pewne ważne surowce utraciły bardzo wiele ze swego dawnego znaczenia przemysłowego. Np. saletra chilijska jako surowiec przemysłowy została wyparta prawie doszczętnie przez produkty syntetyczne, a jako nawóz azotowy odgrywa rolę bardzo ograniczoną. Podobnie i drewno nie posiada już tego znaczenia jako surowiec, jakie miało jeszcze 30—40 lat temu. Tak ważne chemicznie produkty, jak kwas octowy, metanol, aceton, wytwarzane jeszcze do niedawna jako pochodne pirolitycznego rozkładu drzew liściastych, produkuje się obecnie głównie metodami syntetycznymi. Trzecim faktem jest spotęgowanie znaczenia i gwałtowny rozwój ilościowy produkcji innych surowców chemicznych. Tak więc ropa naftowa i gaz ziemny stały się w ostatnim 25-leciu bazą bezcennych materiałów wyjściowych stosowanych w przemyśle chemicznym. Poważny i wielostronny rozwój przemysłu fosforowego wiąże się z odkryciem w okresie międzywojennym nowych, ocenianych jako największe na świecie, złóż wysokowartościowych apatytów i fosforytów w Związku Radzieckim, na półwyspie Kola i w Azji Centralnej, a ostatnio również i w Jordani. W tym samym czasie w Stanach Zjednoczonych rozbudowano na wielką skalę produkcję siarki, przy bardzo znacznym zużyciu tego surowca do fabrykacji kwasu siar-

kowego, do wulkanizacji kauczuku, do wyrobu siarczku węgla dla przemysłu jedwabiu sztucznego itd. Azot i tlen powietrza stały się w tych ostatnich dziesięcioleciach ważnymi materiałami wyjściowymi lub pomocniczymi, stosowanymi w olbrzymich ilościach w przemyśle chemicznym, związki krzemu posłużyły do produkcji silikonów, a np. na kulturze drobnoustrojów oparto tak ważną dziedzinę nowej wytwórczości, jak stosowane dziś powszechnie w lecznictwie antybiotyki.

Wreszcie wskazać należy na wysoce charakterystyczne zjawisko ciągłego przesuwania się baz surowcowych w przestrzeni geograficznej. Oto np. do końca XIX w. lateks i kauczuk naturalny uzyskiwano prawie wyłącznie z drzew kauczukowych, dziko rosnących w puszczach Ameryki Południowej, w okręgach Amazonki i jej dopływów. Pierwsze plantacje drzew kauczukowych w Azji południowo-wschodniej powstały w 1900 r., a już w niecałe 40 lat później daleki wschód pokrywał 97,5% sumarycznego zapotrzebowania światowego wynoszącego 1200 tys. ton kauczuku. Podobnie wielkie zmiany dotyczą produkcji siarki rodzimej. Do 1900 r. wytwórnie sycylijskie posiadały w tej dziedzinie faktyczny monopol. Z powodu wysokiej ceny tej siarki znaczna część fabryk kwasu siarkowego poczęła przerabiać tańsze i dostępnejsze piryty. Od 1905 r., stosując nową metodą wydobywania (Frasha), siarka amerykańska poczęła wypierać siarkę sycylijską. Gdy w 1900 r. Sycylia pokrywała 96,1% światowego zapotrzebowania, to w 1950 r. Stany Zjednoczone pokryły już 92,9%, a Sycylia zaledwie 3,6%. W tym samym czasie dwa mocarstwa stały się całkowicie samowystarczalne w zakresie siarki, mianowicie tak wielcy konsumenci, jak Związek Radziecki i Japonia. W ciągu tych samych kilkudziesięciu lat przesunęły się centra produkcji fosforytów, zmieniła się radykalnie sytuacja co do dysponowania zapasami i produkcją ropy naftowej¹⁾, zdekcentrowały się obszary uprawy bawełny, okręgi wydobywania węgla kamiennego itp. Choć w pracy niniejszej sprawy dotyczące metalurgii i surowych rud są omawiane tylko ubocznie i fragmentarycznie, warto może przytoczyć — jako ogólny sprawdzian tezy o zmienności baz surowcowych — kilka luźnych informacji dotyczących niektórych metali i ich rud z materiałów statystycznych ostatniego 30-lecia¹³. Tak więc kolejno w latach 1920, 1939 i 1951 czołowymi producentami w świecie były:

boksytu	Stany Zjednoczone (1920), Francja (1939), Surinam (1951);
antymonu	Chiny, Boliwia, Unia Południowo-afrykańska;

¹⁾ Rozwój produkcji ropy naftowej w milionach ton w latach 1932—1954 (wg U. N. Statistical Yearbook i czasopism fachowych): USA — 107,6 i 313,0; Związek Radziecki — 21,4 i 70,8 (1955); Wenezuela — 17,1 i 101,2; Kanada — 0,1 i 6,2 (1951); Iran — 6,5 i 32,3 (1950); Irak 0,1 i 30,7; Kuwejt — 0,0 i 47,7; Arabia Saudyjska — 0,0 i 46,4; Meksyk — 4,7 i 12,0; ponadto ważnymi producentami są obecnie: Rumunia, Austria, Niemcy, Indonezja, Brunei, Wyspy Bahreina, Peru, Kolumbia, Argentyna, Trinidad oraz Egipt. W 1956 r. sumaryczna światowa produkcja ropy przekroczyła 825 mln t.

rud chromowych	Nowa Kaledonia i od 1939 r. stale Turcja;
rud manganowych	Indie i od 1939 r. Związek Radziecki;
rud kobaltowych	Kanada i od 1939 r. Afryka.

Podobnie silnym wahaniom ulegały np. kolejne trzy pierwsze pozycje w odniesieniu do światowej produkcji żelaza i stali, miedzi, ołowiu, cynku, bizmutu i in., przy czym coraz częściej wchodzi w rachubę nowi producenci, którzy przed pół wiekiem nie odgrywali w tych dziedzinach absolutnie żadnej roli.

Ale pomimo tych głębokich i różnorodnych przemian u samej podstawy surowcowej inny fakt zaważył wielokrotnie silniej i skuteczniej na dalszej ewolucji chemii przemysłowej: fakt stopniowego wyzwala się tego przemysłu z absolutnej zależności od całego kompleksu surowców naturalnych, a przesuwania się tej zależności ku surowcom technicznym, tzw. materiałom wyjściowym. To właśnie zjawisko wydaje się być w swych dalszych konsekwencjach nowym bodźcem w rozwoju chemii przemysłowej nawet w tych krajach, które nie dysponują pełnym asortymentem surowców naturalnych. Z każdym nowym, wyprodukowanym materiałem wyjściowym narastają nowe impulsy do badań naukowych i do zastosowań praktycznych; ciągły i szybki wzrost zapotrzebowania na te surowce techniczne spowodował opracowanie i zastosowanie nowych metod wytwórczych, które ze swej strony współdziałały z rozbudową przemysłu w ustawicznie nowych dziedzinach i kierunkach.

Obecnie określone materiały wyjściowe są z reguły podstawą i punktem startu prawie każdego procesu przetwórczego w przemyśle chemicznym. To pojęcie „materiału wyjściowego“, tak szeroko stosowane w ruchu i w podręcznikach technologii, nie zostało zdefiniowane jednoznacznie, choć w codziennej praktyce fabrycznej nie powstają najmniejsze nawet wątpliwości, co konkretnie przez to określenie się rozumie. Rozgraniczenie pojęcia materiałów wyjściowych od pojęcia surowców naturalnych jest proste i zrozumiałe bez komentarzy; mniej pewne jest natomiast odróżnienie ich od pojęcia półproduktów. Tym ostatnim pojęciem obejmuje się substancje wytwarzane przemysłowo, lecz nie posiadające samoistnego, bezpośredniego i powszechnego zastosowania użytkowego, a służące z reguły do wytwarzania określonych artykułów chemicznych o charakterze bezpośrednich produktów rynkowych. Pod takie sformułowania można oczywiście podciągnąć również i omawiane substancje wyjściowe. Z pewnymi zastrzeżeniami można by przyjąć, że półprodukty są często rezultatem wielofazowego i skomplikowanego procesu przetwórczego, podczas gdy materiały wyjściowe są zwykle takimi pochodnymi surowców naturalnych, które uzyskuje się na podstawie możliwie prostych procesów przetwórczych. Różnice są więc dość subtelne i nie stanowią reguły. Z tymi zastrzeżeniami należy wskazać, że obecnie szczególnie ważnymi surowcami technicznymi czyli materiałami wyjściowymi stały się liczne substancje gazowe, jak gaz wodny, wodór, tlenek i dwutlenek węgla, azot,

tlen, tlenki azotu, gaz węglowy głównie koksowniczy, metan, gazy z procesów krakowania paliw ciekłych, gazy z wszelkich procesów uwodornienia i gazy resztkowe z syntez operujących mieszaniną tlenku węgla i wodoru ($\text{CO} + \text{H}_2$), a wreszcie etylen i homologi, acetylen, formaldehyd, chlor, fluorowodór, czterofluorek krzemu, siarkowodór, cyjanowodór itd. Przykładowo można tu zaznaczyć, że: 1) wodór produkowany obecnie w dziesiątkach miliardów Nm^3 na rok stał się podstawą syntezy amoniaku, uwodorniania paliw i ciśnieniowej rafinacji olejów naftowych i pokrewnych oraz podstawą utwardzania tłuszczów, 2) gaz wodny względnie syntezowy ($\text{CO} + \text{H}_2$) jest materiałem wyjściowym do syntez metanolu, węglowodorów typu benzynowego i różnych wyższych alkoholi; 3) acetylen otwiera cały łańcuch syntez, np. aldehydu i kwasu octowego, acetonu, etanolu, octanu etylu itd.; 4) etylen stał się współcześnie jednym z najważniejszych materiałów wyjściowych, który przez chlorowanie, uwodornianie, uwodnienie, cyklizację i aromatyzację oraz polimeryzację prowadzi do otrzymania bardzo cennych półproduktów, jak dwuchloroetan, glikol etylenowy, tlenek etylenu, styren itd., a więc materiałów o olbrzymim znaczeniu wielkoprzemysłowym; 5) metan znalazł zastosowanie w syntezach alifatycznych, izobutan służy do alkilowania olefin, a propan i butan w stanie ciekłym są dziś wytwarzane w ilości wielu milionów ton rocznie. Również liczba stałych i ciekłych, organicznych i nieorganicznych materiałów wyjściowych jest obecnie bardzo wielka. Wytwory, znane i używane masowo od dawna w przemyśle chemicznym, jak np. benzen i homologi, fenole, metanol, aceton, kwas octowy, mocznik, skrobię, sadzę, ligninę i wiele innych stosowano do niedawna w stanie dość prymitywnego oczyszczenia; obecnie rafinuje się te materiały bardzo dokładnie, aż do usunięcia śladów niepożądanych domieszek, a w oparciu o metody syntezy zaspakaja się wciąż wzrastające zapotrzebowanie na niektóre z tych substancji wyjściowych. Tak np. fenol uzyskiwany przy przerobie smoły węglowej pokrywa obecnie zupełnie znikomą część zapotrzebowania; wielkie ilości fenoli, pochłaniane przez fabryki mas plastycznych, włókien syntetycznych, kauczuku sztucznego, garbników syntetycznych, półproduktów organicznych, barwników, środków farmaceutycznych itd. wytwarza się obecnie metodami syntezy, gwarantującymi równocześnie wysoki standard jakościowy materiału.

Różne inne produkty zyskały w ostatnich dziesięcioleciach duże znaczenie jako cenne materiały wyjściowe stosowane w przemyśle coraz szerzej. Z produktów nieorganicznych wymienić tu można fosfor, kaolin i glinki, uran, sole licznych metali, tlenki ziem rzadkich; z produktów organicznych zużywa przemysł chemiczny w coraz większych ilościach półkoks, kazeinę, olej terpentynowy oraz takie wytwory, jak styren, kumen, butadien, glikole i różne związki heterocykliczne, jak pirydyna, karbazol, chinolina i in. Tak np. ostatnio w związku z silnym rozwojem nowych środków leczniczych zjawilo się zapotrzebowanie na szczególnie

czystą chemicznie pirydynę oraz substancje pokrewne. Toteż niemalym osiągnięciem było zrealizowanie syntezy pirydyny; pewną nowością są również usiłowania prowadzone ostatnio w skali przemysłowej ekstrahowania pikoliny z gazu koksowniczego. Także takie węglowodory, jak etylobenzen, styren, kumen, dwufenyl, wytwarza się syntetycznie, przy stale wzrastającym zapotrzebowaniu ze strony przemysłu. Aby uwypuklić znaczenie tych surowców technicznych, nie budzących jeszcze przed 30 latami zainteresowania przemysłowego, można przykładowo wskazać, że: 1) wytwarzany z benzenu i propylenu w reakcji katalitycznej kumen jest stosowany jako paliwo ciekłe o wyjątkowo wysokich własnościach przeciwstukowych, a ponadto od 1944 r. służy on do fabrykacji fenolu i acetonu nową metodą; 2) różne pochodne benzenu z wyższymi resztkami alkilowymi są materiałem wyjściowym do produkcji kwasów sulfonowych, będących półproduktami do syntezy środków piorących, tj. artykułów całkowicie nowych, a przebojowo zdobywających rynki zbytu; 3) dawny, uciążliwy odpadek przy okresowej destylacji ropy: koks ponaftowy stał się obecnie jako najczystsza postać węgla elementarnego C, bardzo poszukiwanym materiałem wyjściowym do produkcji elektrod oraz bardzo czystego grafitu do stosów atomowych; 4) kazeina, substancja z grupy ciał proteinowych, stała się surowcem wyjściowym do produkcji mas plastycznych, środków wiążących itp.

To głębokie i wszechstronne przewartościowanie całej bazy surowcowej nowoczesnego przemysłu chemicznego, połączone z tak wielkim zróżnicowaniem skali dyspozycyjnej od nielicznych surowców naturalnych do bardzo wielu produktów końcowych względnie półproduktów miało jeszcze pewne konsekwencje pośrednie. Oto jak długo produkcja chemiczna operowała prawie wyłącznie naturalnymi surowcami, tak długo punkt startu był niezależny od ewolucji zachodzącej w chemii stosowanej. Gdy jednak zainteresowania chemii przemysłowej poczęły przesuwac się coraz wyraźniej, coraz jednostronnie w kierunku surowców technicznych, w kierunku materiałów wyjściowych syntetycznych wszystkie ogólne prawa rozwojowe chemii przemysłowej, wszystkie prawa postępu, racjonalizatorstwa, rywalizacji metod, technologicznego zróżnicowania poczęły oczywiście przenikać i do produkcji materiałów wyjściowych. Przemysł syntezy chemicznej rozwiązywał z upływem czasu coraz bardziej skomplikowane i coraz subtelniejsze zagadnienia, a w tym ruchu postępowym zaciera się całkowicie dawny przedział pomiędzy surowcami i wyrobami końcowymi chemii. Współcześnie całość przemysłu chemicznego znajduje się w jednej i tej samej fazie ewolucji. Technika wytwarzania materiałów wyjściowych zbliża się do fabrykacji półproduktów.

Jednym z wielu przykładów takiego stanu rzeczy może być nowoczesna fabrykacja włókien syntetycznych, dla której materiałami wyjściowymi są związki chemiczne złożone i czasem wielostopniowo przetworzone, jak

kwasy adypinowy, sześciometylenodwuamina, aminokaprolaktam, glikol etylenowy, kwas dwumetylotereftalowy, akrylonitryle, chlorki winylu i winylidenu i szereg innych.

5. Wzrost dyspozycyjności w zakresie urządzeń i materiałów pomocniczych

Droga chemii przemysłowej do jej wielkich i nowych celów technologicznych prowadziła z reguły poprzez piętrzące się trudności. Miały one charakter nie tylko zasadniczy, związany z chemizmem procesu, ale również wtórny i uboczny. Wymaganiem praktyki przemysłowej było bowiem nie tylko rozwiązanie założeń teoretycznych zamierzonych reakcji chemicznych i ustalenie schematów nowego procesu przetwórczego, ale również rozstrzygnięcie wszystkich problemów wtórnych: materiałowych i aparaturowych, energetycznych i ekonomicznych, ilościowych i jakościowo-normalizacyjnych, a więc wszystkiego tego, co jest wyrazem tendencji pełnego wykorzystania produktów ubocznych i odpadkowych, zapewnienia regeneracji wartościowych odczynników pomocniczych, zabezpieczenia stałej jakości i ciągłości produkcji, przy przestrzeganiu zasady najwyższej celowości wkładu pracy ludzkiej i najwyższej oględności w zużyciu materiałów produkcyjnych i energetycznych. Tymczasem nowoczesna chemia przemysłowa operuje takimi systemami i metodami pracy, które normalnie stawiają bardzo wysokie, a często sprzeczne wymagania co do wytrzymałości materiałów, a równocześnie stwarzają wiele dodatkowych zagadnień ruchowych, decydujących nieraz o powodzeniu nowego procesu. Pod wpływem takich konieczności przemysł chemiczny musiał albo samodzielnie rozwiązywać własne trudności ruchowe, albo też nagać do własnych celów i adaptować obce rozwiązania i obce osiągnięcia racjonalizatorskie. W rezultacie końcowym wysiłki te spowodowały powstanie nowych dziedzin nauk inżynierskich, nowych specyficznych metod technicznych, nowych przemysłów pomocniczych rozrastających się coraz poważniej na marginesie chemii stosowanej.

Technologia chemiczna zna niesporadyczne wypadki wskazujące, że do wytworzenia 1 kg bardziej skomplikowanego związku organicznego trzeba zużyć — oprócz właściwego materiału wyjściowego względnie określonych półproduktów — nawet do 100 kg różnych wysoce reaktywnych, pomocniczych odczynników chemicznych, z których jak największą część należy odzyskać lub regenerować: zimnych lub gorących, rozcieńczonych lub stężonych kwasów mineralnych, roztworów zasad i soli, preparatów i rozpuszczalników organicznych lub tak uciążliwych w operacjach fabrycznych, a zarazem tak wartościowych gazów, jak wodór, chlor, chlorowódór, tlenek węgla, dwutlenek siarki, cyjanowódór, tlenki azotu, siarkowódór itp. Procesy przetwórcze prowadzi się tu często w wysokich temperaturach i nieraz przy bardzo wysokich ciśnieniach z tym, że przenikanie nawet najmniejszych ilości niektórych z tych gazów na zewnątrz

jest groźne dla życia ludzkiego. Niektóre z tych materiałów pomocniczych reprezentują wielkie siły niszczycielskie, przejawiające się w korodowaniu metali lub innych tworzyw. Na ogół nawet bezpośrednio z ruchem związani fachowcy nie uświadamiają sobie w całej pełni wagi i rzędu wielkości wyłaniających się w tej materii zagadnień. Gdyby przyjąć np., że dokonywane obecnie w świecie nakłady inwestycyjne w zakresie przemysłu chemicznego rozporządzać mogą tylko materiałami konstrukcyjnymi znanymi na początku bieżącego stulecia, to szkody jednoroczne spowodowane wyłącznie przez korozję metali i niemożność prowadzenia niektórych produkcji przewyższyłyby kilkakrotnie budżet publiczny takiego państwa jak Polska.

Tak zwana korozja wodorowa, proces dość skomplikowany, a polegający początkowo na wypłukiwaniu węgla ze stali przez dyfundujący wodór (np. w aparatach operujących równocześnie wysokimi temperaturami i ciśnieniami), może doprowadzić w pewnych wypadkach do katastrofalnych rezultatów. Również kwasy organiczne, powstające przy rozszczepianiu tłuszczów, w wyższej temperaturze i w obecności pary wodnej działają niezwykle silnie korodująco na metale; w tych warunkach nawet tzw. stale nierdzewne ulegały zniszczeniu w ciągu krótkiego czasu. Aluminium jest doskonałym i coraz szerzej stosowanym materiałem w chemii przemysłowej do budowy aparatury; jest ono wybitnie odporne na działanie takich odczynników, jak stężony kwas azotowy, suche tlenki azotu, kwas fosforowy, czy sole amonowe. Ale znane są wypadki — np. w zakładach azotowych w Chorzowie w okresie międzywojennym — szybkiego zniszczenia aluminiowej aparatury w fabryce azotanu amonowego w oddziale neutralizacji, gdy dostarczone aluminium nie odpowiadało w pełni wysokim wymaganiom jakościowym. Bardzo nieznaczna różnica w czystości metalu (99,2 zamiast 99,9% Al) spowodowała poważne konsekwencje inwestycyjne i ruchowe.

Jeszcze w pierwszych dziesięcioleciach XX w. do przeprowadzania tlenku azotu w kwas azotowy budowano wielkoprzestrzenne wieże kwasowe z granitu, a więc z materiału bardzo ciężkiego i dostarczanego często z dużych odległości. Obrobione i ustawione elementy granitowe uszczelniano asfaltem, przewody budowano z rur kamionkowych lub z żelazokrzemu, pomp kwasowych nie znano i nie stosowano. W tych warunkach praca produkcyjna była bardzo uciążliwa i narażona na częste przerwy ruchu. Te warunki uległy obecnie gruntownej zmianie. Skala stojących współcześnie do dyspozycji przemysłu chemicznego materiałów konstrukcyjnych i pomocniczych jest technologicznie przystosowana do zadań i potrzeb ruchowych.

Przed wszystkim więc ustalone zostały wytyczne co do stosowalności różnych metali i ich stopów do budowy aparatury chemicznej z punktu widzenia ich odporności na określone procesy lub odczynniki.

Najdonioślejszy przełom w technice procesów chemicznych i w budowie aparatury spowodowało wprowadzenie do szerokiego użytku stali

stopowych. Obecnie wytwarza się różne rodzaje tych stopów, np. odporne na działanie kwasów, wysokich temperatur (do 1400°C), a wreszcie i wytrzymujące wysokie ciśnienia, przy czym w zależności od celu i wymagań stawianych wobec aparatury wprowadza się do stopów dodatki takich metali, jak tytan, wanad, wolfram, mangan, krzem, molibden, tantal i niob. Tak np. części aparatury szczególnie narażone na działanie kwasów buduje się ze stali o bardzo małej zawartości węgla, natomiast ze znacznym udziałem chromu (do 18%), niklu (do 9,5%), molibdenu (do 3%) oraz tantalu i niobu (do 2,5%). Materiały ognioodporne zawierają w swym składzie nawet do 25% Cr i do 20% Ni. Przykładowo można tu przytoczyć, że przy syntezie amoniaku metodą Claude'a, przebiegającej pod ciśnieniem dochodzącym do 1000 atn. w temp. 550—650°C, przy obecności dużych ilości wodoru, a więc w szczególnie trudnych warunkach ruchowych, do budowy tzw. bomb katalitycznych zastosowano stop składający się z 25,5% Fe, 12,0% Cr, 60,0% Ni i 2,5% W. Przy reakcjach z kwasami tłuszczowymi, w wyższej temperaturze i w obecności pary wodnej niebezpieczeństwo korozji zostało opanowane przez zastosowanie do budowy aparatury albo stopu V4A, albo tzw. inkonelu B zawierającego 80% niklu, 12—14% chromu i resztę żelaza. Grzejniki w instalacjach do przerobu węglowodorów gazowych na paliwa ciekłe buduje się z blach zawierających spore ilości niklu i chromu, a np. po wprowadzeniu stopów chromo-niklowych cała konstrukcja aparatury i bezpieczeństwo ruchu w fabrykach syntetycznego kwasu azotowego uległy zupełnie radykalnej i korzystnej zmianie.

Podobnych przykładów z praktyki fabrycznej można by przytoczyć oczywiście dużo więcej. W każdym razie należy podkreślić, że w nowoczesnym przemyśle chemicznym przywiązuje się tak dużą wagę do trwałości i niezawodności aparatury oraz do bezpieczeństwa pracowników, iż niejednokrotnie stosuje się albo metale rzadkie, dość kosztowne, ale wykazujące z reguły bardzo wysoki stopień niewrażliwości na czynniki chemiczne, albo nawet powłoki z metali szlachetnych, jak Ag, Au, Pt wytrzymujące najwyższe wymagania. Przykładowo można przytoczyć, że np. w fabrykach BASF¹⁾ w Ludwigshafen stosowano do produkcji chlorku etylu reaktory rurowe z tantalu i autoklawy wyłożone blachą platynową. Wreszcie należy stwierdzić, że każdorazowy wybór właściwego i odpowiadającego celowi tworzywa metalowego do budowy konkretnej aparatury chemicznej jest sprawą ważną i nie całkiem prostą. Należy pamiętać, że metale działające katalitycznie w stosunku do realizowanego procesu na ogół nie mogą być stosowane do budowy tej aparatury. Ponadto odporność danego tworzywa jest zwykle względna; np. aluminium — tak dobrze odporne na działanie stężonego kwasu azotowego, fosforowego, kwasów tłuszczowych — jest zupełnie pozbawione odporności nie tylko na działanie silnych zasad, ale ulega szybkiej korozji wobec HF, HCl, SO₂, H₂SO₄,

¹⁾ Badische Anilin und Soda-Fabrik.

H₂O₂ itp. Miedź jest pozbawiona odporności na działanie amoniaku i soli amonowych. Nikiel w obecności tlenu powietrza i w temp. podwyższonej jest całkowicie nieodporny na działanie kwasów organicznych. Niektóre ze stopów, posiadających doskonale właściwości antykorozyjne, nie znalazły szerszego zastosowania w praktyce przemysłowej albo z powodu bardzo trudnej obróbki cieplnej i mechanicznej (żelazo-krzem, niektóre stale chromowe), albo z powodu specjalnej reaktywności chemicznej. Tak np. acetylen w obecności miedzi łatwo ulega rozkładowi.

W tych warunkach staje się zrozumiałe, że w przemyśle od dawna podejmowano próby operowania materiałami niemetalowymi, chemicznie całkowicie obojętnymi, w szczególności zaś wykazującymi duży stopień odporności na działanie mocnych kwasów i mocnych zasad.

Do tej grupy materiałów pomocniczych należą: szkło, porcelana, krzemionka, emalie, kamienie kwasoodporne, płyty grafitowe, a do celów uszczelniania np. azbest. Każdy z tych materiałów posiadając szereg bezspornie wielkich zalet wykazywał w praktyce ruchowej również poważne braki, np. małą wytrzymałość na wyższe ciśnienia lub na zmiany temperatury. W ostatnich czasach wielki przełom dokonał się w tej dziedzinie przez zastosowanie mas plastycznych oraz naturalnych i syntetycznych kauczuków. Okazało się np., że takie tworzywa poliwinylowe, jak igelit czy mipolan, wytrzymują doskonale niezbyt gorący i średnio stężony kwas siarkowy (poniżej 50°C i do 78% H₂SO₄); inne — jak opanol — są odporne już na działanie kwasu stężonego do 98% w temperaturach poniżej 100°C. Bakelity wykazują dużą odporność na działanie kwasów organicznych (z wyjątkiem kwasu octowego), a także niezbyt stężonego kwasu solnego, różnych rozpuszczalników organicznych itd. Do tworzyw sztucznych wyjątkowo niewrażliwych na działanie odczynników chemicznych należą tworzywa polistyrenowe; nie działają na nie korodująco ani kwasy, ani zasady, ani tłuszcze, ani alkohole, ani nawet kwas fluorowodorowy. Wreszcie stwierdzono, że obok azbestu, asfaltu itp. jako uszczelniacze mogą być stosowane również kauczuki syntetyczne, zwłaszcza w aparaturze, w której operuje się słabymi i niezbyt ogrzаныmi kwasami. Największe jednak znaczenie — jak się wydaje — poczynają zyskiwać ostatnio powłoki plastyczne wytwarzane bezpośrednio na ścianach metalowych aparatury chemicznej¹⁴. Tak np. po pokryciu ścian stalowych, aluminiowych, cynkowych i in. lateksem przeprowadza się niezwłocznie w temp. 100—120°C (ewentualnie przy użyciu przyspieszaczy reakcji) proces wulkanizacyjny, uzyskując przez zabieg stosunkowo prosty i łatwo powtarzalny powierzchnie wprost idealnie gładkie, chemicznie obojętne, niereaktywne, a chroniące metale przed groźnymi następstwami korozji. Obecnie, rozporządzając coraz to odporniejszymi tworzywami sztucznymi, zarówno na działanie wszelkich odczynników chemicznych, jak i bardzo wysokich temperatur (silikony), można uważać, że ta część problematyki materiałowej, która przed 30—40 laty powodowała jeszcze tyle trudno-

ści i była źródłem wielu niebezpieczeństw w ruchu, została całkowicie opanowana.

To samo można powiedzieć o ważnej dla wielu działów przemysłu chemicznego, produkcji ceramicznych materiałów ogniotrwałych. Przy znacznym rozszerzeniu skali stosowanych w przemyśle temperatur (w wyniku zastępowania powietrza tlenem, wprowadzenia procesów elektrotermicznych itd.) wymagania w stosunku do tych materiałów zostały ostatnio znacznie podwyższone. Od wysokogatunkowych materiałów ognioodpornych wymaga się, by ich temperatura topnienia przekraczała 1730°C , by zachowywały w wysokich temperaturach niezmienną postać, by były odporne na wahania temperatur oraz by posiadając wysoką zdolność przewodzenia ciepła wykazywały dobrą wytrzymałość mechaniczną i odpowiedni stopień nieprzepuszczalności dla gazów. Skład chemiczny materiału musi być oczywiście dostosowany do charakteru tego procesu, któremu ma w przyszłości służyć; oznacza to, że dla reakcji w środowisku zasadowym wchodzi w rachubę materiał o wysokiej zawartości gliniki (Al_2O_3), a dla reakcji w środowisku kwaśnym — materiał silikatowy (SiO_2). Przykładowo można przytoczyć¹⁵, że w szamocie wysokozasadowej zawartość Al_2O_3 wynosi ok. 42—45%, w kamieniach silika — stosowanych w przemyśle ceramicznym, w hutach szkła, przy budowie pieców martenowskich itp. — zawartość SiO_2 osiąga 94—95%, a w kamieniach specjalnych, magnezytowych, wytrzymujących temperatury ruchowe nawet do 2000°C udział czystego MgO wynosi ok. 93%.

Ważnym tworzywem pomocniczym dla całego przemysłu elektrochemicznego są też elektrody, stosowane w produkcji karbidu, karborundu, żeliwa i stali, żelazokrzemu (i wielu innych stopów żelaza), aluminium, wapnia, magnezu, fosforu, tytanu, cyrkonu, wolframu, sodu, potasu, azotniaku, chloru itd. Oczywiście, iż do każdorazowych wymagań ruchowych dostosowuje się wymiary, jak i też skład chemiczny elektrod. Tak np. podkreślono już, jak wielkie znaczenie w budowie aparatury chemicznej posiada bardzo czyste aluminium; otóż główne zanieczyszczenia w tym metalu pochodzą z materiału elektrod. Toteż dla hut aluminium elektrody muszą być wytwarzane z koksu ponaftowego albo z grafitu retortowego, albo wreszcie z grafitu sztucznego, z nieprzekraczalną zawartością substancji mineralnych do 1%. Produkcja elektrod karbidowych nie wymaga natomiast tak czystych chemicznie surowców, gdyż do karbidu technicznego przechodzą i tak poważne ilości zanieczyszczeń z koksu i z wapnia; natomiast inne cechy elektrod wysuwają się w tym wypadku na plan pierwszy: dobre przewodnictwo elektryczne, niełamliwość w zetknięciu z wysoką temperaturą itp. Zużycie elektrod waha się w dużych granicach: na 1 t czystego Al osiąga ono np. 650 kg, gdy na 1 t karbidu waha się od 25 do 40 kg.

Nową i wielką grupą materiałów pomocniczych oddających bezpośrednio i pośrednio nieocenione usługi chemii przemysłowej są tzw. substancje

wielkopowierzchniowe. Należą tu takie substancje, jak węgle aktywne, żele kwasu krzemowego, ziemie okrzemkowe, naturalne i sztuczne ziemie bielące, glinki aktywowane, sadze, silikarbon oraz bardzo duża grupa naturalnych i sztucznych jonitów (wymieniaczy jonowych). We wielu operacjach technologicznych, jak np. selektywny rozdział mieszanin gazowych względnie gazowo-parowych, odzyskiwanie cennych rozpuszczalników organicznych, izolacja enzymów, hormonów lub witamin, oczyszczanie roztworów cukru, klarowanie soków owocowych, a nawet aktywacja niektórych procesów katalitycznych, materiały te stały się wprost niezastąpione; ponadto niektóre z tych materiałów służą do napełniania filtrów w maskach gazowych, do osuszania wilgotnych gazów lub też znalazły zastosowanie — szczególnie takie substancje, jak sadze, węgiel aktywny, żel kwasu krzemowego, silikarbon — do wzmacniania i poprawy zasadniczych właściwości wyrobów kauczukowych, jak miękkości, rozciągliwości, wytrzymałości na ścieranie i temperaturę itp. Wymieniacze jonowe stosowane są coraz częściej do oczyszczania i demineralizacji wody oraz w procesach, w których pożądane jest podstawienie np. kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} przez kationy Na^+ , powodujące zmianę rozpuszczalności danej soli. Z całej i wielkiej pełni zagadnień związanych z tymi procesami i z substancjami wielkopowierzchniowymi można w danym wypadku wybrać tylko kilka konkretnych i charakterystycznych przykładów, ilustrujących wyraźnie wzrost dyspozycyjności chemii przemysłowej w zakresie tej grupy materiałów pomocniczych.

Jednym z najważniejszych i najszerzej stosowanych materiałów tej kategorii jest współcześnie węgiel aktywny. Początkowo, w okresie pierwszej wojny światowej, zainteresowanie węglem aktywnym narzucone zostało siłą konieczności. W obronie przed niemieckimi atakami gazowymi na froncie stwierdzono fakt, że porowate i dobrze wyprażone węgle drzewne, funkcjonujące jako filtr, redukowały w ciągu 0,3 sek. stężenie np. chloropikryny z 7 tys. części na milion części objętościowych wdychawanego powietrza do 0,5 części objętościowych. Preparując węgle drzewne podwyższano stopniowo ich zdolności adsorpcyjne. Po 1918 r. uzyskane doświadczenia w tej dziedzinie poczęto stosować w przemyśle, doprowadzając w bardzo krótkim czasie metody adsorpcji węglem aktywnym do stanu rozkwitu i doskonałości. Obecnie węgle aktywne, oczywiście z zachowaniem określonych warunków, stosuje się do wydzielania gazoliny z gazu ziemnego, benzolu z gazu węglowego, węglowodorów lekkich z syntezy Fischera i Tropscha, etylenu z gazów koksowniczych, helu z gazu ziemnego, siarkowodoru z surowego gazu syntezowego itd. Stosując dodatkowo szereg udoskonaleń i włączając do procesów adsorpcji wysokie ciśnienia, niskie temperatury, sfluidyzowanie rozdrobnionego węgla aktywnego uzyskać można bardzo precyzyjne efekty. Zastosowanie węgla aktywnego w procesach przemysłowych rozszerza się bardzo szybko na wciąż nowe dziedziny. Obecnie tą metodą odzyskuje się również np. z pro-



cesów fermentacyjnych aceton i butanol, a z powietrza nasyconego lotnymi rozpuszczalnikami organicznymi adsorbują się te pary (jak np. eter etylowy, eter naftowy, octan etylu, benzen i wiele innych).

Z węgla aktywnego i oczyszczonego kwasu krzemowego uzyskuje się bardzo cenny adsorbent, tzw. silikarbon. Nowa metoda otrzymywania czystego kwasu krzemowego, tzw. białej sadzy, polega na termicznej hydrolizie czterochlorku krzemu, spalane go w atmosferze płomienia wodorowego. Glinka aktywowana wytwarzana albo z boksytu, albo przez strącenie wodorotlenku glinowego alkaliarni (NaOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ itp.) zyskała duże znaczenie jako aktywator i nośnik katalizatorów. Żel kwasu krzemowego zaś, zawierający ok. 99,5% SiO_2 , wytwarzany w postaci granulek, stosowany jest często do osuszania gazów. Bardzo interesujące i nowoczesne urządzenie do tzw. hypersorpcji małych ilości etylenu z gazu koksowniczego przy pomocy węgla aktywnego opisuje A. Wielopolski¹⁰.

W grupie wymienniczy kationów nieorganicznych rozróżnia się substancje naturalne, jak zeolity, i substancje syntetyczne, jak np. permutyty; organicznym naturalnym kationitem jest np. torf, syntecznymi zaś — żywice fenolofornaldehydowe i styrenowe. Do organicznych anionitów syntetycznych, należą natomiast produkty kondensacji amin, dwuamin, guanidyny itd. z formaldehydem. Szersze zastosowanie szczególnie organicznych jonitów syntetycznych datuje się od 1938 r., gdy w cukrownictwie przeprowadzono tą metodą odwapnienie soków i wydzielenie soli, a w procesie scukrzenia celulozy uskuteczniło przez wymianę anionów oddzielenie wolnego kwasu.

Wszystko to jest tylko przykładową ilustracją tych możliwości w zakresie materiałów pomocniczych, z których może korzystać i istotnie korzysta współczesna chemia przemysłowa. Wartość i znaczenie niektórych nowych osiągnięć w tej dziedzinie omówiona będzie dodatkowo w części ściśle technologicznej. Obecnie tylko dla uzupełnienia należy jeszcze zaznaczyć, że w zakresie stosowania selektywnych rozpuszczalników nastąpił w ostatnich dziesięcioleciach zupełny przewrót, że udoskonalono procesy odpylania i oczyszczania gazów, że radykalnie zmieniono metody wykorzystania ciepła odpadkowego i ciepła samych reakcji, że w dużym stopniu zautomatyzowano kontrolę ruchu w procesach chemicznych, że ogólnie wzrosły wydajności, a obniżyły się koszty własne itd.

Wreszcie istnieje cała dziedzina aktywów postępu w przemyśle chemicznym, które zostały zaadaptowane z wielu innych działów techniki i produkcji. Tak samo bowiem jak chemia stosowana przyszła z czynną i skuteczną pomocą wielu obcym dziedzinom wytwórczości, np. przemysłowi metalurgicznemu, samochodowemu, lotniczemu, radiowemu, filmowemu, tak też i odwrotnie przemysł chemiczny przyswaja sobie odkrycia i liczne osiągnięcia racjonalizatorskie z innych działów nauki i technologii. Jest to bowiem jednym z charakterystycznych znamion rozwojo-

wych nowoczesnej chemii przemysłowej, iż posiada ona wielką zdolność korzystania z wszelkich twórczych bodźców naukowych, technicznych czy ekonomicznych, płynących zarówno z zewnątrz, jak i z wewnątrz tego przemysłu.

6. Wpływ czynników wewnętrznych i zewnętrznych na przyspieszenie i spotęgowanie rozwoju chemii przemysłowej

Pewna funkcyjna współzależność wszystkich działów produkcji przemysłowej i rolnej w gospodarce nowoczesnej i zróżnicowanej jest faktem oczywistym. Produkcja rolna zależy obecnie w wysokiej mierze od ilości dostarczonych nawozów pomocniczych, od pracy wykonanej przez traktory, od dysponowania wszelkimi pomocniczymi maszynami rolniczymi, materiałami do drenażu gruntów, środkami do zwalczania szkodników i chwastów itp. Rozwój hutnictwa żelaza zależy od ilości i jakości koksu; rozwój budownictwa jest powiązany z dysponowaniem produkcją stali, cementu, cegieł, wapna i wielu innych wyrobów przemysłowych; wytwórczość drukarni uzależniona jest od produkcji czcionek, maszyn drukarskich, farby i papieru; fabrykacja papieru wymaga zapewnienia dostaw celulozy; celulozę wytwarza się np. z masy drzewnej, z odpadków bawełny itd. Takie funkcyjne powiązania w przemyśle chemicznym są wielostronniejsze i głębsze, wpływy pozornie odległych nawet impulsów technicznych czy ekonomicznych są tu silniejsze i subtelniejsze niż w innych dziedzinach, a to głównie dlatego, że produkcja chemiczna stanowi z reguły kompleksowe cykle wytwórcze, że produkt końcowy jednej fabryki jest materiałem wyjściowym lub półproduktem dziesięciu innych, że w jednolitym procesie powstają normalnie różne produkty w ściśle określonej, niezmiennej i niezależnej od potrzeb rynkowych proporcji ilościowej, że fakt ten — niezależnie od innych podmiotów i bodźców — pobudza do kształtowania się nowych potrzeb i nowych celów produkcyjnych, że wreszcie każdy dział wytwórczy w zakresie chemii dysponuje szeregiem różnorodnych metod pracy, tym sprawniejszych i tym ekonomiczniejszych, im wyższy przyswoiły sobie stopień technicznego racjonalizmu i postępu.

Oscylacja wzajemnych wpływów pobudzających do rozwoju przejawiała się nie tylko bardzo wcześnie, w samych początkach chemii przemysłowej opartej na podstawach naukowych, ale była bardzo różnorodna w swoich źródłach i w swoich skutkach. Tak np. odkrycie zasad budowy dynamomaszyny w 1866/67 r. miało przełomowe znaczenie nie tylko dla całej nowoczesnej energetyki, ale również i dla elektrochemii. W tym samym czasie, na podstawie syntezy barwników, w oparciu o te same założenia teoretyczne i te same półprodukty organiczne, najczęściej w obrębie tych samych jednostek fabrycznych narodził się syntetyczny przemysł leków i preparatów farmaceutycznych, by w ciągu kilku dziesięcioleci prześci-

gnąc wartościowo bardzo znacznie potężniejszą z roku na rok wytwórczość barwników. Podobnie nowe metody przeróbki ropy naftowej przejęte zostały w pierwszych dziesięcioleciach bieżącego wieku przez przemysł destylacji smoły węglowej, zastępujący dawną destylację okresową metodą nową, ciągłą, racjonalniejszą technologicznie i wydajniejszą ekonomicznie.

Takie wpływy indukcyjne docierające z zewnątrz do przemysłu chemicznego wywoływały nieraz poważne skutki: powstawanie i rozwój nowych działów chemii przemysłowej, albo zmianę stosowanych metod pracy, albo nawet całkowite zaniechanie pewnych procesów przetwórczych. Tak np. w rafineriach nafty jeszcze pod koniec XIX w. stosowano na szeroką skalę system krakowania termicznego, ale wyłącznie w celu zwiększenia wydajności nafty oświetleniowej. W kilkanaście lat później przemysł elektro-energetyczny i gazowy poczyniły tak olbrzymie postępy, iż znaczenie nafty jako światowego artykułu pierwszej potrzeby straciło wiele na znaczeniu. Wówczas rafinerie zaniechały krakowania cięższych frakcji ropy. Tymczasem w zakresie motoryzacji nastąpił tak gwałtowny i nagły przełom, że produkcja nie mogła wyrównać zapotrzebowania na paliwa ciekłe, przede wszystkim typu benzynowego. Powrócono więc do metod krakowania, ale nastawionych już nie na naftę oświetleniową, ale na benzynę. Dalszy nadspodziewanie szybki rozwój automobilizmu i lotnictwa, zastosowanie silników Diesla w przemyśle, komunikacji lądowej i morskiej, a wreszcie motoryzacja rolnictwa i warsztatów rzemieślniczych spowodowały nie tylko gwałtowny wzrost sumarycznego zapotrzebowania na benzynę i oleje gazowe, ale i daleko posunięte zróżnicowanie wymagań co do paliw ciekłych. Krakowanie termiczne okazało się w tych warunkach niewystarczające; konieczność zmusiła więc do stworzenia szeregu nowych metod przetwórczych, odpowiadających nowym wymaganiom. Pośrednio zaś wytworzony stan rzeczy w zakresie paliw ciekłych, przynajmniej na określonych obszarach, skierował uwagę zarówno na problem uwodornienia paliw stałych i ciekłych, jak też i na bezpośrednią syntezę węglowodorów lekkich.

Przemysły: elektrotechniczny, samochodowy i samolotowy, a częściowo także filmowy, radiowy, telewizyjny i radarowy wpłynęły na olbrzymi i szybki rozwój produkcji organicznych mas plastycznych i tworzyw sztucznych, a ponadto spowodowały rozbudowę przemysłu kauczukowego łącznie z metodami regeneracji odpadków, powołały do życia przemysły kauczuku syntetycznego i namiastek gumy, zmiękczaczy i innych materiałów pomocniczych, zmieniły metody produkcji smarów, a łącznie z innymi bodźcami stworzyły nowy i wielki przemysł lakierów nitrocelulozowych i substancji pokrewnych. Przemysł lakierów zaś wywołując silny wzrost zapotrzebowania na różne rozpuszczalniki organiczne przyczynił się do uruchomienia na skalę wielkoprzemysłową takich wytworów, jak syntetyczny aceton, alkohol butylowy, octany metylu, etylu, butylu, ftalan

butylu i wiele innych. Podobnych przykładów można przytaczać całe długie szeregi ze wszystkich dziedzin produkcji przemysłowej, górniczej i rolniczej, a nawet można odnaleźć wpływy różnych dziedzin nauk niechemicznych na metody pracy w przemyśle chemicznym. Jednym z ciekawszych przykładów ilustrujących ostatnie twierdzenie są np. próby i wysiłki bezpośredniego zastosowania ultradźwięków w przemyśle. Fale te mogą być użyte do przyspieszania takich reakcji, jak polimeryzacji, depolimeryzacji i estryfikacji, a także do aglomerowania sadzy, emulgowania cieczy, rozdrabniania katalizatorów¹⁷ itp. Ostatnio podano do wiadomości, że zdepolimeryzowany ultradźwiękowo dekstran z mikrobiologicznej konwersji glikozy znalazł praktyczne zastosowanie kliniczne.

Indukcje twórcze w stosunkach naukowo-przemysłowych „chemia — chemia“, jeżeli nawet nie działały silniej niż „niechemia — chemia“, to w każdym razie wszechstronniej i bardziej skutecznie. Tu bowiem współdziałanie było znacznie bliższe, zamykając się niejednokrotnie w ramach tego samego zakładu pracy. Oto np. synteza amoniaku wywarła głęboki i nadspodziewanie wielostronny wpływ na rozwój szeregu dziedzin nowoczesnej chemii przemysłowej. Bezpośrednio spowodowała ona wprowadzenie do techniki wielkoprzemysłowej gazowych operacji ciśnieniowych i katalitycznych, udoskonaliła metodę skraplania i oczyszczania gazów, udostępniła dla procesów technologicznych dowolnie duże ilości takich gazów, jak wodór, azot, tlen, tlenek i dwutlenek węgla, zmusiła do precyzyjnego opracowania aparatury wysokociśnieniowej, do usprawnienia procesu katalitycznej konwersji tlenku węgla itd. Synteza amoniaku zdecydowała przecież o potężnym rozwoju przemysłu nawozów pomocniczych, usunęła wiele bardzo poważnych trudności w technologii utleniania amoniaku uzyskiwanego poprzednio przy odgazowaniu węgla lub z rozkładu azotniaku, spotęgowała zapotrzebowanie na nawozy mieszane, a pośrednio — łącznie z rozwojem przemysłu elektrochemicznego i odkryciem nowych, wysokowartościowych złóż apatytów — przyczyniła się od 1920 r. do wszechstronnego rozbudowania przemysłu fosforowego. Na tym tle powstały nowe i przebojowe metody wytwórcze, jak rozkład fosforytów kwasem azotowym, wytwarzanie w piecach elektrycznych białego fosforu itd. Ale fala konsekwencji pośrednich szła z niepowstrzymaną siłą dalej. Na wzorach syntezy amoniaku, oparto technikę produkcji metanolu w reakcji katalityczno-ciśnieniowej, a częściowo i technikę uwodornienia węgla i paliw ciekłych; konsekwencją syntezy amoniaku było podjęcie w skali wielkoprzemysłowej produkcji szeregu soli amonowych, następnie mocznika i azotanów, a wreszcie wyparcie saletry chilijskiej jako surowca w przemyśle chemicznym; pod tym samym impulsem dokonano wielkich usprawnień w metodach zgazowania paliw stałych, co nie pozostało bez wpływu na realizację syntezy węglowodorów metodą Fischera i Tropscha oraz innych syntez alifatycznych z $\text{CO} + \text{H}_2$. Ten szereg konsekwencji

wtórnych można ciągnąć znacznie dalej. Sama metoda Fischera i Tropscha współdziałała w tym, że np. węgle brunatne włączono do grupy ważnych surowców chemicznych, że do zgazowania paliw zastosowano powietrze wzbogacone w tlen lub nawet czysty tlen, że w syntezach gazowych zaczęto posługiwać się katalizatorami w stanie fluidyzacji, że poczyniono nowe postępy w zakresie oczyszczania gazów, opanowywania ciepła reakcji itd.

Bardzo wszechstronny wpływ, indukujący powstanie wielu nowych działów wytwórczości chemicznej, wywarło rozprzestrzenienie się produkcji naftowej i gazu ziemnego w świecie. Przykładowo można wskazać, że podjęcie eksploatacji ropy naftowej w Kanadzie spowodowało uruchomienie tam produkcji syntetycznego acetonu i izopropanolu z propylenu, kwasu octowego przez utlenienie propanu i butanu, następnie kwasu adypinowego, sześciometylenodwuaminy z konwersji cykloheksanu, tlenku etylenu, glikolu etylenowego itp. Pojawienie się własnej ropy naftowej w Niemczech — podobnie zresztą jak w Kanadzie — spowodowało uruchomienie produkcji acetonu z acetylenu, natomiast rozbudowę — na podstawie etylenu — produkcji polietylenów, etylobenzenu, styrenu itp. Oczywiście, w obu głównych krajach rozporządzających potencjalnie tak znacznymi zasobami ropy naftowej i gazów ziemnych, tj. w Stanach Zjednoczonych i w Związku Radzieckim, powstały całe łańcuchy nowych produkcji pochodnych, opartych o poszczególne składniki ropy naftowej a nieznanymi technologiami jeszcze przed 30 lat. Tak np. przy przerobieniu ropy naftowej nowymi metodami powstaje jako produkt uboczny o-ksylen, z którego poprzez katalityczne utlenienie otrzymuje się bezwodnik ftalowy. Związek ten przez długi okres czasu służył prawie wyłącznie jako materiał wyjściowy do syntezy barwników; gdy jednak na podstawie nowych metod wytwórczych produkt ten stał się jednym z najbardziej dostępnych i tanich chemikaliów, wówczas znalazł on łatwo szereg nowych zastosowań przemysłowych. Obecnie np. ftalan butylu stosowany jest w dużych ilościach zarówno do obniżania higroskopijności prochów bezdymnych, jak i do fabrykacji zmiękczaczy, ftalan metylu jest silnym i skutecznym preparatem owadobójczym, a ftalopochodne żywice alkidowe znalazły zastosowanie do preparowania powłok ochronnych itd.

Duży cykl konsekwencji technologicznych powstał po odkryciu syntezy indyga. Produkcja ta rozwijając się bardzo szybko spowodowała wzrost zapotrzebowania na chlor do produkcji kwasu chlorooctowego i do utleniania ftalimidu. Fakt ten skłonił fabrykę BASF do zainstalowania własnej elektrolizy soli kuchennej, przy czym tworzący się wodorotlenek zużywano do stopów alkalicznych w oddziale półproduktów organicznych. Bezwodnik ftalowy wytwarzano wówczas przez utlenianie naftalenu kwasem siarkowym, przy czym tworzyły się duże ilości SO_2 (tysiące ton rocznie). Aby ten uciążliwy odpadek racjonalnie wykorzystać, opraco-

wano nową, kontaktową metodę produkcji kwasu siarkowego, stanowiącą prawdziwy przełom w zakresie nieorganicznej chemii stosowanej.

Ale ciąg konsekwencji technologiczno-przemysłowych od takich punktów wyjściowych, jak karbid i acetylen, jak celuloza i jej pochodne, jak gaz ziemny, gaz koksowniczy i olefiny gazowe, jak gaz wodny i syntezowy, jak szerokie wprowadzenie do praktyki przemysłowej tlenu, jest — przynajmniej teoretycznie — niewyczerpalny. Tak np. w metalurgii żelaza można dostrzec zarysowującą się już nową tendencję intensyfikacji produkcji przez zastosowanie tlenu i metody ciśnieniowej. Ten sam czynnik, tj. tlen, wywołał w produkcji stężonego kwasu azotowego zupełnie zasadniczy przewrót.

Trzeba jednakże zaznaczyć, że takimi bodźcami rozwojowymi były w odniesieniu do przemysłu chemicznego nie tylko momenty technologiczne. Chemia przemysłowa zna osiągnięcia — czasem niemało ważne — spowodowane przez bodźce zewnętrzne: ekonomiczne lub nawet polityczne. Przykładowo można przytoczyć, że aż do wybuchu pierwszej wojny światowej Stany Zjednoczone stosowały do produkcji kwasu siarkowego piryty dowożone w dużych ilościach z krajów zamorskich; z powodu blokady wojennej poczęto stosować wówczas siarkę, a jej prymat utrzymał się już w okresie powojennym. Te same powody skłoniły Niemcy w okresie wojny do przerobu odpadków siarki i siarkowodoru z gazów pochodzenia węglowego na kwas siarkowy oraz do oparcia części produkcji siarczanu amonowego na reakcji wymiany pomiędzy gipsem i węglanem amonowym. Jeszcze poważniejsze znaczenie miał fakt, że duże instalacje przemysłowe, zbudowane w celach wojennych, wykorzystano w niektórych państwach do pokojowej produkcji chemicznej. Niemcy, tracąc po pierwszej wojnie światowej dawny faktyczny monopol w światowym handlu barwnikami syntetycznymi, przesunęły niezwłocznie fabrykację na barwniki najcenniejsze, technologicznie bardziej skomplikowane, zrationalizowały swoje dawne metody wytwórcze, importowane surowce i półprodukty zastąpiły własnymi surogatami lub wytworami syntetycznymi, a ponadto w tych samych fabrykach uruchomiły nowe działy produkcyjne z dziedziny azotu, fosforu, jedwabiu sztucznego, mas plastycznych, garbników syntetycznych, włókien syntetycznych itp.

Operacje wojskowe w czasie drugiej wojny światowej w krajach tropikalnych, na obszarach malarycznych stały się podniętą do badań nad znalezieniem zarówno środków leczniczych, jak i zapobiegawczych, tj. owadobójczych; usiłowania te zostały uwieńczone w obu kierunkach pełnym powodzeniem. Można też przytoczyć, że papaweryna, ważny środek leczniczy przeciwskurczowy, uzyskiwana w małych ilościach z opium, nie pokrywała już rosnącego zapotrzebowania; stało się to podniętą do zrealizowania syntezy na podstawie waniliny, uzyskiwanej również syntetycznie przy przerobie ługów posulfitowych. Ten sam czynnik konieczności zmuszał niejednokrotnie do ważkich i interesujących rozwiązań techno-

logicznych. Tak np. w Niemczech niedobór tłuszczów technicznych usiłowano rozwiązać przez katalityczne utlenianie wyższych węglowodorów parafinowych i estryfikację powstających kwasów za pomocą syntetycznej gliceryny. Jest interesujące, że w Chinach wyłonił się problem całkowicie odwrotny: z oleju drzewnego, tzw. tungowego, wytwarza się tam metodą katalitycznego krakowania zarówno gazolinę, jak i oleje dieslowe, a więc węglowodory parafinowe.

Wreszcie nie można zignorować faktu, że i zwykły przypadek wyzwał czasem silne bodźce, działające w kierunku rozwoju chemii przemysłowej. Dla ilustracji można tu przytoczyć tylko wypadki najbardziej jaskrawe i gospodarczo ważne. Czołowe angielskie przedsiębiorstwo chemiczne ICI¹⁾ pragnęło uzyskać z etylenu pod działaniem wysokiej temperatury i bardzo wysokich ciśnień specjalne paliwo ciekłe, wysokooktanowe. W wytworzonych warunkach otrzymano jednak wysoko spolimeryzowane tworzywo plastyczne, jedno z ważniejszych technicznie, nazwane politenem, a którego produkcję na skalę wieloprzemysłową podjęto w 1938/39 r. Matthiessen pragnąc otrzymać metaliczny wapń poddał termicznej elektrolizie stopioną mieszaninę CaCl_2 i NaCl . W wyniku tej elektrolizy otrzymał jednak metaliczny sód.

Po pierwszej wojnie światowej pozostały olbrzymie zapasy nitrocelulozy, która miała być przerobiona na proch bezdymny. Ta potrzeba stała się nagle nieaktualna; aby wykorzystać wartości zawarte w półprodukcie, podjęto próbnie fabrykację tzw. lakierów nitrocelulozowych, fabrykację, która niebawem rozwinęła i ustaliła się do tego stopnia, iż spowodowała trudności w pokryciu zapotrzebowania na odpowiednie rozpuszczalniki, mianowicie aceton i butanol. Szybko jednak znaleziono dwa rozwiązania tej trudności: 1) poprzez fermentację acetonową i butanolową, 2) za pomocą syntez katalitycznych.

Z naszkicowanego pobieżnie stanu rzeczy, który uda się może bardziej uwypuklić i skonkretyzować w następnych rozważaniach technologicznych, wypływają pewne wnioski ogólne, a mianowicie:

1. Nowoczesna chemia przemysłowa, pomimo wyraźnej samodzielności, a nawet odrębności środków i celów, jest związana organicznie z całością kształtem gospodarki społecznej w tym znaczeniu, że wchłania i indukuje na zewnątrz silne bodźce rozwojowe; ona wpływa bezpośrednio i pośrednio w dużej mierze na spotęgowanie ogólnego postępu i racjonalizacji w wielu innych działach produkcji rolnej i przemysłowej;

2. Nowoczesna chemia stosowana wykazuje wszechstronną i zadziwiającą zdolność rozwiązywania najbardziej trudnych, złożonych, a czasem wewnętrznie sprzecznych zagadnień materiałowych, technologicznych czy ekonomicznych, pod warunkiem ciągłego pogłębiania ścisłej współpracy z chemią teoretyczno-naukową;

3. Nowoczesna chemia przemysłowa staje z reguły wobec zjawiska

¹⁾ Imp. Chem. Industries, Ltd.

kompleksowości zagadnień produkcyjnych, a odpowiednikiem tego faktu muszą być kompleksowe schematy przetwórcze, których ostateczne powodzenie zależy bardziej od technologicznie właściwych metod pracy niż od zużytych surowców czy materiałów wyjściowych.

7. Rywalizacja metod technologicznych jako czynnik stałego postępu chemii przemysłowej

W dziedzinie chemii stosowanej metody przetwórcze nie mają takiej długodystansowej stabilizacji, jak np. w przemyśle włókienniczym, hutniczym, maszynowym, drzewnym itp. Strukturalne przyczyny tego faktu były już omówione na początku tego rozdziału. Czynnikiem podsycającym dodatkowo ciągłą zmienność metod jest ogólna tendencja rozwojowa współczesnej chemii przemysłowej. Ekonomicznie wyraża się ona postulatem budowy możliwie największych jednostek produkcyjnych, o maksymalnie zmechanizowanej i zautomatyzowanej produkcji, o zintensyfikowanej wydajności aparaturowej, a powiązanej z wykorzystaniem wszystkich ubocznych czy odpadkowych wartości materiałowych i energetycznych; praktycznie oznacza to, że nakłady inwestycyjne wzrastają bardzo silnie w skali bezwzględnej, a często również i w skali względnej, tj. w przeliczeniu na jednego zatrudnionego pracownika lub na 1 t produktu rocznie, a koszty własne produkcji w przeliczeniu na jednostkę produktu obniżają się na ogół systematycznie. Technologicznie zaś te nowoczesne tendencje wyrażają się w stosowaniu coraz wyższych temperatur i ciśnień, w przrzucaniu się na procesy katalityczne, w zastępowaniu dawniejszych metod okresowych metodami ciągłymi, a ponadto przejawiają się w przyswajaniu technice procesów fizykochemicznych, w stałej kontroli naukowej całego ruchu, w zastępowaniu typowych surowców naturalnych ich pochodnymi czyli oczyszczonymi i przetworzonymi fabrycznie materiałami wyjściowymi, a wreszcie w przestrzeganiu zasady najwyższego bezpieczeństwa pracy.

Wszystkie te tendencje mają charakter racjonalizatorski i same podlegają określonym prawom oraz powodują określone skutki. Tendencje racjonalizatorskie w omawianej dziedzinie opierają się głównie na takich założeniach, jak wszechstronna krytyka celowości dotychczasowych metod pracy, krytyka bilansów materiałowych i energetycznych, krytyka warunków wymaganych przez higienę pracy, a przede wszystkim uwzględnienie w całej rozciągłości nowych osiągnięć naukowych. W tych warunkach staje się zrozumiałe, że poszczególne metody wytwórcze w chemii przemysłowej mają normalnie dość krótki żywot, a z reguły są skazane na to, że po pewnym czasie od chwili pierwszej realizacji przemysłowej — choćby nawet uwieńczonej pełnym sukcesem — utracą swój prymat nowatorstwa, a czasem i faktycznego monopolu wytwórczego. Praktyka przeszłości poucza zaś, że gdy idzie o osiągnięcia lub odkrycia bardziej

zasadnicze, bardziej przełomowe a ekonomicznie ważne i płodne w następstwa technologiczne, tym większy skoncentruje się wysiłek racjonalizatorski zmierzający do zastąpienia nawet dobrej metody, lepszą. Taki stan rzeczy jest też źródłem zjawiska, spotykanego w chemii przemysłowej dość często, że ilość koncepcji technologicznych ujętych w zgłoszeniach patentowych przekracza potrzeby praktyczne. Tak np. w ciągu dwu lat po odkryciu syntezy fuksyny, tj. do 1858 r. opracowano cztery odmienne metody syntezy tego samego barwnika. Od chwili rozpoznania budowy strukturalnej indyga — przez A. Bayera — opatentowano przeszło 30 różnych metod wytwórczych, z tym, że szerokie zastosowanie w praktyce przemysłowej znalazły tylko dwie metody. To zrozumienie, iż w chemii przemysłowej głównym czynnikiem powodzenia jest najwłaściwsza w danych warunkach metoda pracy spowodowało, że niejednokrotnie przerywano daleko już zaawansowane inwestycje dotyczące np. fabryk metanolu, kauczuku syntetycznego, mas plastycznych, rozpuszczalników itd., w celu całkowitego przebudowania jeszcze nie uruchomionej aparatury według nowszej i doskonalszej koncepcji produkcyjnej¹⁸.

Ta rywalizacja metod technologicznych rozgrywała się początkowo w poszczególnych przypadkach na przestrzeni stosunkowo długiego okresu czasu. Tak np. jest dość powszechnie znane ostre współzawodnictwo dwu metod produkcji sody: pochodzącej z końca XVIII w. metody Leblanca z nową i racjonalniejszą metodą amoniakalną (Solvaya); zmaganie to trwało przeszło 20 lat, aż do zupełnego zwycięstwa metody amoniakalnej w 1900 r. Współcześnie tempo takiej rywalizacji metod jest coraz bardziej przyspieszone. Zjawiska te można ilustrować dowolnie wybranymi przykładami. Tak więc w pokryciu sumarycznego zapotrzebowania proporcjonalny udział sody żrącej, uzyskiwanej przez kaustyfikację Na_2CO_3 zmniejsza się systematycznie od lat trzydziestych bieżącego wieku ustępując miejsca sodzie elektrolitycznej. Ubocznie spowodowało to duży przewrót w produkcji chloru i licznych organicznych chloropochodnych. Albo inny przykład: bardzo silny wzrost znaczenia i wytwórczości kwasu siarkowego metodą kontaktową datuje się od 1914 r.; upowszechniła ona dostawę i zastosowanie kwasu stężonego oraz oleum. Na tle rywalizacji metod wyłoniła się wówczas kwestia spotęgowania wydajności kwasu komorowego o stężeniu 60°Bé , na 1 m^3 przestrzeni reakcyjnej i dobę. Przed 1913 r. wydajność ta wahała się średnio ok. 3—5 kg kwasu. Wtedy poczęto stosować specjalne komory ołowiane, chłodzone z zewnątrz wodą¹⁹, podnosząc wydajność kwasu (liczonego również jako 60°Bé) stopniowo do ok. 21 kg/m^3 na dobę. Następnie stosując obrotowy rozpylacz zimnego kwasu w komorze (metoda Gaillard—Parrish) podniesiono wydajność do 25 kg/m^3 . Dalsze zintensyfikowanie produkcji uzyskano po 1930 r. zastępując komory wieżami z wypełnieniem materiałem kwasoodpornym przy

cyrkulacji dużych ilości kwasu z nitrozą. I choć metoda kontaktowa — zainicjowana prawie równocześnie i niezależnie od siebie przez BASF w Niemczech i przez tentelewską fabrykę chemiczną w Rosji²⁰ — pokrywa współcześnie ok. 70% sumarycznego światowego zapotrzebowania na kwas siarkowy, to jednak metoda komorowa została do tego stopnia zmodernizowana, iż w ciągu półwiekowej rywalizacji zachowuje nadal swoje znaczenie przemysłowe.

Na marginesie produkcji kwasu siarkowego wyłoniły się kolejno różne zagadnienia wtórne, które nie pozostały bez wyraźnego wpływu na postęp w innych dziedzinach chemii przemysłowej. Oto w okresie pierwszej wojny światowej zrodziły się w Niemczech poważne trudności na tle zahamowania importu pirytów, podstawowego wówczas surowca do produkcji H_2SO_4 . Obok wprowadzenia systemu reglamentacji zużycia kwasu siarkowego, bayerowska fabryka w Leverkusen opracowała wówczas metodę przerobu anhydrytu na kwas siarkowy. Prażąc $CaSO_4$ w temp. $1400^\circ C$ z węglem, gliną i piaskiem uzyskuje się obok SO_2 względnie SO_3 w dużych ilościach klinkier, który następnie przetwarza się na wysokogatunkowy cement. Po wojnie, zwłaszcza po pojawieniu się na rynkach światowych dużych ilości siarki rodzimej, metoda ta utraciła na znaczeniu, ale wywarła wpływ na produkcję siarczanu amonowego z amoniaku, dwutlenku węgla i gipsu. Nowe zmiany i przesunięcia obserwuje się w ostatnich dziesięcioleciach w zakresie zużycia i stosowania kwasu siarkowego. Rola tego — najbardziej fundamentalnego produktu chemicznego — ulega bardzo powolnej, ale widocznej już redukcji. Przyczyny tego zjawiska są różnorodne. Tak np. w zakresie nawozów pomocniczych, fosforan amonowy poczyna zastępować równocześnie dwa nawozy, do produkcji których używano wielkie ilości kwasu siarkowego: superfosfat i siarczan amonowy; ponadto pojawiły się nowe, doskonale nawozy azotowe produkowane na podstawie azotanu amonowego względnie nawozy mieszane, tworzone przez rozkład fosforytów nie kwasem siarkowym, ale kwasem azotowym. Również rafinerie ropy naftowej, które dawniej stosowały powszechnie oczyszczanie pochodnych za pomocą kwasu siarkowego, obecnie posługują się całkowicie odmiennymi metodami oczyszczania (ciśnieniowa rafinacja wodorem). Wreszcie i produkcja takich kwasów, jak azotowy, octowy, mrówkowy, nie opiera się już na rozkładzie odpowiednich soli za pomocą kwasu siarkowego, a ostatnio nawet kwas solny wytwarza się częściowo syntetycznie z Cl_2 i H_2 .

Jeszcze głębsze przemiany w zakresie metod produkcyjnych były cechą charakterystyczną rozwoju grupy produktów azotowych w ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci. Aż do początków pierwszej wojny światowej powszechnie stosowaną metodą produkcji kwasu azotowego na skalę wielkoprzemysłową — metodą praktycznie jedyną — był rozkład saletry chilijskiej kwasem siarkowym. Na małą skalę funkcjonowała już wówczas instalacja

produkcyjna kwasu azotowego metodą łukową, rozwiniętą szerzej od kilku lat w kierunku produkcji azotanów; na każdy kilogram azotu związanego zużywała ona 60—70 kWh. Obie wymienione metody, stosowane do wyrobu kwasu azotowego, ulegały odtąd wypieraniu przez metody nowsze i znacznie doskonalsze. Właśnie pod wpływem konieczności wojennych zarówno metoda cyjanamidowa, jak i metoda katalityczno-ciśnieniowej syntezy amoniaku rozpoczęły swój start wielkoprzemysłowy. Równocześnie na coraz większą skalę poczęto wytwarzać rozcieńczony kwas azotowy przez spalanie amoniaku tlenem powietrza na kontakcie platynowym. W dalszej ewolucji metoda ta ulegała licznym udoskonaleniom, doprowadzając w końcu do bezpośredniej produkcji stężonego, prawie bezwodnego kwasu azotowego przez spalanie amoniaku na kontakcie w atmosferze tlenowej (metoda Wendlandta-Fischera) lub przez działanie obliczonych ilości N_2O_4 i O_2 pod ciśnieniem na rozcieńczony kwas azotowy. Również obie podstawowe metody produkcji związków azotowych, tj. cyjanamidowa i syntezy amoniaku, uległy procesom różnicowania i racjonalizacji. Najdobitniejszym wyrazem tego stanu rzeczy jest fakt zredukowania zużycia energii elektrycznej na 1 kg związanego azotu w metodzie cyjanamidowej (azotniakowej) z 18—20 na 11—12 kWh, a w metodzie amoniakowej z 7—8 na 3,5—4,0 kWh.

Postęp w przemyśle organicznym spowodowany ciągłą rywalizacją metod przetwórczych i nieustanną ewolucją wielkiej problematyki technologicznej zarysowuje się z jeszcze większą wyrazistością niż w zakresie chemii nieorganicznej. Skojarzenie osiągnięć naukowych z koniecznościami technologicznymi było tą siłą motoryczną, która w ciągu kilku ostatnich dziesięcioleci powołała do życia nowe i potężne działy wytwórczości chemicznej. Powstał więc potężny przemysł tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych, zrealizowano w skali przemysłowej liczne syntezy kauczuku i materiałów pokrewnych, powstały wytwórnie oparte na zasadzie wytłewania węgla, uwodorniania różnych paliw stałych i ciekłych, polimeryzacji paliw gazowych, syntez operujących takimi surowcami wyjściowymi, jak acetylen, etylen lub mieszanina CO i H_2 ; w ciągłej walce metod przetwórczych, w atmosferze nieustannej racjonalizacji zmieniała się całkowicie pozycja tzw. petrochemii, wyprodukowano nowe rozpuszczalniki, nowe materiały wybuchowe, nowe półprodukty organiczne, nowe barwniki, nowe środki lecznicze o bezcennych własnościach terapeutycznych, nowe surogaty mydła i środków powierzchniowo czynnych, zrealizowano nowe metody fermentacyjne itd., itd. Ewolucja metod w zakresie organicznej chemii przemysłowej to w istocie rzeczy cała bez reszty nowoczesna technologia tego działu nauki. Wszystko, od samych podstaw, zostało tu gruntownie przebudowane, a cała droga od surowców i półproduktów do wyrobów końcowych uległa radykalnej zmianie. Pomijając w tej chwili, celowo, wielką problematykę przemysłową, która omówiona

zostanie bardziej szczegółowo w następnych częściach książki, należy przytoczyć tu wyrywkowo kilka przykładów, ilustrujących podstawową tezę zmienności i rywalizacji metod.

Znaczenie poszczególnych metod produkcyjnych jedwabiu sztucznego ulegało w okresie 1901—1930 głębokim i zasadniczym zmianom. Niezależnie od tego jeszcze w 1932 r. podstawą wyjściową tej produkcji były tzw. lintersy (odpadki) bawełniane; w ciągu następnych sześciu lat zużycie lintersów zatrzymało się na niezmiennym poziomie, a przeróbka celulozy drzewnej wzrosła trzykrotnie; rozwój ilościowy tego działu chemii przemysłowej był w ostatnim dwudziestolecu bardzo intensywny. Światowa produkcja jedwabiu sztucznego w 1932 r. wyniosła 235 tys. ton, a włókna ciętego tylko 8 tys. ton; do 1951 r. wytwórczość jedwabiu sztucznego wzrosła 4-krotnie, a włókna ciętego przeszło 100-krotnie. Do 1921 r. głównym dostawcą metanolu — zresztą silnie zanieczyszczonego — był przemysł wytłewania drewna liściastego; w latach 1921—1925 pewną renomę zyskała metoda produkcji metanolu z chlorku metylu przez hydrolizę. W czasie budowy zakładów wytwórczych opartych na tej reakcji przeprowadzono syntezę metanolu z mieszaniny tlenku węgla i wodoru ($\text{CO} + \text{H}_2$), która niezwłocznie uczyniła poprzednią metodę nieaktualną i zmusiła do przebudowy całej, nieuruchomionej jeszcze instalacji. Etanol, produkowany od tak dawna metodą fermentacyjną, wytwarza się ostatnio również syntetycznie, mianowicie albo z acetyleny przez katalityczne uwodornienie aldehydu octowego, albo też przez absorpcję etylenu w stężonym kwasie siarkowym i następne zhydrolizowanie kwasu etylosiarkowego. Ta ostatnia metoda — zrealizowana w skali wielkoprzemysłowej — uległa dalszej ewolucji: operując wyższymi temperaturami i ciśnieniami, niższym stężeniem kwasu siarkowego przekształcono ją z metody okresowej w ciągłą. Wreszcie przeprowadzono i katalityczne uwodnienie etylenu pod ciśnieniem 50—70 at bez współdziałania kwasu siarkowego.

Kwas szczawiowy wytwarzano od dawna przez ogrzewanie trocin drzewnych z wodorotlenkiem sodowym, przy dostępie tlenu powietrza w temp. 200—240°C; obecnie znacznie czystszy kwas szczawiowy produkuje się przemysłowo przez ogrzewanie mrówczanu sodowego do temperatury ok. 300°C.

Glikol etylenowy, ważny półprodukt przy wytwarzaniu syntetycznego włókna terylenowego, można wytwarzać za pomocą czterech różnych metod; najnowsza polega na działaniu CO i H_2O na aldehyd mrówkowy, następnie na estryfikacji metanolem otrzymanego kwasu glikolowego i wreszcie na katalitycznym uwodornieniu estru pod ciśnieniem 100 at.

Wanilinę można wytwarzać w zasadzie na podstawie pięciu różnych metod przetwórczych; ale ostatnia metoda, ligninowa, doprowadzając do obniżenia ceny waniliny o 50%, zdezaktualizowała wszystkie poprzednie.

Już na podstawie tak uproszczonego i skróconego obrazu można wypro-

wadzić jeden ważny wniosek: stosowane w chemii przemysłowej metody przetwórcze nie mają zapewnionej długodystansowej stabilizacji; dominująca tu tendencja ciągłej racjonalizacji powoduje wypieranie metod nawet dobrych przez lepsze. Konsekwencje tego faktu dla poszczególnych zakładów wytwórczych mogą być nawet chwilowo dotkliwie; dla całości chemii przemysłowej to ciągle współzawodnictwo metod stało się odwrotnie najbardziej twórczym i silnym motorem wielkiego i trwałego postępu w znaczeniu technologicznym i społeczno-gospodarczym.

8. Pozytywne i negatywne oddziaływanie norm prawnych na niektóre dziedziny przemysłu chemicznego

Jest jeszcze jeden specyficzny czynnik, który szczególnie w początkowym okresie rozwoju chemii przemysłowej wyłobił wyraźne i nieprzemijające ślady, mianowicie czynnik prawno-polityczny. Prawo jako konkretny wyraz polityki gospodarczej wywiera oczywiście zawsze przemożny wpływ na stan i rozwój ogólnogospodarczy każdego społeczeństwa. W danym wypadku idzie jednak o znacznie węższy zakres zjawisk, takich, które zaliczyć można do bezpośrednich bodźców lub hamulców rozwojowych przemysłu chemicznego. W tym ujęciu szczególne znaczenie miało oddziaływanie prawa patentowego, a w sporadycznych wypadkach również wpływ prawa celnego, norm opodatkowania surowców monopolowych, a wreszcie i zasady stosowane przy ochronie znaków towarowych i nazw handlowych niektórych produktów chemicznych.

W epoce rozkwitu średniowiecznej gospodarki miejskiej zarządy municipalne pragnąc przyciągnąć nowe rodzaje produkcji przemysłowej czy rzemieślniczej do swoich miast posługiwały się systemem nadawania im określonych przywilejów — np. prawa wyłączności produkcji — na pewien czas w formie pism patentowych. Z tej praktyki wyrosło później państwowe prawo o ochronie wynalazków i usprawnień, nadających się do praktycznego wykorzystania. Tak powstał pierwszy zarys prawa patentowego, ogłoszony w Anglii w 1624 r. Przeszło półtora wieku później własne ustawy patentowe poczęły ogłaszać i inne państwa: w 1790 r. wyzwolone z pod supremacji angielskiej Stany Zjednoczone, w 1791 r. Francja rewolucyjna, między 1830 i 1845 r. szereg — odzyskujących właśnie samodzielność polityczną — państw południowo-amerykańskich; analogiczne ustawy ogłosiły od połowy XIX w. Belgia, Italia, Kanada, Niemcy, Rosja, Szwajcaria i Turcja, a w XX w. wszystkie inne samodzielne państwa.

Prawa te w różnych krajach sformułowane zostały różnie. Jedne z nich oparły się na zasadzie prewencyjnego i rzeczowego badania zgłoszonego wynalazku na jego nowość (Niemcy, Rosja, Stany Zjednoczone, Anglia, Szwajcaria i państwa skandynawskie), dając możliwość podnoszenia zarzu-

tów w ciągu określonego okresu czasu przeciwko wnioskowi o udzielenie ochrony patentowej; inne ograniczyły się do systemu rejestracyjnego, odsyłając ewentualne spory do zwykłej procedury sądowej. Ustawy te opierały bądź to definicją: „pierwszego wynalazcy“, bądź też pojęciem „pierwszego zgłoszenia“. Również i inne stypulacje prawne ustaw patentowych wahały się w pewnych granicach, jak np. czas trwania i warunki umożliwiające przedłużenie ochrony patentowej, wymaganie praktycznej realizacji danego patentu w ściśle określonym terminie, stosunek patentów dodatkowych względnie uzupełniających do patentu głównego, merytoryczna zależność nowego wynalazku od wcześniejszego patentu udzielonego osobie obcej, wysokość opłat patentowych itp. Z biegiem czasu zmieniały się również i poglądy co do celowości poszczególnych norm prawnych, powodując od czasu do czasu nowelizowanie ustaw patentowych. Tak np. niemieckie prawo patentowe weszło w życie dość późno, bo 1. VII. 1877 r., a już w kilkanaście lat później na podstawie bardzo wnikliwej i szeroko przeprowadzonej ankiety znowelizowano je w 1891 r. W Anglii analogiczną ustawę zmieniono zasadniczo w 1907 r., we Francji w 1844 i w 1931 r. itd.

Jednakże nie tyle te stypulacje prawne wywarły decydujący wpływ na rozwój i lokalną koncentrację przemysłu chemicznego, ile raczej pewne założenia doktrynalne, przyświecające twórcom pierwszych ustaw patentowych. Ta skomplikowana i tak ważka w swoich skutkach sprawa stanie się bardziej jasna, gdy przytoczy się dwa krańcowo odmienne, a równocześnie typowe kierunki ewolucyjne wynikające z dwu przeciwstawnych tendencji doktrynalnych. Tak więc ustawodawca francuski zarówno z 1791, jak i z 1844 r. stał na stanowisku nienaruszalności absolutnego prawa prywatnej własności wynalazcy, chyba że kolidowało ono z interesem wyższej użyteczności, np. zdrowia publicznego. Stanowisko to było miarodajne w stosunku do wszelkich zgłoszeń patentowych, a więc i do odkryć i nowych osiągnięć chemicznych. Toteż wynalazca nowego produktu chemicznego we Francji mógł ubezpieczyć swój wynalazek i osobiste korzyści z niego płynące dwukrotnie: 1) otrzymywał ochronę patentową na sam produkt, tak iż nikt inny — nawet na podstawie odmiennej technologicznie i sprawniejszej ekonomicznie metody — nie mógł tego samego produktu ani wytwarzać, ani wprowadzać w obieg handlowy; 2) wynalazca mógł otrzymać dodatkowo patent na konkretną metodę pracy. Wyjątek od tej zasady stanowiły nowe lekarstwa i preparaty farmaceutyczne. Choćby produkcja takiego związku chemicznego była najbardziej skomplikowana, trudna i nowa, choćby wynalazca poniósł znaczne ofiary materialne, nie miał on prawa do ochrony patentowej; wynalazek jego był we Francji w myśl ustawy wolny i mógł być wykorzystany przez każdego przedsiębiorcę.

Natomiast rozbite na mniejsze i większe jednostki polityczne państwa niemieckie przez długi okres czasu w ogóle prawa patentowego nie posia-

dały. Dopiero po utworzeniu nadrzędnego cesarstwa niemieckiego wprowadzono w życie jednolite normy prawa patentowego i nadano mu zdecydowaną strukturę w sformułowaniu z 1891 r. Jest w tym wypadku rzeczą znamionną, że wyłączenie spod ochrony patentowej konkretnych rezultatów odkryć w odniesieniu do wytworów chemicznych, spożywczych i farmaceutycznych nastąpiło w Niemczech na wniosek Niemieckiego Towarzystwa Chemicznego. Podkreśliło ono z całym naciskiem, że patentowanie wytworów — według wzoru prawa francuskiego — byłoby największym błędem, gdyż z jednej strony sparaliżowałoby bodźce do poszukiwania nowych, bardziej racjonalnych metod pracy, z drugiej zaś rozluźniłoby więzy utrwalające się pomiędzy chemią teoretyczną a stosowaną. W tych dziedzinach mogły być patentowane — według koncepcji niemieckiej — nie produkty, ale jedynie konkretne i dokładnie opisane metody wytwórcze. Ustawa niemiecka zabezpieczała wszystkie prawa nabyte osób trzecich przed zgłoszeniem wynalazku do opatentowania oraz określała szczegółowo całą procedurę, mającą za zadanie ustalić, czy dany produkt został wytworzony inną metodą niż ta, która stoi pod ochroną prawa patentowego.

W 1884 r. podjęto pierwszą próbę uporządkowania zagadnień patentowych w skali międzynarodowej. Do podpisanej wówczas konwencji Niemcy przystąpiły dopiero w 1903 r. zabezpieczając nienaruszalność swojej koncepcji prawnej, która zresztą wykazała już w tym czasie w sposób całkowicie realistyczny swoją zasadniczą słuszość. Francja dopiero w 1931 r. uznała niecelowość swego prawa patentowego i w przeprowadzonej wówczas nowelizacji przyjęła za podstawę również udzielanie ochrony patentowej w zakresie chemii wyłącznie określonym metodom przetwórczym.

Tymczasem niektóre skutki wywołane działaniem prawa patentowego były już nieodwracalne. Dla zilustrowania tego twierdzenia można prześledzić niektóre z typowych skutków w dziedzinie barwników syntetycznych i produktów pokrewnych. Oto np. pierwsza metoda produkcji fuksyny zezwalała na dość skromne wydajności; ale w ciągu kilkunastu miesięcy odkryto nowe metody, sprawniejsze technicznie i korzystniejsze ekonomicznie. Jednakże zgodnie ze stypulacjami prawa patentowego nie mogły one być realizowane we Francji, gdzie drogę do dalszego postępu zablokował pierwszy patent. Spowodowało to uruchomienie fabryki fuksyny w Bazylei, a fakt ten zapoczątkował wspaniały rozwój przemysłu barwników w Szwajcarii. Z upływem lat sytuacja w omawianej dziedzinie zaczęła stawać się dość paradoksalna: przemysł barwników syntetycznych zrodził się w Anglii i we Francji; Francja była wówczas głównym dostawcą do Niemiec prawie całej ilości antracenu do produkcji alizaryny i bardzo znacznej części aniliny; Anglia dostarczała Niemcom fenol i szereg innych półproduktów. Ale z powodu błędnie nastawionego prawa patentowego we Francji i niewłaściwego ustosunkowania się angielskiego

przemysłu chemicznego do współpracy z nauką rozwój przemysłu organicznego w obu krajach został wyraźnie przyhamowany a częściowo nawet sparaliżowany, ulegając aż po 1913 r. zdystansowaniu przez przemysł niemiecki. Odwrotnie, pod działaniem niemieckiego prawa patentowego prace badawcze i odkrywcze wyprzedzały tam stale zainteresowania technologiczne i chłonność przemysłową. Z samych tylko fabrycznych pracowników naukowych, w pierwszym dziesięcioleciu XX w. zgłaszano w Niemczech średnio rocznie ok. 300 wniosków patentowych z zakresu barwników syntetycznych; gdy zaś okazało się, że zainicjowana w fabryce w Saint-Denis produkcja barwnika siarkowego (czarnego) zyskuje w farbiarniach włókienniczych duże powodzenie, fabryczne laboratoria niemieckie rzuciły się niezwłocznie na ten temat, zgłaszając w latach 1900—1902 średnio po dwa wnioski patentowe tygodniowo, przejmując i w tej dziedzinie przodujące stanowisko. W rezultacie takiego współzawodnictwa nauki, prawa i technologii już pod koniec lat siedemdziesiątych XIX w. Niemcy produkowały 5 razy więcej barwników syntetycznych niż Wielka Brytania, 8 razy więcej niż Szwajcaria i 12 razy więcej niż Francja; w światowym handlu barwnikami zaś udział Niemiec w 1913 r. przekroczył już 90%.

Również ściśle przestrzeganie wymogów prawa patentowego przez Niemcy — nawet wówczas, gdy kolidowało to chwilowo z ich interesem — w rezultacie końcowym przyniosło ich przemysłowi korzystne wyniki. Dość wymowny był fakt odmówienia W. Ostwaldowi wydania patentu na metodę katalitycznego utleniania amoniaku do tlenków azotu względnie do kwasu azotowego z motywacją niemieckiego urzędu patentowego, że zasadnicza reakcja została odkryta i opisana dużo wcześniej przez francuskiego chemika Kuhlmana; natomiast Anglia i Francja wydały W. Ostwaldowi patenty w myśl jego zgłoszenia. Mimo to produkcja syntetycznego kwasu azotowego w oparciu o metodę kontaktowego utleniania amoniaku rozwinęła się i różnicowała technologicznie przede wszystkim w Niemczech.

Z upływem czasu, przy ciągłym rozwoju chemii przemysłowej, nawet doskonalące się wciąż stypulacje prawa patentowego nie mogły przewidzieć wszystkich konsekwencji, mających czasem również i ujemne wpływy na rozwój chemii przemysłowej. Słuszna w zasadzie idea ustawy zabezpieczenia tylko prawdziwie nowej metody wytwórczej wywoływała w krajach o ustroju kapitalistycznym tendencje albo zachowania najistotniejszej części wynalazku w tajemnicy danego przedsiębiorstwa, albo też takiego sformułowania ostatecznych zastrzeżeń patentowych, aby — o ile nie da się całkowicie zaciemnić sprawy — skierować uwagę innych badaczy w stronę niewłaściwą. Tak np. w patentach opisujących katalizatory mieszane, stosowane do kontaktowego redukcjonowania organicznych nitrozwiązków w fazie ciekłej lub parowej — jak stwierdza N. N. Wo-

roźcow²¹ — „wymienia się tak dużą liczbę możliwych składników i ich kombinacji, że samą sprawę zaciemnia się doszczętnie, co w odniesieniu do procesów katalitycznych jest w patentach zagranicznych prawie regułą”.

Dalsze komplikacje na podłożu prawa patentowego wyłaniały się następnie na skutek formułowania przez prawodawców nomenklatury i stawek celnych bez znajomości istoty procesów chemicznych. Czerpiąc nadal przykłady z przemysłu barwników można przypomnieć, że państwa o rozwiniętym przemyśle włókienniczym, jak Anglia, Rosja, Francja, w okresie przed pierwszą wojną usiłowały wyzwolić się od supremacji niemieckiej w zakresie barwników syntetycznych. Tak więc normy prawne w tych państwach wymagały od dysponenta uprawnień patentowych, aby w ciągu stosunkowo krótkiego okresu czasu od wydania patentu, np. w ciągu 2—3 lat, albo uruchomił daną produkcję w granicach celnych zainteresowanego państwa, albo też przekazał licencję firmie krajowej za opłatą ustaloną przez rzeczoznawców. Fabryki niemieckie wymijały wówczas te zobowiązania bez trudu, tworząc w wielu krajach własne filie fabryczne, którym zlecały przeprowadzanie zwykle bardzo prostej i ostatniej czynności technologicznej — np. utleniania tlenem powietrza — w długim łańcuchu kosztownych i skomplikowanych operacji wykonanych w Niemczech, a stanowiących istotę procesu wytwórczego. Ubocznie korzystano z wszelkich niedokładności i błędów obcych tariff celnych. Tak np. taryfa francuska przed pierwszą wojną zezwalała na wprowadzanie surowców w granice państwa bez opłaty celnej; wszelkie półprodukty organiczne obciążone były jednolitą opłatą 0,15 fr. od 1 kg, podczas gdy za gotowe barwniki opłacano cło prawie 7-krotnie wyższe. Półprodukty — według wymagań taryfy — miały być niezabarwione. Otóż w wielu półproduktach organicznych stosowanych do fabrykacji barwników syntetycznych tkwi od 90 do 98% wartości pracy i materiałów; nad tym faktem taryfa celna przechodziła do porządku. Powodowało to masowy wywóz z Niemiec do krajów odbiorczych np. tak zw. leukozasad, półproduktów bezbarwnych, a więc mających bardzo niską stawkę celną, po utlenieniu zaś półprodukty te stawały się bardzo cennymi barwnikami.

Również wiele innych, pozornie nawet drugorzędnych dyspozycji administracyjno-prawnych albo ułatwiało, albo hamowało rozwój przemysłu chemicznego. Polityka cen monopolowych na sól, spirytus i inne produkty, system zróżnicowania tariff przewozowych, zasady międzynarodowych umów handlowych mogą dostarczyć licznych przykładów bezpośredniego oddziaływania na rozwój chemii przemysłowej. W danych rozważaniach chodzi jednak przede wszystkim o pogłębienie zrozumienia, że reagowanie przemysłu chemicznego na wszelkie bodźce zewnętrzne i wewnętrzne jest wielokrotnie silniejsze, często subtelniejsze, a czasem zupełnie odmienne niż wielu innych dziedzin twórczej pracy techniczno-gospodarczej.

OCENA WYNIKÓW I OSIĄGNIĘĆ PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Dokładne i wszechstronne zbilansowanie rezultatów osiągniętych przez chemię przemysłową w ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci nastęrcza pewne trudności. Lista ważniejszych produktów przemysłu chemicznego obejmuje wiele tysięcy pozycji. Statystyki dotyczącej dziedziny wytwórczości są mniej lub więcej fragmentaryczne, a ponadto nie zawsze posługują się identyczną nomenklaturą, podstawiając pod te same pojęcia często odmienne produkty i niejednorodne wartości. Ale w pracy niniejszej poświęconej przede wszystkim zagadnieniom technologicznym — nie chodzi o wyczerpujący obraz cyfrowy rozwoju poszczególnych gałęzi chemii przemysłowej. Raczej należy tu ograniczyć się do charakterystyki ilościowej nielicznych, a ściśle zbadanych zjawisk, dostatecznie typowych i zasadniczych, by mogły one pretendować do odzwierciedlenia sumy dynamizmu rozwojowego całego przemysłu chemicznego.

Przed wszystkim należy podkreślić i uwypuklić dwa dominujące i znamienne fakty: 1) obok bardzo intensywnego wzrostu produkcji w przeważającej liczbie działów chemii stosowanej na plan pierwszy wysuwa się fakt przebojowego rozwoju czystej syntezy chemicznej, spychającej nawet najstarsze, renomowane i świetnie usytuowane na rynku gałęzie i metody wytwórcze na pozycje drugorzędne; 2) sama ocena ilościowa osiągnięć produkcyjnych nie jest wystarczającym sprawdzianem tego olbrzymiego przewrotu, który w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat dokonał się w dziedzinie chemii stosowanej. Niejednokrotnie trzeba przeanalizować wiele momentów pobocznych, aby zrozumieć na czym polega istota postępu nowoczesnej chemii przemysłowej. Wymowną ilustracją tezy pierwszej jest np. rozwój produkcji związków azotowych przedstawiony w tabl. I-1 na podstawie zbadania różnych danych źródłowych.

Tempo rozwojowe produkcji syntetycznej przybiera więc z każdym nowym dziesięcioleciem na sile. W zakresie omawianej „kwestii azotowej“ trzeba stwierdzić, że w ostatnich kilku dziesięcioleciach nie tylko zużycie nawozów azotowych powiększyło się 15-krotnie, ale i czysto przemysłowe zużycie azotu wzrastało proporcjonalnie jeszcze silniej: w latach 1928/29 wahało się ono ok. 9—10% ówczesnej sumarycznej produkcji azotu związanego, gdy w latach czterdziestych i pięćdziesiątych oscyluje ok. 20%, wskazując na potęgujący się rozwój wielu procesów przetwórczych, dla których materiałem wyjściowym lub pomocniczym są związki azotowe.

Śledząc szczegółowo rozwój i innych podstawowych dziedzin nowoczesnej chemii przemysłowej dochodzi się do przekonania, że np. wszelkiego rodzaju tworzywa syntetyczne, masy plastyczne, włókna sztuczne i syntetyczne albo rozbudziły nowe potrzeby przemysłowe, albo też zastępują coraz szerzej inne, stosowane dawniej tworzywa niesyntetyczne, osiągając obecnie tempo rozwojowe niespotykane w jakiegokolwiek dzie-

**Rozwój światowej produkcji związków azotowych
(w tysiącach ton czystego azotu)**

Rok	1900		1913		1929/30		1953/54	
	tys. t	%	tys. t	%	tys. t	%	tys. t	%
Saletra chilijska	230	70	450	57,7	460	20,9	270	4,3
Produkty azotowe (uboczne)	100	30	280	35,9	480	21,8	585	9,2
Syntetyczne	0	0	50	6,4	1260	57,3	5495	86,5
Wskaźniki:								
1. Saletra chilijska*)			98		100		59	
2. Syntet. i uboczny*)			19		100		350	

*) Przyjmując rok 1929/30 za 100.

dzinie wytwórczości gospodarczej w przeszłości. Przykładowo można wskazać, że zużycie polimerów np. chlorku winylu wyraża się na przestrzeni jednego tylko dziesięciolecia wzrostem wskaźnika ze 100 na kilkadziesiąt tysięcy²², a wytwórczość nylonu doszła w 1953 r. do ok. 110 tys. t, zdolność produkcyjna mas polietylenowych dosięgająca w 1953 r. 100 tys. t, doszła w dwa lata później w samych tylko Stanach Zjednoczonych do 235 tys. t, winylowych w 1953 r. do 200 tys. t, styrenowych do ok. 450 tys. t, itd.²³ Ogólnie zarysowuje się więc tendencja wprost lawinowego przyspieszenia rozwoju syntez przemysłowych. Ież wymowy ma fakt, że po 50 latach wspaniałego i zdobywczego rozwoju produkcji barwników, tj. w 1913 r., wartość produkcji nie dorównała wartości samego tylko eksportu mas plastycznych w 1952 r., czyli po 15 latach egzystencji tego przemysłu, oczywiście jeżeli ma się na myśli nowoczesne metody przetwórcze. Również tezę drugą można ilustrować bardzo licznymi przykładami z różnych dziedzin przemysłu chemicznego. Jednym z charakterystyczniejszych przykładów mogą być dane²⁴ odnoszące się do fabryk jedwabiu sztucznego, pracujących metodą wiskozową, produkujących włókno cięte, a przetwarzających przy 3-zmianowej pracy 30 t celulozy na dobę (tabl. I-2).

Tablica I-2

Dane fabryk jedwabiu sztucznego

Rok	Wskaźnik		Ilość robotników zatrudnionych przy produkcji	Czas przerobu jednej szarzy godz
	nakładów inwestycyjnych	zabudowy przestrzeni		
1927	100	100	507	408
1940	37	25	75	80

Bilansując statystycznie wyniki rozwojowe każdego z przemysłów można operować albo cyframi bezwzględными, albo też wskaźnikami względnymi w stosunku do wytwórczości przyjętej umownie za wzorzec. Taki wzorzec odnosi się albo do pewnego czasokresu, albo do pewnej standardowej produkcji, którą czyni się miernikiem względnym postępu i rozwoju wielu innych, mniej typowych działów wytwórczości. Tak np. oznaczając średni stan produkcyjny w USA w latach 1926—1930 — a więc w latach szczególnie wysokiej koniunktury w krajach kapitalistycznych — wskaźnikiem 100 uzyskuje się następujący obraz rozwojowy w 1940 r.: wskaźnik produkcji barwników syntetycznych podniósł się do 136, półproduktów organicznych do 300, leków syntetycznych do 400 i syntetycznych tworzyw plastycznych do 910²⁵. Obraz ten w pewnym przybliżeniu odzwierciedla tendencje rozwojowe w chemii przemysłowej wielu innych krajów: produkcja barwników miała swoją szczytową dynamikę rozwojową już wcześniej; syntezy preparatów leczniczych były jeszcze dalekie od osiągnięcia punktu szczytowego; natomiast syntezy tworzyw plastycznych — również nie osiągając szczytu — rejestrowały wysoką dynamikę rozwojową. Głębszą ocenę zjawisk rozwojowych uzyskuje się jednak przez zastosowanie miernika produkcji uznanej za standardową. Np. na podstawie ewolucji wytwórczości żeliwa i stali można zbudować wskaźnik, który nadaje się szczególnie do porównania, zawierając w sobie najwięcej różnorodnych i ogólnych czynników wyrażających aktualne tendencje rozwojowe całej gospodarki społecznej.

Światowa produkcja żeliwa i stali rozwijała się w okresie 15-lecia, 1938—1952, intensywniej niż kiedykolwiek w przeszłości. Jeżeli założymy, że produkcja w 1938 r. odpowiada wskaźnikowi 100, to wzrost produkcji w 1952 r. wyrazi się¹⁾: dla żeliwa surowego liczbą 188, a dla stali surowej liczbą 195.

W tablicy I-3 zestawiono na przybliżonej podstawie, mianowicie za 15-lecie 1937—1951, liczby bezwzględne²⁾ i wskaźniki produkcji głównych surowców stosowanych w przemyśle chemicznym.

Najświeższe informacje statystyczne wskazują, że rozwój produkcji w wymienionych dziedzinach intensyfikuje się coraz bardziej. Wydobycie ropy naftowej w latach 1951—1956 wzrosło ponownie prawie o 60% przekraczając granice wszelkich przewidywań i nadziei; do 1954 r. produkcja siarki wzrosła o ok. 20%, a dalszy znaczny rozwój wykazała produkcja boksytu oraz wielu rud specjalnych takich metali, jak wanad, molibden, wolfram i in., które odgrywają w produkcji chemicznej coraz

¹⁾ Na podstawie inform. United Nat. Statistical Yearbook for 1952. Cyfry niepełne, gdyż nie obejmują wielkiego rozwoju produkcji żelaza w Związku Radzieckim i Chinach.

²⁾ Nieco odmienne cyfry podaje Przemysł Chemiczny, 1954, 438/445.

Rozwój produkcji światowej niektórych surowców chemicznych

Rok Surowiec chemiczny	1937	1951	Wskaźnik (w1937=100)
Węgiel kamienny, mln t	1 154	1 258	109
Węgiel brunatny, mln t	233	325	140
Ropa naftowa, mln t	256	550	215
Gazolina naturalna, tys. t	5 760	13 440	233
Gaz ziemny, mld m ³	79	240	303
Kauczuk naturalny, tys. t	1 226	1 910	155
Fosforyty, tys. t	10 600	20 500	193
Sole potasowe, tys. t K ₂ O	2 700	4 500	150
Boksyt, tys. t	3 700	10 000	270
Siarka, tys. t	3 400	5 800	170
Piryty, tys. t	9 800	11 400	116

ważniejszą rolę. Zjawiska wymienione (tabl. I-3) wiążą się dość ściśle z gwałtownym rozwojem motoryzacji w całym świecie. W 1950 r. ilość wozów samochodowych w ruchu dosięgała 65 mln.; lokomotywy dieslowskie — prawie nieznanne w 1937 r. — reprezentowały ostatnio w niektórych wielkich państwach do 50% całego taboru pociągowego; liczba traktorów w rolnictwie w latach 1939—1952 wzrosła 2,5-krotnie, dosięgając 6,5 mln. jednostek pracujących; statki handlowe przeszły w tym okresie czasu z opalu węglowego na paliwa ciekłe, a lotnictwo cywilne bije corocznie nowe rekordy w ilości przebytych kilometrów lotów²⁶. Ale obok tego procesu powszechnej motoryzacji niemalą rolę odgrywa rozwój przetwórstwa chemicznego tych surowców, szczególnie w dziale syntez organicznych. Wreszcie dla jasności obrazu należałoby odnotować, iż cytowane liczby statystyczne nie uwzględniają bardzo znacznego rozwoju tych dziedzin wytwórczych w Związku Radzieckim, co nie pozostaje bez wpływu na obniżenie wskaźników sumarycznych; przykładowo można podać, iż tylko w latach 1950—1955 wydobyte węgiel i ropy naftowej wzrosło w Związku Radzieckim o 50%, a stali surowej nawet o 75%²⁷.

W tablicy I-4 zestawiono cyfry bezwzględne i wskaźniki rozwoju dla niektórych przetworzonych materiałów wyjściowych i półproduktów chemicznych.

Uzupełnieniem przytoczonych informacji statystycznych może być zestawienie rozwoju zużycia nawozów sztucznych przez rolnictwo oraz rozwoju produkcji podstawowych produktów nieorganicznych i organicznych, ujęte w tabl. I-5 do I-7.

Już na podstawie takiego pobieżnego przeglądu statystycznego można stwierdzić, że podstawowe produkty chemiczne albo dotrzymują kroku rozwojowi wytwórczości żeliwa i stali w ostatnim 15-leciu, albo nawet go przewyższają. Ta tendencja trwa nadal. Jeżeli wzrost sumarycznej

Tablica I-4

Rozwój produkcji światowej niektórych materiałów wyjściowych

Materiał wyjściowy	Rok	1937	1951	Wskaźnik (1937=100)
Koks z koksowni, mln t		156,0	201,3	130
Koks z gazowni, mln t		23,9	25,9	108
Benzol surowy, tys. t		1530,0	1920,0	125
Gaz z gazowni, mln m ³ (8 państw)		20 250,0	32 050,0	158
Benzyna z ropy, mln t		79,8	161,3	202
Oleje ciężkie (gazowy, dieslowy, opałowy), mln t		111,7	286,8	240
Celuloza, chem. tys. t		13 400,0	22 245,0	166
Kauczuk syntetyczny, tys. t		3,0	952,9	—

Tablica I-5

Rozwój zużycia światowego nawozów sztucznych
(w tys. t aktywnej substancji)

Nawozy	Rok	1938/39	1951/52	Wskaźnik I kolumna=100
Fosforowe (P ₂ O ₅)		3 500	5 900	168
Azotowe (N)		2 400	4 200	175
Potasowe (K ₂ O)		2 500	4 300	172

Tablica I-6

Wytwórczość podstawowych produktów nieorganicznych

Produkt	Rok	1937	1951	Wskaźnik w 1957 I kolumna=100
Kwas siarkowy (100%), mln t		14,6	30,9 (1952)	212
Soda, mln t		4,0 (1930)	10,9	272
Wodorotlenki sodowy i potasowy, mln t		1,3 (1930)	6,2	477
Chlor, tys. t		370,0 (1930)	3800,2 ²⁸	1027
Kwas solny (100%), tys. t		452,0 (1938)	1139,0	252
Kwas azotowy (100%), tys. t		860,0	2830,0	330

Tablica I-7

Wytwórczość niektórych produktów organicznych

Produkt	Rok	1937	1951	Wskaźnik I kolumna=100
Barwniki syntetyczne, tys. t		244,0	295,0	121
Cukier, mln t		18,3 (1945)	32,3	180
Margaryna, mln t		1,2 (1944)	2,2	183
Jedwab sztuczny, tys. t		543,0	961,0	177
Włókno sztuczne cięte, tys. t		284,0	834,0	293

produkcji przemysłowej²⁹ na obszarze głównych państw przemysłowych Europy w latach 1953—1954 wyraża się cyfrą 9^o%, to sama produkcja chemiczna rejestruje wzrost o 15^o%.

Przechodząc jednak w tych rozważaniach ilościowych od produktów znanych i wytwarzanych od wielu dziesięcioleci do tworzyw nowych, ustalających dopiero swój byt techniczno-przemysłowy, natrafia się na zjawiska — zwykle tylko fragmentarycznie uchwycone w opracowaniach statystycznych — wykazujące niespotykany dawniej dynamizm rozwoju. Przykładowo można przytoczyć, że: 1) niedawno zapoczątkowana fabrykacja kauczuków syntetycznych przekroczyła w 1955 r. milion ton; 2) produkcja syntetycznych tworzyw sztucznych (bez kauczuku syntetycznego), wynosząca w 1939 r. 350 tys. t różnych wytworów, doszła w 1952 r. do 1600 tys. t, w 1954 r. tylko w Ameryce Północnej i w Europie zachodniej przekroczyła 2 mln t. a w 1955 r. sumaryczną światową produkcję ocenia się na 3 mln t³⁰; że 3) wytwórczość metanolu syntetycznego, wynosząca na początku lat trzydziestych zaledwie 35 tys. t, pod koniec lat czterdziestych dosięgała 900 tys. t, co oznacza, iż w ciągu niepełna 20 lat wzrosła przeszło 25-krotnie.

Podobnie syntetyczne środki piorące, tzw. detergenty, wytwarzane przemysłowo dopiero od końca lat trzydziestych, rejestrują olbrzymi rozwój jakościowy i ilościowy. W przeliczeniu na substancję aktywną produkcja detergentów w 1940 r. nie przekraczała 25 tys. t, a w 1953 r. dosięgała już 1100 tys. t, co oznacza wzrost przeszło 40-krotny i odpowiada jednej piątej światowej produkcji mydła. Preparat DDT nieznanый jeszcze w 1943 r. w trzy lata później był wytwarzany w ilości powyżej 20 tys. t. W 1929 r. światowa wytwórczość kwasu octowego nie przekraczała 270 tys. t, z czego 70^o% uzyskiwano w stanie niezbyt czystym albo na drodze fermentacji, albo przez rozkład octanu wapniowego. Produkcja tylko pięciu wielkich państw przemysłowych (USA, ZSRR, Wielkiej Brytanii, Niemiec i Francji) wyniosła w 1953 r. 400 tys. t syntetycznego bezwodnika octowego i 335 tys. t lodowatego kwasu octowego. W tym samym roku wymienione państwa wyprodukowały między innymi: 260 tys. t acetonu, 270 tys. t formaldehydu, 200 tys. t syntetycznego fenolu, 195 tys. t chloru winyłu, 340 tys. t tlenku etylenu, 2 500 tys. t karbidu, ok. 1 500 tys. t włókna sztucznego i syntetycznego itd.³¹. Z grupy szeroko obecnie stosowanych rozpuszczalników organicznych — do niedawna małych produktów chemicznych — w 1951 r. same tylko Stany Zjednoczone wytworzyły syntetycznie: 106 tys. t trójchloroetylenu, 110 tys. t czterochloru węgla, 180 tys. t chlorku etylu, 195 tys. t chlorku etylenu itd.³². Również i fabrykacja półproduktów aromatycznych wzrasta obecnie bardzo szybko. Winnacker i Weingaertner³³ cytują przykładowo, że np. w latach 1949—1950 w USA zwiększono produkcję: półproduktów pochodzenia naftalenowego (β -naftolu, kwasów H, Gamma, Amido I, Peri, Tobiasa, G, R i in.) o 13^o%,

nitrobenzenu o 53%, chlorobenzenu o 35%, bezwodnika ftalowego o 44% itd.

W analogicznym ujęciu można rozpatrywać różnorodne szeregi i grupy produktów pośrednich i wytworów gotowych, stwierdzając wszędzie wysoką prężność rozwojową chemii przemysłowej. Czasem ewolucja ta wyraża się linią ciągłą, wzrastającą silnie ku górze; taki przebieg krzywej ilustruje rozwój większości syntez nieorganicznych i wielu syntez organicznych materiałów wyjściowych, jak np. kwasu adypinowego, kaprolaktamu, pentaerytrytu, benzenu i styrenu, niektórych związków heterocyklicznych itp. Czasem jednak ewolucja wyraża się linią łamaną, ilustrującą pod wpływem różnych bodźców obok okresów dynamicznego rozwoju, chwilowe albo nawet lokalne recesje. Takim zmiennym tendencjom podlegało w okresie międzywojennym wytłewanie węgla, a obecnie ulegają np. metody uwodorniania paliw stałych lub też bezciśnieniowa, katalityczna synteza węglowodorów według pierwotnej metody Fischera i Trop-scha. Dotychczasowe doświadczenie uczy, że trudności takie przyczyniają się do nowych i doskonalszych rozwiązań technologicznych, które ponownie ożywiają lub dynamizują ten dział produkcji.

Reasumując ten perspektywiczny obraz wyników i osiągnięć nowoczesnego przemysłu chemicznego nie można pominąć kilku bardzo znamiennych i ekonomicznie szczególnie ważkich faktów. Przede wszystkim więc należy stwierdzić, że przemysł chemiczny jest istotnie prawdziwym koncentratem pracy ludzkiej. Mnoży on o tyle silniej dobrobyt społeczny, o ile więcej waży tu wartość nie surowca, ale pracy koncepcyjnej i wykonawczej. Jeżeli np. prześledzi się konsekwencje wartościowe przerobu smoły węglowej, to na podstawie średnich światowych cen jej pochodnych z okresu 1938/39 tworzy się następujący obraz: Surowy olej opałowy pochodzenia smołowego, w stosunku do tej samej ilości ciężarowej smoły węglowej jest 2—3-krotnie droższy od surowca; naftalen odwirowany jest 3—4-krotnie droższy, a prasowany nawet 5-krotnie droższy. Żywice kumaronowe i benzol oczyszczony były wówczas 8—10-krotnie droższe; fenol 12 razy, a krystaliczny kwas karbolowy lub zasady pirydynowe ok. 20-krotnie droższe. Skok w wartości pieniężnej czystej pirydyny był bardzo duży, gdyż była ona przeszło 100-krotnie droższa od surowca, a 1 kg kwasu nikotynowego i izonikotynowego, wytworzonego z zasad chinolinowych, β -pikoliny lub z metyloetylopirydyny, jako bardzo cennego obecnie materiału wyjściowego do produkcji witaminy PP, kardiamidu albo hydrazynu stosowanego od 1951 r. szeroko w walce z gruźlicą był 1000-krotnie droższy niż 1 kg surowej smoły. Podobnie od koksu i wapna, przez karbid, acetylen, kwas adypinowy czy glikol butylenowy aż do włókien syntetycznych lub kauczuku butadienowego przyrasta lawinowo wkład pracy ludzkiej, coraz cenniejszej, coraz wyżej kwalifikowanej i oddalającej jakościowo końcowy produkt od surowca wyjściowego.

Takich cykliów przetwórczych zna chemia przemysłowa bardzo wiele. Ale niemniej ważną pozycją w tym bilansie wartości wnoszonych przez przemysł chemiczny jest fakt, że rozwojowi temu towarzyszył prawie zawsze, a często w skali zdumiewającej, spadek cen jednostkowych wytworu. Kilka istotnych cyfr, ilustrujących ewolucję tego zjawiska zestawiono w tabl. I-8.

Tablica I-8

Wskaźniki średnich cen niektórych wyrobów chemicznych

Produkt	I data ustalenia ceny	Wskaźnik	II data ustalenia ceny	Wskaźnik
Soda	1850	100	1900	14,3
Aluminium	1864	100	1910	0,8
Fuksyna	1870	100	1910	18,0
Antypiryna	1880	100	1912	6,4
Kokaina	1885	100	1912	1,8
Benzol 90-proc.	1890	100	1910	11,6
Chrom	1896	100	1912	1,0
Brom	1900	100	1910	28,0
Jedwab sztuczny	1924	100	1931	32,0
Metanol syntetyczny	1930	100	1945	61,5
Melamina	1938	100	1949	30,0
Penicylina	1947	100	1952	22,0

Dopiero pod tym kątem widzenia można w całej pełni zrozumieć przyczyny, które powodowały tak szybki i tak wszechstronny rozkwit nowoczesnej chemii przemysłowej. Ale promotorem również i tych zjawisk ekonomicznych były te osiągnięcia naukowe i technologiczne, które tak znamienne piętno wycisnęły na całej ewolucji przemysłu chemicznego, dokonanej w najtrudniejszych warunkach ciągłej rywalizacji metod, ciągłej racjonalizacji, ciągłego wchłaniania wszelkich osiągnięć ubocznych, w okresie życia zaledwie jednego pokolenia ludzkiego.

Rozdział IV

STATYCZNE I DYNAMICZNE TRAKTOWANIE ZJAWISK
W ZAKRESIE TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Procesy stosowane w nowoczesnej chemii przemysłowej, szczególnie w rozrastającym się coraz potężniej dziale organicznym, są operacjami zwykle wielostopniowymi, subtelnie wrażliwymi na warunki pracy przetwórczej, a więc dość skomplikowanymi i wymagającymi wysoko kwalifikowanych kadr pracowniczych. Już same podstawowe reakcje, wyrażane w uproszczonym skrócie kilkoma symbolicznymi równaniami chemicznymi, rzucają pewne światło na złożoność tych procesów. W każdym

z nich mogą zachodzić kolejno lub nawet równocześnie reakcje podstawowe i uboczne, homogeniczne lub heterogeniczne, pierwotne lub wtórne, jonowe lub cząsteczkowe, egzotermiczne lub endotermiczne, odwracalne lub nieodwracalne, polimeryzacyjne i kondensacyjne lub depolimeryzacyjne, samorzutne lub katalityczne, połączone bądź to z kontrakcją, bądź z powiększeniem objętości, a wreszcie elektrotermiczne, elektrolityczne, fotoreaktywne itd. A przecież będzie to dopiero jedna oś rzędnych, na której rejestruje się zróżnicowanie procesów chemicznych. Na drugiej osi odnotować należy wszystkie te czynniki ruchowe, aparaturowe, fizyczne i wszystkie te konsekwencje, które wynikają z faktu zanieczyszczenia surowców technicznych, ze stopnia rozdrobnienia materiału, albo z określonych wymagań normalizacyjnych, powodujące dalsze komplikacje w procesach technologicznych. Wynikiem tego stanu rzeczy są przejawy scharakteryzowane częściowo w rozdziałach poprzednich, a ilustrujące na konkretnych przykładach, że w chemii przemysłowej każdy określony układ i każde zadanie może posiadać szereg różnorodnych rozwiązań i dlatego szczytowy punkt osiągnąć metodologicznych jest wciąż ruchomy i zmienny.

Ponadto do praktyki ruchowej włączono w ostatnich dziesięcioleciach tak istotne — a dawniej albo niestosowane, albo nawet nieznanne — czynniki, jak liczne nowe materiały wyjściowe i nowe katalizatory, znacznie rozszerzoną skalę temperatur i ciśnień, masowe posługiwanie się reakcjami w fazie gazowej względnie parowej, przy równoczesnym wprowadzeniu do techniki przemysłowej tak aktywnych substancji, jak wodór, tlen, tlenek węgla, acetylen, olefiny i wiele innych. Toteż zróżnicowanie metod produkcyjnych i techniki fabrycznej przybrało ostatnio takie rozmiary, które przed paru dziesięcioleciami były wręcz nierealne czy nieosiągalne. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest to, że nauka technologii chemicznej uległa najpierw potężnej rozbudowie w stosunku do stanu z początków bieżącego stulecia, a następnie rozparcelowaniu na liczne, samodzielne albo nawet odrębne specjalności, których wyrazem publikacyjnym jest wzrastająca wciąż ilość opracowań monograficznych. Jeżeli zaś zjawiają się nawet nowe, pełne, wielotomowe opracowania technologii chemicznej ogólnej — czasem na bardzo wysokim poziomie — to i one są z reguły zbiorami samodzielnych monografii. Takie opracowania współczesne, podobnie zresztą jak i dawne podręczniki technologii chemicznej ogólnej, uwzględniając mniej lub więcej wyczerpująco podstawowe założenia teoretyczne każdego z omawianych fragmentów, a opracowując szczegółowo zagadnienia praktyczne — surowcowe, aparaturowe, ruchowe, wynikowe, badawczo-kontrolne itp. — koncentrują się normalnie na najaktualniejszej, w danym momencie szczytowej metodyce technologicznej w ujęciu statycznym, to jest z usunięciem na plan dalszy całej przebytej drogi ewolucyjnej i nieaktualnych już dla danego procesu środków operacyjnych i założeń wyjściowych.

Trzeba jednak stwierdzić, że w tym zróżnicowaniu tematyki techno-

logii poczyna się stopniowo zatracać perspektywa osiągnięć całości chemii przemysłowej, a zarazem ginie z pola widzenia długa i żmudna droga olbrzymiej pracy, droga potęgującej się wciąż dynamiki rozwojowej, nieustannego i wytężonego zmagania się z rozlicznymi trudnościami teoretycznymi i praktycznymi, droga ciągłych prób, badań, obliczeń, technologicznych niepowodzeń i osiągnięć, która w sumie zadecydowała ostatecznie zarówno o dokonanym postępie, jak i o ekonomicznym powodzeniu współczesnej chemii przemysłowej. I oto formują się w ten sposób dwa odmienne, choć merytorycznie przenikające się aspekty wypełniania treścią tej tematyki, która tworzy całość technologii chemicznej. Jeden aspekt statyczny, obejmujący aktualny stan osiągnięć i możliwości technicznych poszczególnych działów przetwórczych chemii, z opracowaniem tych szczytowych dla danego okresu czasu zasad i założeń, które umożliwiają bądź to wybór najodpowiedniejszych urządzeń i metod pracy w konkretnych warunkach terenowych czy gospodarczych, bądź też skorygowanie stwierdzonych niedociągnięć czy błędów w już uruchomionej produkcji. I aspekt drugi — dynamiczny, koncentrujący swoją uwagę i zainteresowania nie tyle na aktualnym stanie wszystkich metodologicznych możliwości, którymi może dysponować dany dział chemii przemysłowej, ile raczej na sile nateżenia samego ruchu ewolucyjnego, na odkryciu i ujawnieniu tych czynników twórczych, które decydują o nieustannej zmienności i rywalizacji metod oraz o niepowstrzymanym postępie chemii przemysłowej. Jest bowiem sprawą oczywistą, że gdyby szło o spojrzenie na współczesną technologię chemiczną jako na pole nigdy do dna niewyczerpanej, racjonalizatorskiej, wciąż nowatorskiej, wciąż odkrywczej i twórczej pracy, tej właśnie, z której wyrosła i chemia barwników syntetycznych, i nowych przebojowych leków syntetycznych, i produktów azotowych, i przeróżnych mas plastycznych, i zadziwiających swoją wytrzymałością mechaniczną włókien syntetycznych i sztucznych, i całej szerokiej skali paliw ciekłych, i nowych rozpuszczalników itd., to wyłącznie statyczne ujmowanie przedmiotu technologii byłoby całkowicie niewystarczające. Na podstawie akumulacji tej części wiedzy technologicznej, która tkwi w aspekcie statycznym, ściśle określone dzieło inwestycyjne może być — na podstawie najważniejszych, aktualnie najlepszych metod pracy — zorganizowane, uruchomione i utrzymane nadal w ruchu. Na podstawie założenia drugiego przyjmuje się jako aksjomat, że wielka, nowoczesna fabryka chemiczna nigdy nie jest ostatecznie i całkowicie wykończona, że podlega ona niezłomnemu prawu przemian i ewolucji, że dalsze inwestycje szarmonizowane z nowymi osiągnięciami chemii są dla niej tak żywotną i tak niezmienną koniecznością, jak stały spadek wody w czynnym zakładzie hydroenergetycznym.

Niniejsze opracowanie nie może i nie pragnie zastąpić pełnego wykładu nowoczesnej technologii chemicznej, a tym bardziej jakiegokolwiek monografii z tej dziedziny wiedzy; nie może nawet pretendować — choćby ze względu na ograniczone możliwości jednego autora i określoną objętość

książki — do systematycznego zarejestrowania najważniejszych problemów technologicznych związanych z tą dziedziną nauki. Celem tej pracy jest uchwycenie niektórych, możliwie najistotniejszych zjawisk dotyczących chemii przemysłowej w ruchu, w momentach ewolucji i twórczych przemian. Fakty technologiczne służyć tu będą wyłącznie jako materiał ilustracyjny dla tych osiągnięć, które wycisnęły najbardziej charakterystyczne piętno na całokształcie nowoczesnej chemii przemysłowej. Wreszcie u podstaw tej pracy leży tendencja wskazania młodym i tworzącym się kadrom fachowców-chemików w naszym kraju, jak wielkie możliwości prawdziwie twórczej i ambitnej pracy otwiera chemia przemysłowa, związana trwale i mocno z chemią teoretyczno-naukową.

LITERATURA DO CZĘŚCI I

1. *Partington J. R.*: Origins and Development of Applied Chemistry. London 1935.
2. The Chem. Trade Journal, z 21. XI. 1914.
3. J. Soc. Chem. Ind. ref. P. K. Frolicha, 1928, str. 173.
4. *Leśniński W.*: Przegląd Chem. VI (1948) str. 307. Roczn. Chemii, 23 (1949).
5. *Griniewicz W. M.*: Chem. Abstr. 1945, str. 5247.
6. J. Soc. Chem. Ind. z 15. IV. 1915, str. 307—316.
7. J. Chem. Soc. 1915, str. 557 i nast.
8. *Bernard L. M.*: La Chimie Économique, Paris 1934, str. 118/119.
9. *Schultz J.*: Tabellen der Farbstoffe, I wyd. z 1888 r.
10. Mechanical Engineering, 1954, str. 882, ref. Engineering Education in Russia.
11. The Chem. Trade Journal, 1915, str. 407, 435.
12. *Ost H.*: Lehrbuch der Chem. Technologie. 11 Auflage, Leipzig 1920.
13. Roger's Ind. Chemistry i U. N. Statistical Yearbook, 1952.
14. De Ingenieur z 17. I. 1955, ref. W. van Raamsdoncka, Coating van metalen met latex rubber.
15. *Brückner H.*: Handbuch der Gasindustrie, tom VI, Technische Gase.
16. *Wielopolski A.*: Technologia chemiczna organiczna (skrypt). Cz. I. Warszawa 1954, str. 248/249.
17. Porównaj: *Piotrowska A.*: Przemysł chem. 1954, str. 96.
18. Roger's Ind. Chemistry, Vth Ed. 1947, t. I, str. 8.
19. *Waeser B.*: Handbuch der Schwefelsäure — babr. T. II, str. 927.
20. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Anorganische Technologie II, str. 47/48.
21. *Woroźcow N. N.*: Podstawy syntezy półproduktów i barwników, Moskwa-Leningrad 1950, Warszawa, 1954, str. 907.
22. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie II, str. 564.
23. Porównaj: Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. XXXVIII. (1953) str. 78 i nast. oraz Chemik, IX (1956) str. 90.
24. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie I, str. 728.
25. Rogers' Ind. Chemistry, t. II, str. 1101.
26. *Guttman H.*: Die Rohstoffe unserer Erde, Berlin 1952, str. 92; Sat. Yearbook, 1952, str. 310 i nast.
27. Chem. Industrie, XII (1955), str. 755 i nast.
28. Reports on the Progress of Appl. Chem. V. XXXVIII, str. 268.
29. The Chem. Trade Journ., 1956, 138.
30. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie II, str. 562.
31. Reports on the Progress of Appl. Chem., 1953, str. 78 i nast.
32. Brennstoff-Chemie, 1953, str. 23.
33. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie II, str. 2.

ŚRODKI OPERACYJNE I GŁÓWNE ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE NOWOCZESNEJ CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

WSTĘP

Rozliczne procesy chemiczne przebiegają wszędzie i zawsze. Początkowo najczęściej niedostrzegalnie, pracują one nieustannie, pozytywnie i twórczo albo niszczyliście, czasem bardzo powoli, ale zawsze skutecznie, pod wpływem różnych bodźców zewnętrznych lub nawet samorzutnie tworząc nieskończone łańcuchy przemian nieodwracalnych albo cyklicznie powtarzających się. Cała powłoka kuli ziemskiej, podobnie zresztą jak i bogactwa zawarte w jej wnętrzu: ropa naftowa i gazy ziemne, węgle kamienne i brunatne, torfy i łupki bitumiczne, rudy i sole, są produktem wielu długotrwałych procesów i przemian chemicznych; rozliczne funkcje żywego organizmu zwierzęcego, budowa komórek roślinnych, twardeńcie zaprawy murarskiej, korodowanie żelaza, powstawanie patyny dachu miedzianego, fermentowanie wielu substancji organicznych, albo tworzenie się kwasu azotowego w atmosferze podczas wyładowań elektrycznych itp. — wszystko to są skutki procesów chemicznych. Podobnie jak funkcje drobnoustrojów — bakterii, drożdży czy pleśni — tak i reakcje chemiczne ujęte w karby wiedzy, a więc poddane świadomie dyscyplinie praw przyrodniczych oraz dyscyplinie planowości i celowości gospodarczej, mogą oddawać i oddają rzeczywiście nieocenione i trwałe usługi ludzkości.

W dotychczasowych rozważaniach podkreślono już z całym naciskiem, że procesy chemiczne są o wiele trudniejsze do sklasyfikowania i do opanowania, niż procesy mechaniczne; ich cechą charakterystyczną jest bardzo duże zróżnicowanie, nie tylko utrudniające wszelką możliwość znormalizowania podstawowych metod pracy, to jest uniezależnienia ich od wielu zmiennych parametrów ruchowych, ale również wykluczające posługiwanie się uproszczonymi szablonami ruchowymi, jak to ma miejsce w wielu innych dziedzinach produkcji.

W przemyśle chemicznym powstaje najczęściej konieczność dostosowywania odpowiednich środków operacyjnych i niektórych założeń technologicznych do każdego z realizowanych procesów przetwórczych. Jeden z czołowych chemików niemieckich już dość dawno przyrównywał ten stan rzeczy w chemii stosowanej do związku istniejącego pomiędzy klu-

czem i automatycznym zamkiem: jedno musi być dopasowane ściśle i dokładnie do drugiego. Jeżeli więc chemia techniczna spotęgowała właśnie w ostatnich dziesięcioleciach nowe możliwości produkcyjne do najwyższych granic — zarówno w sensie ilościowym, jak i przede wszystkim jakościowym — to było to praktycznie możliwe tylko dlatego, że równocześnie wzrosła tak wydatnie ilość środków operacyjnych w tym przemyśle. Nowe dotąd otwierały szeroko nietknięte środki operacyjne dziedziny wytwórczości chemicznej.

Upraszczać i całkując chwilowo różnorodne, a wciąż uzupełniające się kierunki rozwojowe i tendencje ewolucyjne, można by wykazać, że najwyższe zainteresowanie nowoczesnej chemii przemysłowej koncentrowało się głównie na dwóch powiązanych wzajemnie dziedzinach: na syntezach — nieorganicznych, a przede wszystkim organicznych — oraz na szerokim stosowaniu reakcji w fazie gazowej.

Na rozwój i upowszechnienie metod syntezy wielki wpływ wywarły względy zarówno technologiczne, jak i ekonomiczne. Przemysł chemiczny wymaga często stosowania półproduktów względnie produktów o niezmiennych właściwościach chemicznych i fizycznych oraz o wysokim stopniu czystości. W przeciwstawieniu do wielu produktów naturalnych i najprostszycych pochodnych (jak barwniki roślinne, żywice i kauczuk, alkohole fermentacyjne, produkty suchej destylacji drewna, włókna itp.) produkty syntetyczne spełniają ten postulat w najwyższym stopniu. Ponadto ceny takich wytworów syntetycznych, jak amoniak, metanol, masy plastyczne, włókna, barwniki itd. były niższe, co pozwalało czasem na przełamanie narzuconych przez kartele ciężkich warunków handlowych (np. kamfora syntetyczna).

Toteż w ciągu stosunkowo bardzo krótkiego czasu na syntezie chemicznej oparły swój rozwój tak potężne obecnie przemysły, jak fabrykacja związków azotowych łącznie ze stężonym kwasem azotowym, synteza metanolu i paliw ciekłych, mas plastycznych i kauczuków, włókien syntetycznych, nowych syntetycznych leków, nowych rozpuszczalników, nowych środków powierzchniowo czynnych, nowych półproduktów organicznych itd.

Równocześnie dużą ilość produktów syntetycznych — z działów wymienionych i niewymienionych uprzednio — otrzymuje się w reakcjach gazowych, stosując jako materiał wyjściowy bądź to metan względnie gaz ziemny, bądź etylen i inne olefiny, bądź też gaz wodny względnie mieszaninę $\text{CO} + \text{H}_2$, albo wreszcie acetylen. Niezależnie zaś od stałego wzrostu znaczenia przemysłowego wymienionych surowców gazowych, szereg metod przetwórczych w chemii stosowanej operuje obecnie na największą skalę takimi gazami, jak: wodór, azot, tlen, tlenek węgla, dwutlenek węgla, cyjanowodór i wiele innych. W rezultacie światowa produkcja gazów posiadających zastosowanie jako surowce przemysłowe wzrosła nagle do setek miliardów m^3 rocznie. Przykładowo można przytoczyć, że w okresie drugiej wojny światowej same Niemcy wytwarzały rocznie około 14 mi-

liardów m³ gazu koksowniczego, 3,5 miliarda m³ gazu wodnego, 6,0 miliardów m³ wodoru do uwodorniania paliw, 6,0 miliardów m³ mieszaniny gazowej, składającej się z CO i H₂, do syntezy Fischera i Tropscha oraz do produkcji metanolu, 1,6 miliarda m³ gazów do syntezy amoniaku — łącznie ponad 30 miliardów m³.

Podkreślono już w części pierwszej, że ta szybka ekspansja spowodowała wiele bardzo istotnych zmian w strukturze przemysłu chemicznego i w jego metodach pracy (np. w dziedzinie zgazowania paliw stałych). Zarazem jednak wymagała ona uzupełnienia, albo nawet gruntownej zmiany zarówno dotychczasowych założeń technologicznych, jak i zwiększenia ilości środków operacyjnych chemii przemysłowej. Zmiany te, zachodzące nieustannie, a stwierdzalne z całą wyrazistością po upływie kilku dziesięcioleci dotyczyły przede wszystkim:

1. Środków operacyjnych nowoczesnej chemii przemysłowej, a mianowicie: wysokich i niskich temperatur, ciśnień, katalizatorów, selektywnych rozpuszczalników oraz zastosowania w przemyśle chemicznym energii elektrycznej.

2. Tendencji i założeń technologicznych, jak: szerokiego współdziałania metod fizycznych i fizykochemicznych w procesach przemysłowych, zastępowania metod okresowych metodami ciągłymi, utylizacji wszelkich produktów ubocznych i odpadkowych, systematycznej kontroli gospodarki materiałowej i energetycznej, kontroli naukowo-badawczej procesów chemicznych i termicznych, normalizacji materiałów wyjściowych i produktów gotowych pod względem jakościowym, możliwie wysokiej wydajności w stosunku do zainstalowanej jednostki urządzenia i w przeliczeniu na pracownika zatrudnionego przy produkcji, a wreszcie przestrzegania zasad higieny i bezpieczeństwa pracy.

Niektóre z tych podstawowych zagadnień wymagają już obecnie bardziej szczegółowego rozważenia.

Rozdział I

TEMPERATURY I CIŚNIENIA W PRAKTYCE PRZEMYSŁOWEJ

Nowoczesna chemia przemysłowa dysponuje dwoma ważnymi, sprzężonymi i współzależnymi parametrami ruchowymi, które umożliwiają wyznaczanie kierunku i szybkości przebiegu reakcji chemicznych. Tymi parametrami są: temperatura i ciśnienie, stosowane w procesach przetwórczych. Oba wymienione czynniki znane były w chemii przemysłowej od dawna. Nowością w tej dziedzinie jest natomiast zarówno duże rozszerzenie skali operacyjnej ciśnień i temperatur w praktyce ruchowej, jak i funkcjonalne związanie obu tych czynników w jednolity system działania. Ich znaczenie technologiczne polega na tym, że w różnych przypadkach — szczególnie w reakcjach odwracalnych w fazie gazowej oraz

w niektórych procesach syntezy, kondensacji, polimeryzacji itp. — działają one wg ściśle określonych praw (o stanach równowagi w reakcjach odwracalnych, o równoważeniu wpływów zewnętrznych wg zasady Le Chateliera, o działaniu mas); pozwala to na uzyskanie takich rezultatów, które przed kilkudziesięciu laty uważane były za całkowicie nie-realne lub praktycznie nieosiągalne. Pełną jednak wartość tego czynnika technologicznego „ciśnienie — temperatura“ można ocenić dopiero wówczas, gdy się zestawi cele i założenia ruchowe, realizowane obecnie na tej właśnie podstawie w praktyce przemysłowej.

Tak więc z punktu widzenia fizykochemicznego ilość dostarczanego względnie odprowadzanego ciepła oraz określony poziom temperatury należą do najważniejszych czynników uruchamiających lub aktywujących szereg ważnych procesów i reakcji. Ogólnie przyjmuje się, że podwyższenie temperatury ruchowej o 10°C zwiększa szybkość reakcji chemicznej 2- do 4-krotnie. Istnieje jednak szereg ważnych procesów przemysłowych takich, jak odgazowanie wysoko- i nisko-temperaturowe, zgazowanie paliw stałych, krakowanie paliw ciekłych, jak wiele reakcji elektrotermicznych itd., dla których określony poziom temperatury jest już nie tylko czynnikiem aktywującym, ale odgrywa on rolę najistotniejszą i decydującą o samej realizacji danego procesu.

Również wysokie ciśnienia znalazły obecnie najszersze zastosowanie przemysłowe i to nie tylko jako bezpośredni czynnik fizyczny, ale również jako istotny środek operacyjny współdziałający w kierowaniu przebiegiem reakcji chemicznych. Z funkcji grupy pierwszej można przykładowo wymienić: produkcję ciekłego (skroplonego) tlenu i innych gazów, produkcję helu z gazu ziemnego, przedłużanie aktywności szybów ropy naftowej, rozkład masy drzewnej pod działaniem wysokoprężnej pary wodnej, prasowanie tworzyw sztucznych z grupy aminoplastów w temp. $140\text{—}160^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem dochodzącym do 400 at oraz wiele innych.

W grupie drugiej, posiadającej bezpośrednio znaczenie w procesach chemicznych, podwyższone ciśnienie stosuje się głównie:

1. W odwracalnych reakcjach gazowych, połączonych z kontrakcją objętości, uzyskując w ten sposób przesunięcie stanu równowagi w pożądanym kierunku; równocześnie, na skutek wyższego stężenia reagentów osiąga się zwiększenie sumarycznej wydajności oraz skrócenie czasu wymaganego dla przebiegu danej reakcji.

2. W celu utrzymania w reaktorze fazy ciekłej, pomimo wzrostu temperatury powyżej temperatury wrzenia danego reagenta w warunkach normalnych.

3. W niektórych reakcjach i procesach w celu zmniejszenia ilości tworzących się frakcji gazowych kosztem frakcji ciekłych. Przykładem mogą tu być procesy uwodorniania paliw stałych i ciekłych oraz procesy krakowania produktów naftowych. Bardzo często pod wpływem wysokiego ci-

śnienia w procesach tych zmniejsza się nie tylko ilość powstających gazów, ale również ilość twardej pozostałości.

4. W celu usuwania z mieszanin gazowych niektórych zanieczyszczeń niepożądanych lub nawet niebezpiecznych w następnych fazach przetwórczych.

5. W celu poprawienia właściwości fizycznych lub chemicznych niektórych produktów. W zasadzie do tej grupy należą procesy ciśnieniowej rafinacji wodorem lub poprawa jakości olejów smarowych za pomocą katalitycznego uwodornienia pod ciśnieniem 200—300 at.

6. Jako środek zabezpieczający przed autopolimeryzacją niektórych monomerów; na przykład chlorek winylu przechowuje się w stanie skroplonym pod ciśnieniem azotu rzędu kilkunastu atmosfer. Wreszcie nie można pominąć faktu, że wyższe ciśnienia dają pewne dogodności i uproszczenia ruchowe: ułatwiają przenoszenie ciepła, zwiększają stopień absorpcji gazów w cieczach, zmniejszają wymiary aparatury itp.

Powyższe stwierdzenia oraz wzajemne zależności pomiędzy temperaturą i ciśnieniem staną się jeszcze bardziej wyraźne po przeanalizowaniu kilku konkretnych przykładów. Tak więc ważna przemysłowo synteza amoniaku z mieszaniny azotu i wodoru ($N_2 : H_2 = 1 : 3$) teoretycznie zachodziłaby w temp. $200^\circ C$ z bardzo wysoką wydajnością, bez potrzeby stosowania wyższych ciśnień. Współczesna technika nie dysponuje jednak odpowiednim katalizatorem, który by pozwalał na przeprowadzenie tej syntezy w temperaturze niższej od $400^\circ C$ z dostateczną szybkością. Po przejściu przez katalizator temperatura przereagowanej mieszaniny podniosłaby się w tych warunkach do $500\text{—}600^\circ C$, przesuwając równowagę reakcji w kierunku niepożądanym. Właśnie wysokie ciśnienie przeciwdziała temu zdecydowanie, umożliwiając praktyczne przeprowadzenie tej syntezy, a zarazem ułatwiając wydzielenie z obiegu już utworzonego amoniaku. Nie bez znaczenia jest fakt, że wartość stałej równowagi K_p tej reakcji, połączonej z dużą kontrakcją objętości, wzrasta przy podniesieniu ciśnienia z normalnego do 1000 at $3^{1/2}$ -krotnie. Stała równowagi reakcji syntezy metanolu w jeszcze wyższym stopniu zależy od zastosowanego ciśnienia.

Laboratoryjnie stwierdzono zaś, że operując mieszaniną wodoru i azotu o odpowiednim składzie pod ciśnieniem rzędu 5000 at uzyskuje się — bez współdziałania katalizatorów — całkowitą konwersję do amoniaku. Zastosowanie wysokiego ciśnienia umożliwi wreszcie przeprowadzenie pożądanego reakcji w znacznie niższej temperaturze; stwierdzono eksperymentalnie, że procesy polimeryzacji izoprenu i butadienu mogą być zrealizowane w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem rzędu 10 000 at¹.

W innych wypadkach sprawą szczególnie ważną jest utrzymanie reagentów w fazie ciekłej w wysokiej temperaturze (oczywiście poniżej temperatury krytycznej). Przykładem może tu być proces wytwarzania fenolu przez hydrolizę chlorobenzenu w fazie ciekłej albo krakowanie olejów naftowych. Aby założony cel osiągnąć, stosuje się w tych wypadkach

ciśnienia nieco wyższe od krytycznego, pozwalające na utrzymanie reagującego układu w fazie ciekłej.

Dla całości obrazu należy jeszcze podkreślić, że wpływ wyższego ciśnienia na przebieg reakcji organicznych niekoniecznie musi być tak jednokierunkowy, jak np. w przypadku syntezy metanolu. Już w procesach syntezy węglowodorów i związków tlenowych z mieszaniny tlenku węgla i wodoru charakter chemiczny produktów może oscylować w różnych, nieprzewidywanych kierunkach przy stosunkowo bardzo nieznacznych zmianach ciśnienia. Znane są też przypadki, w których zmiana ciśnienia wywiera bezpośredni wpływ na kierunek przemian chemicznych. Na przykład stosując niskie ciśnienia wodoru przy uwodornianiu benzaldehydu otrzymuje się głównie alkohol benzytowy; pod wyższym ciśnieniem z tych samych materiałów wyjściowych powstaje toluen.

Konwencjonalnie przyjęto, że procesy, w których stosuje się ciśnienia powyżej normalnego — aż do 50 at, zalicza się do średniociśnieniowych; od 51 at do 1000 at uważa się za wysokociśnieniowe, a te, w których operuje się ciśnieniami powyżej 1000 at, nazywa się czasem „supercięśnieniowymi“. Najwyższe stosowane w przemyśle ciśnienia dochodzą do 2000 at (mianowicie przy polimeryzacji etylenu i jego homologów)². W pracowniach naukowych operuje się czasem bardzo wysokimi ciśnieniami³, sięgającymi 200 tys. at.

Należy też zaznaczyć, że jeszcze w 1908 r. operowanie gazami pod ciśnieniem kilkuset atmosfer w wyższych temperaturach należało do zadań technologicznie zupełnie nowych i bardzo trudnych. Szerokie zastosowanie procesów wysokociśnieniowych, zapoczątkowane tuż przed pierwszą wojną w syntezie amoniaku, jest w rzeczywistości zdobyczą ostatnich dziesięcioleci. Obecnie istnieją na świecie kombinaty chemiczne, z których każdy wytwarza powyżej 100 produktów rynkowych w oparciu wyłącznie o metody ciśnieniowe. Szybki i wszechstronny rozwój syntez ciśnieniowych, np. amoniaku, metanolu, mocznika itp., uczynił dawne sposoby fabrykacji tych produktów nieaktualnymi. W przemyśle naftowym zaś stosuje się wysokie ciśnienia przy oczyszczaniu pozostałości destylacyjnych ropy: rozpuszczając je w mieszaninie propanu i butanu powoduje się wytrącenie części substancji asfaltowych. Wtłaczając następnie do roztworu metan pod ciśnieniem ok. 50 at wydziela się resztę substancji asfaltowych. Podnosząc dalej ciśnienie metanu doprowadza się do frakcyjnego wytrącania różnych grup węglowodorów: najpierw węglowodorów aromatycznych, później naftenów i parafin. Dzięki zastosowaniu wysokich ciśnień stworzone też zostały nowe gałęzie przemysłu, np. produkcja aldehydów i alkoholi metodą okso, produkcja mas plastycznych polietylenowych itp.

Najważniejsze procesy przemysłowe przebiegające pod średnimi ciśnieniami zestawiono w tabl. II-1, przebiegające zaś pod wysokimi ciśnieniami — w tabl. II-2. Z zestawień tych wynika, jak wiele dziedzin chemii

przemysłowej przyswoiło sobie współcześnie technikę ciśnieniową, uzupełniając ją dość często działaniem kontaktów.

Tablica II-1

Najważniejsze stosowane w przemyśle procesy produkcyjne średniociśnieniowe

Proces	Ciśnienie atn	Tempera- tura °C
Produkcja rozcieńczonego kwasu azotowego z tlenków azotu	0,5 – 5,0	
Wytrącanie bieli z roztworu leukoindyga za pomocą CO ₂	2,0	
Hydroliza węglowodanów	3,0 – 8,0	
Produkcja azotanu amonowego metodą Fausera	4,0	
Utwardzanie olejów (katalityczne)	4,5	120 – 176
Redukcja indyga do leukozwiązku	5,0 – 6,0	
Stabilizacja benzyn	6,0 – 10,0	
Produkcja mrówczanu sodowego przez działanie gazu generatorowego na NaOH	6,0 – 20,0	120 – 150
Produkcja tryptanu (trójmetylobutanu), katalityczna	7,0	250
Ciągła destylacja ropy naftowej	8,0 – 14,0	ok. 380
Rozszczepianie tłuszczów (katalityczne)	8,0 – 15,0	
Produkcja czerw. brunatu indantrenowego R	10,0	
Produkcja etylocelulozy	10,0	
Produkcja formaldehydu przez utlenianie gazu ziemnego (katalityczne)	10,0 – 20,0	430 – 480
Synteza na podstawie CO i H ₂ :		
benzyny i produktów gazowych (katalityczna)	10,0 – 30,0	200 – 250
synolu (mieszanka węglowodorów, alkoholi, estrów), (katalityczna)	20,0	200
związków aromatycznych (katalityczna)	30,0	500
Scukrzenie celulozy metodą perkolacyjną	8,0 – 12,0	155 – 185
Produkcja metyloaminy z alkoholu metylowego i NH ₃	14,0 – 15,0	
Hydroliza chlorku allilu do alkoholu	15,0	
Produkcja eteru winylowego z acetyleny i alkoholu etylowego (katalityczna)	15,0 – 30,0	150
Produkcja tetraliny i dekaliny przez uwodornienie naftalenu (katalityczna)	15,0 – 40,0	180 – 240
Wymywanie etylenu z gazu koksowniczego metodą Stilla	17,0	
Alkilowanie alkoholu etylowego tlenkiem etylenu	20,0	
Synteza kofeiny metodą Traubego	25,0	
Karbonylowanie acetyleny tlenkiem węgla	30,0	170 – 180
Reformowanie (produktów naftowych)	ok. 35,0	
Produkcja chlorku etylu z etanolu i HCl	ok. 35,0	
Produkcja dwumetyloaniliny (alkilowanie)	ok. 35,0	
Synteza papaweryny z waniliny (uwodornianie)	40,0	
Synteza toluenu z benzenu i metanolu (katalityczna)	ok. 40,0	340 – 380
Produkcja 2-aminoantrachinonu (amonoliza katalityczna)	45,0	
Rozszczepianie tłuszczów metodą Colgate-Emery	50,0	260
Alkilowanie benzenu izobutenem (katalityczne)	50,0	

Najważniejsze stosowane w przemyśle procesy wysokociśnieniowe

Proces	Ciśnienie atn	Tempera- tura °C	Udział katalizatora w reakcji*)
Termiczne i katalityczne krakowanie produktów naftowych	>50	500-600	K
Produkcja stężonego HNO ₃ metodą bezpośrednią	>50	50-90	
Reformowanie produktów naftowych	50-100	500-600	—
Syntezy amoniaku (różne metody)	100-1000	400-600	K
Syntezy metanolu	100-1000	300-450	K
Syntezy mocznika	100-375	150-200	
Syntezy wyższych alkoholi	200-1000	300-450	K
Amonoliza chlorobenzenu do aniliny	60-70	190-210	K
Różne reakcje amonolizy	60-250		K
Hydroliza chlorobenzenu do fenolu	200-300	300-350	K
Uwodnienie etylenu do alkoholu etylowego	50-70		K
Hydroliza innych olefin do alkoholi	200-250		K
Syntezy na podstawie mieszaniny CO + H ₂ :			
Synteza okso	100	100-150	K
Produkcja węglowodorów parafinowych stałych	100	200	K
Produkcja wyższych alkoholi alifatycznych	200-300	200-400	K
Produkcja wyższych alkoholi: propylowy-nonylowy przy współdziałaniu olefin	150	200	K
Reakcje uwodornienia: węgla, smoły, paku, produktów naftowych itp.	200-1000	400-500	K
Uwodornienie olejów smarowych	200-300		K
Produkcja kwasu maleinowego (uwodornienie butandiolu)	180	70-80	K
Uwodornienie aldolu do glikolu butylenowego	300	130	K
Uwodornienie aldolu do butandiolu	200-300	180-200	K
Produkcja czterowodorofuranu przez odwodnienie glikolu butylenowego	100	300	K
Produkcja gliceryny z glikozy (uwodornienie)	200-300		
Synteza witaminy C, metoda Mercka (uwodornienie)	80-120		K
Produkcja nitroaniliny z chloronitrobenzenu metodą ciągłą	200		
Syntezy kwasów karboksylowych z olefin, tlenku węgla i wody	200-300	200-300	K
Synteza kwasu propionowego	100-800	150-350	K
Przebudowa kwasów tłuszczowych na wyższe alkohole	200	350-400	K
Produkcja tlenku etylenu (przez chlorohydryne)	200		K

Proces	Ciśnienie atn	Tempera- tura °C	Udział katalizatora w reakcji*)
Estryfikacja olefin kwasami	200		K
Produkcja melaminy z dwucyjanodwu- amidu i NH ₃	100		
Synteza glikolu etylenowego	100		K
Syntezy neoheksanu, izooktanu	200—300		K
Termiczne alkilowanie w fazie gazowej	350		
Polimeryzacja etylenu (etenoidy)	do 2000	do 500	K
Polimeryzacja wyższych olefin	200	200—600	K

*) K — oznacza udział katalizatora w reakcji.

Zestawienia takie, przykładowe i ilustrujące tylko różnorodność reakcji tego typu, można oczywiście powiększać bardzo znacznie, gdyż operowanie metodami ciśnieniowymi stało się obecnie — szczególnie w technologii organicznej — zjawiskiem dość powszechnym. Katalityczna redukcja nityrylu kwasu adypinowego w cyklu produkcyjnym nylonu, liczne syntezy pochodnych winylowych, wiązanie etylenu i tlenku węgla z czterochlorkiem krzemu przy budowie tworzyw silikonowych, wysokociśnieniowy poliforming katalityczny produktów naftowych, produkcja etylenochlorohydryny — ograniczając się tylko do procesów najnowszych — są reakcjami ciśnieniowymi.

Równolegle jednak inne procesy chemiczne oparto na zasadzie odwrotnej, mianowicie na stosowaniu podciśnienia, doprowadzanego w poszczególnych wypadkach aż do — praktycznie — idealnej próżni; obecnie i te metody zyskują coraz bardziej na znaczeniu. Wprowadzając do techniki przemysłowej zasadę stosowania próżni nie przypuszczano nawet jak wielką rolę odgrywać ona będzie w przyszłości. Na przykład stosowanie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem okazało się nieodzowne w przypadku związków ulegających rozkładowi w wyższej temperaturze. Metodą tą posługiwano się również gdy chodziło o odprowadzanie wody tworzącej się w reagującym układzie.

Z upływem czasu, w miarę rozwoju chemii technicznej organicznej stosowanie próżni stało się jednym z ważnych środków operacyjnych wówczas, gdy trwałe zachowanie określonego stężenia reagentów było zasadniczym warunkiem przeprowadzenia danej reakcji. Typowym przykładem takiego przypadku jest stosowanie próżni w procesach sulfonowania, uzależnionych całkowicie od niedopuszczenia do nadmiernego zmniejszenia stężenia kwasu siarkowego przez tworzącą się w reakcji wodę. Również pewne znaczenie w technice ruchowej miało w tych wypadkach i to, że obniżając temperaturę wrzenia destylowanej lub prze-

twarzanej substancji przez zastosowanie zmniejszonego ciśnienia można było wykorzystać produktywnie istniejące w fabrykach zasoby pary odpadkowej. Tak więc zasięg metod próżniowych stale wzrasta, dochodząc do szczególnego znaczenia przy produkcji środków lekarskich. W tabl. II-3 zestawiony został przegląd ważniejszych procesów przebiegających pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tablica II-3

Przykładowe typy procesów produkcyjnych przebiegających pod zmniejszonym ciśnieniem

Proces	Wysokość ciśnienia
1. Stężenie cieczy wrażliwych na wyższe temperatury: destylacja olejów smarowych destylacja niektórych frakcji oleju terpentynowego stężenie wodnego roztworu gliceryny	Silnie obniżone
2. Oczyszczanie substancji organicznych przez destylację i sublimację: bezwodnika ftalowego, β -naftolu, benzydyny, hydroksychinoliny, antrachinonu i in.	
3. Odwadnianie, odpowietrzanie, dezodoryzacja: stapianie alkaliczne w reakcjach kondensacji suszenie włókna octanowego odpowietrzanie wiskozy (produkcja jedwabiu sztucznego) dezodoryzacja tłuszczów po uwodornieniu	20 mm Hg wysoka próżnia
4. Produkcja środków leczniczych: otrzymywanie kwasu salicylowego (odwodnienie fenolanu sodowego) sublimacja kwasu salicylowego destylacja kardiazolu i kardiamidu destylacja witaminy K z ekstraktu otrzymywanie luminalu (destylacja estru kwasu fenylotylomalonowego) otrzymywanie barbituranów (destylacja estrów kwasu malonowego) otrzymywanie rimifonu (oczyszczanie estru kwasu izonikotynowego) synteza dolantyny (suszenie półproduktów) odwodnienie soli sodowej penicyliny i wiele innych	obniżone 15 mm Hg 10 ⁻³ mm Hg 5 mm Hg 18 mm Hg 10 mm Hg obniżone 0,01 mm Hg

I to zestawienie — wobec różnorodności praktyki ruchowej — nie może pretendować do zinventaryzowania choćby tylko zasadniczych procesów przebiegających pod zmniejszonym ciśnieniem. W zakresie syntezy leków metody próżniowe stosuje się z reguły przy izolowaniu prawie wszystkich witamin i hormonów. Przykładem zastosowania tej metody w procesach nieorganicznych może być regeneracja ługu potasowego po oczyszczaniu gazu wodnego z H₂S metodą Koppersa. Można też wskazać, że obecnie stosuje się również metody kombinowane, ciśnieniowo-próż-

niowe. Na przykład przy produkcji włókna poliamidowego z sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego reakcją kondensacji zapoczątkowuje się pod ciśnieniem 5—6 atn, a kończy pod ciśnieniem zredukowanym do ok. 50 mm Hg.

Z punktu widzenia syntez chemicznych niemałe znaczenie zyskało też operowanie bardzo niskimi temperaturami. W ten sposób przeprowadza się skraplanie gazów, w szczególności powietrza w celu rozdzielania go na azot i tlen; wiele gazów oczyszcza się ciekłym, skroplonym azotem. W innych wypadkach operuje się niskimi temperaturami bezpośrednio w samym procesie wytwórczym: np. ostatni cykl produkcji winyloacetyleny prowadzi się w temp. od -50 do -80°C . Temperatury od kilku do kilkunastu stopni poniżej zera stosuje się często dla przyspieszenia krystalizacji, np. zgranulowania saletry wapniowej itp. Ostatnio podano do wiadomości⁴, że wielkie ilości skroplonego gazu ziemnego transportuje się w izolowanych naczyniach, w których gaz utrzymywany w temp. -126°C zajmuje zaledwie jedną sześćsetną część pierwotnej objętości.

Tak więc stopniowo uwypukla się coraz wyraźniej olbrzymia rola obu sprzężonych parametrów ruchowych nowoczesnej chemii przemysłowej: temperatury i ciśnienia. Jest jednak trzeci czynnik ruchowy, który posiada w najwyższym stopniu zdolność potęgowania wartości innych parametrów ruchowych. Tę rolę spełniają w chemii katalizatory.

Rozdział II

REAKCJE KATALITYCZNE

Podkreślono już poprzednio, że jedną z podstawowych tendencji nowoczesnej chemii przemysłowej jest systematyczne dążenie do stałego zwiększania współczynników przerobu i produkcji czy to w przeliczeniu na 1 pracownika lub na 1 godzinę, czy też w odniesieniu do jednostek aparaturowych. Kierując uwagę na kinetykę reakcji chemicznych należy wskazać, że w zasadzie istnieją trzy drogi zwiększania szybkości ich przebiegu, a w rezultacie i ogólnego współczynnika produkcji⁵:

- a) podwyższenie temperatury w reagującym układzie;
- b) zwiększenie stężenia substancji uczestniczących w reakcji, co dla reakcji gazowych jest równoznaczne z podwyższeniem ciśnienia;
- c) zastosowanie jak najaktywniejszych dla danej reakcji katalizatorów.

Ale w podstawowych działach współczesnej chemii przemysłowej, tj. w odwracalnych zwykle reakcjach gazowych i w syntezach organicznych, operowanie wyższymi temperaturami jest z natury rzeczy ograniczone; często w zakresie temp. 400 — 600°C , a już z reguły powyżej tej granicy, zachodzą bardzo niepożądane zjawiska rozkładu, reakcji ubocznych i wtórnych przy równoczesnym i często bardzo znacznym wzroście wymagań.

co do wytrzymałości i odporności aparatury. Te właśnie momenty wywierały tak decydujący wpływ, że z wielu teoretycznie poznanych lub prawdopodobnych reakcji trzeba było w praktyce przemysłowej zrezygnować ze względu na wymagany poziom temperatury i wtórne konsekwencje tego wymagania. Dopiero katalizatory stały się środkiem operacyjnym, który zachowując bez zmiany zarówno wartości termodynamiczne, jak i stosunki stechiometryczne reakcji, potęgował kinetykę reakcji samodzielną, a w konsekwencji pozwalał na — czasem bardzo znaczne — obniżenie temperatury procesu.

Również w zakresie tych przemian chemicznych, które były realizowane w przemyśle od wielu dziesięcioleci, wprowadzenie katalizatorów przyniosło oczywiste i poważne korzyści. Na przykład dopóki przy przerobieniu ropy naftowej posługiwano się wyłącznie zasadą krakowania termicznego, dopóty trzeba było liczyć się z wielokierunkowym, nieselektywnym rozkładem surowca, z powstawaniem dużej ilości produktów gazowych i stałej pozostałości kosztem pożądanych produktów ciekłych. Rozwinięte w okresie drugiej wojny światowej metody krakowania katalitycznego w znacznej części usunęły te ujemne zjawiska, pozwalając na zastosowanie niższej temperatury ruchowej. W wielu innych operacjach technologicznych znalezienie i zastosowanie odpowiednich katalizatorów przyniosło duże usprawnienie przerobu i podwyższenie jakości produktów. W ten sposób okresowa i powolna, a w praktyce dość uciążliwa metoda redukcji aromatycznych nitrozwiązków żelazem w środowisku słabokwaśnym została zastąpiona prostą i ciągłą metodą katalitycznej redukcji wodorem elementarnym. Podobne efekty osiągnięto przy fabrykacji dużej liczby półproduktów organicznych, barwników syntetycznych, leków i wielu innych grup produktów.

Skoro więc stopniowo bardzo duża liczba podstawowo ważnych procesów przemysłowych oparta została na zasadzie reakcji katalitycznych i katalityczno-ciśnieniowych, to zrozumiały stał się fakt, że ta część tematyki naukowej została w ostatnich dziesięcioleciach wszechstronnie opracowana, że powstały liczne teorie i hipotezy, mające wyjaśnić różnorodną i skomplikowaną mechanikę procesów katalitycznych, że ilość laboratoryjnie i przemysłowo wypróbowanych lub zgłoszonych do patentu katalizatorów sięga już wielu tysięcy⁶. Jednak rozwój metod katalizy, jeśli chodzi o zastosowanie ich na szeroką skalę przemysłową, był żmudny i powolny.

Choć więc duże zainteresowanie naukowe dla zjawiska katalizy zostało rozbudzone już pod koniec XVIII w., to jednak przyswojenie sobie tej koncepcji przez chemię stosowaną musiało pokonać wiele uprzedzeń konserwatywnych. W 1831 r. została nawet opatentowana w Anglii pierwsza katalityczna metoda utleniania SO_2 nadmiarem tlenu powietrza do SO_3 w obecności rozdrobionej platyny; zgłoszenie to nie spowodowało jednak jakichkolwiek praktycznych skutków i zostało niebawem zapomniane.

Natomiast zainteresowanie naukowe trwało nadal i w połowie lat trzydziestych ubiegłego wieku ustalona została nazwa: kataliza i katalizator (Berzelius).

Dopiero ok. 1870 r. zapoczątkowano produkcję chloru z kwasu solnego metodą Deacona, stosując chlorek miedziowy (CuCl_2) jako substancję kontaktową. Pod koniec XIX i na początku bieżącego wieku metody katalityczne zaczęły różnymi drogami przenikać szerzej do techniki przemysłowej: ok. 1890 r. uruchomiono w Niemczech i w Rosji, niezależnie od siebie, produkcję dymiącego kwasu siarkowego (oleum) metodą kontaktową przy użyciu platyny jako katalizatora⁷; w 1895 r. podjęto fabrykację kwasu ftalowego z naftalenu metodą katalityczną (rtęć), a w pierwszych latach bieżącego wieku przyswojono technice produkcyjnej takie procesy katalityczne, jak rozkład tłuszczów przy pomocy fermentów lub utwardzanie tłuszczów wodorem, jak metoda Polzeniusza wytwarzania cyjanoamidku wapniowego z karbidu i azotu, produkcja kwasu azotowego przez spalanie amoniaku, jak wytwarzanie hydrazyny z kwasu podchlorawego i amoniaku.

Wszystkie wymienione tu koncepcje — uwieńczone zresztą niemałym powodzeniem technologicznym — przemysłowo nie wyszły poza ramy osiągnięć pionierskich i sporadycznych. Dopiero dokonana w 1908 r. synteza amoniaku stała się rzeczywiście momentem przełomowym w historii procesów katalitycznych, czyniąc z nich jeden z głównych elementów operacyjnych nowoczesnej chemii przemysłowej.

Synteza amoniaku i nieco później szereg syntez na podstawie mieszaniny tlenku węgla i wodoru jako surowców wykazały wielkie znaczenie operacyjne tych dwu parametrów ruchowych: ciśnienia i katalizatorów. W technice zgazowania paliw stałych już od wielu lat operowano gazami składającymi się z azotu i wodoru albo z wodoru i tlenku węgla bez zaobserwowania choćby śladów wiązania azotu z wodorem albo redukcji CO wodorem w kierunku tworzenia węglowodorów. To co było poczytywane za nieiszczalne, zostało zrealizowane przy współdziałaniu katalizatorów i wysokich ciśnień. Odtąd też historia chemii stosowanej notuje potężny rozwój procesów katalitycznych i katalityczno-ciśnieniowych, obejmujących stopniowo wszystkie działy chemii organicznej i nieorganicznej.

Istotnie, zasięg stosowalności reakcji katalitycznych w ciągu ostatnich dziesięcioleci wzrósł imponująco; procesy katalityczne wyparły z praktyki przemysłowej lub skorygowały założenia technologiczne wielu starych i tradycyjnych metod produkcyjnych, oraz przyczyniły się do powstania nowych i bardzo ważnych gałęzi przemysłu chemicznego; w wielu wypadkach zrewolucjonizowały zagadnienie kosztów własnych i cen wyrobów; wreszcie skupiły na sobie uwagę olbrzymiej rzeszy naukowców i badaczy na całej kuli ziemskiej, których gigantyczna praca umożliwiła opanowanie metod katalitycznych do tego stopnia, że planowo można było rozwiązywać najtrudniejszą problematykę produkcyjną.

Niemniej jednak długotrwałe i usilne dążenie do stworzenia prostego i jednolitego poglądu naukowego na istotę procesów katalitycznych, na samą mechanikę takich reakcji oraz na źródła specyficznej aktywności różnych katalizatorów w różnych okolicznościach nie zostały dotąd uwieńczone całkowitym powodzeniem. Z bogatego dorobku licznych badań, czasem bardzo wnikliwych i subtelnych, często spornych i budzących szereg zastrzeżeń i wątpliwości, można przytoczyć tu tylko te fragmenty, które stanowią niezbędny materiał do zrozumienia dalszych wywodów o operowaniu katalizą w nowoczesnej chemii przemysłowej.

Przede wszystkim więc trzeba stwierdzić fakt podstawowy, że nie tylko skład chemiczny, ale i fizyczna struktura powierzchni katalizatora — a więc i sposób jego przygotowania — odgrywają tu decydującą rolę. Aktywność kontaktu — w określonych warunkach reagującego układu — wzrasta bardzo silnie z powiększeniem powierzchni katalizatora. Dlatego tak duże znaczenie w technice procesów kontaktowych mają tzw. nośniki o szczególnie rozwiniętej powierzchni. N. N. Woróżcow⁸ przytacza np., że powierzchnia właściwa 1 g żeluz kwasu krzemowego, stosowanego do osadzania substancji katalizujących osiąga 500—600 m². Na tak rozwiniętej powierzchni mogą zachodzić różne zjawiska, np. adsorpcja reagentów i wzajemna dyfuzja cząsteczek albo też zjawiska chemisorpcji, gdy przejściowo powstają wiązania chemiczne między reagentem i kontaktem; ponadto pewne zjawiska wydają się wskazywać na fakt zróżnicowania budowy powierzchni ciał stałych.

Na przykład przy kontrolowaniu procesu syntezy amoniaku na kontakcie żelaznym stwierdzono, że po zaadsorbowaniu azotu zdolność adsorpcyjna w stosunku do wodoru nie tylko nie maleje, ale przeciwnie — wzrasta, tak jak gdyby cząsteczki wodoru i azotu były zatrzymywane na różnych miejscach czynnej powierzchni kontaktu. Ponadto niektóre katalitycznie bardzo aktywne metale tracą tę zdolność w fazie ciekłej, tj. po zmniejszeniu powierzchni wskutek stopienia; inne jednak zachowują właściwości katalityczne niezależnie od stanu — stałego czy ciekłego, w którym się znajdują.

Typowy proces katalitycznego chlorowania benzenu wyjaśnia się w ten sposób, że katalizator FeCl₃ jest związkim o silnym momencie dipolowym, powodującym polaryzację zarówno cząsteczek benzenu, jak i chloru; przejściowo spolaryzowane cząsteczki benzenu reagują z elektrododatnią częścią indukowanego dipolu chloru. Jedna z szeroko uznawanych, a uzasadnianych konkretnymi przykładami hipotez wskazuje, że katalizator w swej budowie strukturalnej jest jak gdyby modelem przestrzennym takiego powiązania atomów, jakie ma powstawać w katalizowanej reakcji⁹.

Listę takich uogólnień można by rozszerzyć bardzo znacznie; ich słabą stroną jest na ogół to, że liczba wyjątków odchylających się od danej zasady jest zawsze zbyt duża, aby zasada taka mogła pretendować do zna-

czenia hipotezy naukowej, wyjaśniającej przynajmniej pewne grupy zjawisk i faktów, dotyczących katalizy. Analizując poszczególne procesy technologiczne można stwierdzić na każdym kroku, że sam przebieg takich reakcji oraz działanie katalizatorów w różnych przypadkach jest różne i czasem bardzo specyficzne.

Wg Bretsznajdera¹⁰ konieczność indywidualizowania mechanizmu procesów katalitycznych jest spowodowana przede wszystkim „powszechnością zjawiska katalizy we wszelkiego typu układach jednorodnych i niejednorodnych“. O ile zasadniczą cechą procesów katalizy jest obniżanie tzw. energii aktywacji, tj. tej wielkości energii, która jest niezbędna do urzeczywistnienia przebudowy istniejących wiązań chemicznych na inne, o tyle drogi i metody prowadzące do tego zasadniczego celu są już całkowicie różnorodne, tym bardziej, że podkreślona powszechność zjawiska katalizy wykracza przecież daleko poza granice chemii przemysłowej, napotykać — w petrochemii, w biochemii i in. — na dalsze zróżnicowanie mechaniki katalizy.

Na podstawie wieloletnich badań naukowych i doświadczeń ruchowych ustalono szereg faktów i stwierdzeń rzucających wiele światła na problematykę technologiczną reakcji katalitycznych. Przede wszystkim zaś potężny wzrost ilości substancji działających jako katalizatory w przemyśle chemicznym wywołał konieczność stworzenia pewnej systematyki w celu sklasyfikowania poznanych już katalizatorów. Najbardziej zasadniczy podział można ująć następująco:

I. Katalizatory nieorganiczne i organiczne

II. Katalizatory pojedyncze i wieloskładnikowe

III. Katalizatory samodzielne i aktywowane

Ponadto:

a) w zakresie katalizatorów nieorganicznych, w związku z ich produkcją i charakterem chemicznym, rozróżnić można następujące grupy: katalizatory metaliczne, tlenkowe oraz katalizatory w postaci soli albo kwasów;

b) w zakresie katalizatorów organicznych wyodrębnia się zwykle grupę biokatalizatorów, którymi są: enzymy, witaminy oraz hormony;

c) z punktu widzenia ruchowego rozróżnia się katalizatory osadzone stale w odpowiedniej aparaturze, katalizatory zmieszane z substratem reakcji oraz katalizatory sfluidyzowane; wreszcie w użyciu znajdują się katalizatory osadzone na odpowiednim nośniku (azbest, pumeks, żele kwasu krzemowego, ziemia okrzemkowa, glinika itd.) lub używane bez stosowania nośnika.

Same reakcje katalityczne zachodzą bądź to w układzie jednorodnym, homogenicznym, gdy katalizator i substraty tworzą jedną fazę: ciekłą lub gazową (np. scukrzanie skrobi za pomocą kwasów, utlenianie SO_2 do SO_3 w obecności tlenków azotu itp.), bądź też w układzie niejednorodnym, heterogenicznym, gdy katalizator oddzielony jest od substancji

reagujących. Takie reakcje rozgrywające się na granicy różnych faz (np. reakcja gazu z cieczą przy stałym kontakcie) nazywane są reakcjami kontaktowymi¹¹.

Przy operowaniu katalizatorami i reakcjami katalitycznymi należy mieć stale na uwadze następujące stwierdzenia, fakty i prawidłowości.

1. W zależności od warunków procesu te same katalizatory, przy użyciu tych samych materiałów wyjściowych mogą prowadzić do różnych rezultatów końcowych; istnieją jednak katalizatory działające selektywnie, tj. przyspieszające jeden określony kierunek reakcji, spośród kilku możliwych.

2. Niektóre substancje działają katalitycznie tylko w stosunku do określonych procesów (np. uwodorniania, utleniania, odwodniania), zachowując się obojętnie w reakcjach innego typu. Inne są zdolne do katalizowania procesów wręcz przeciwnych. Platynowce, kobalt, nikiel, żelazo, miedź w zależności od warunków ułatwiają przebieg zarówno uwodornienia, jak i odwodornienia.

3. Ilość możliwych do zastosowania katalizatorów dla danej reakcji jest zwykle bardzo znaczna; wynikają stąd dość częste i zasadnicze zmiany materiału kontaktowego w praktyce przemysłowej. Np. przy produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową do 1930 r. stosowano prawie wyłącznie kontakty platynowe. Pod koniec lat dwudziestych zastosowano z powodzeniem kontakty na podstawie wanadowej (V_2O_5 , $V_2O_5 + Ag$; $V_2O_5 +$ alkalia i in.), które już w 1950 r. prawie całkowicie wyparły platynę¹².

4. Niektóre procesy katalizowane są przez produkty powstające w danej reakcji; zjawisko to określono mianem autokatalizy.

5. W poszczególnych przypadkach najwyższą aktywność katalityczną może posiadać albo sam metal, albo jego tlenki, lub sole. Katalizator, wprowadzany do urządzeń ruchomych może ulegać, lub nie ulegać zmianom chemicznym w samym procesie. Tak np. przy syntezie NH_3 wprowadza się do reaktora kontaktowego tlenki żelaza, które podczas tworzenia się amoniaku są niezwłocznie zredukowane wodorem do metalu; do syntezy metanolu jako kontakt stosuje się tlenki Zn i Cr w określonym stosunku molowym w przeliczeniu na czyste metale, one jednak nie ulegają procesowi redukcji.

6. Stwierdzono, że przy pracy w układach niejednorodnych największą rolę odgrywają zwykle katalizatory wieloskładnikowe (mieszane); taki kontakt najczęściej działa sprawniej i intensywniej niż najaktywniejszy składnik w danej mieszaninie.

7. Orientacyjnie przyjmuje się, że dla określonych procesów chemicznych predestynowane są określone grupy katalizatorów, np.:

- a) reakcje chlorowcowania katalizują: Fe, $FeCl_3$, Al_2O_3 , J_2 , chlorki antymonu, siarki, fosforu oraz różne katalizatory mieszane, jak $Fe + FeCl_3 + J_2$;

b) reakcje uwodorniania katalizują: ogólnie: Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Cu, Ag, Cd, Sn, siarczki Mo, W, tlenki Mo, Cr, Ni, Fe, Ca, Ba, Cu, Mn, Th oraz katalizatory mieszane, np. Cu + Ni + Co itp.; uwodornianie węgla w stopniu I: szczawian cynowy, siarczek sodowy, masa Bayera i in., w stopniu II: siarczek W, Mo, tlenki Mo-Zn-Mg, silne uwodornianie i rozszczepianie cząsteczek: siarczki W i Mo, słabsze uwodornianie i silniejsze rozszczepianie: siarczek wolframu osadzony na ziemi Fullera lub innej ziemi krzemkowej, uwodornianie tłuszczów: Ni metaliczny, Ni + Cu;

c) reakcje utleniania katalizują:

w odniesieniu do związków organicznych: tlenki V, Mo, W, Fe, Mn, U, Pb, Cu, Ag, Co, Hg, Ni; sole Cu, Ag, Pb, Tl, Pt, Ce, Ni, Co kwasów: chromowego, arsenowego, fosforowego, wanadowego, molibdenowego, krzemowego, bornego i in.¹³,

w odniesieniu do związków nieorganicznych (np. SO₂ do SO₃): Pt, V₂O₅ oraz katalizatory mieszane Cr—Sn—Ba, Cr—Sn—K, Cr—Sn—Fe¹³;

d) reakcje odwodnienia katalizują: tlenki Al, W, Si, Zr, Th, Cr lub ich fosforany względnie siarczany;

e) reakcje polimeryzacji katalizują: tlen i nadtlutki, sód metaliczny, AlCl₃, BF₃, TiCl₄, SnCl₄ oraz ZnO, Al (OH)₃, kwas ortofosforowy.

Podane właśnie przykłady, chociaż nie dają jeszcze wyobrażenia o znaczeniu metod katalitycznych dla nowoczesnej chemii przemysłowej, podkreślają przynajmniej dobitnie całe zróżnicowanie jakościowe materiałów nadających się do sporządzania katalizatorów dla ściśle określonych procesów chemicznych. Na przykład pierwiastki stanowiące podstawę katalitycznego uwodorniania należą aż do sześciu grup okresowego układu pierwiastków (Mendelejewa), a mianowicie do grup I, II, IV, VI, VII, VIII.

Ta różnorodność katalizatorów i procesów katalitycznych uwypukla się jeszcze wyraźniej w załączonych zestawieniach najważniejszych metod przetwórczych nowoczesnej chemii przemysłowej, opartych na zasadzie reakcji katalitycznych (tabl. II-4 i II-5).

Jak wynika z tych zestawień ilość stosowanych w przemyśle reakcji katalitycznych i katalizatorów jest obecnie bardzo duża. Należy zaznaczyć jednak, że prawidłowe funkcjonowanie urządzeń kontaktowych jest zagadnieniem subtelnym i zależnym ściśle od sposobu przygotowania katalizatorów. Toteż wyrób odpowiednich kontaktów rozwinął się stopniowo w samodzielną gałąź wytwórczą, co umożliwiła koncentrację i wykorzystanie doświadczeń gromadzących się w tej dziedzinie techniki. Tylko duże, wieloodziałowe kombinaty chemiczne wytwarzają — szczególnie częściej wymieniane — katalizatory we własnym zakresie, o ile oczywiście sporządzanie ich nie wymaga specjalnych i skomplikowanych urządzeń.

Stosunkowo prostymi metodami wytwarza się np. liczne katalizatory

Ważniejsze przemysłowe procesy katalityczne przebiegające z udziałem katalizatorów nieorganicznych

Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
A. Procesy zasadnicze (jednostkowe)		
I. Chlorowcowanie		
chlorowanie węglowodorów parafinowych i aromatycznych z łańcuchami bocznymi	chlorek miedziowy, chlorek żelazowy, trój- i pięciochlorek antymonu	I, VIII V
chlorowanie węglowodorów aromatycznych (np. toluenu)	trój- i pięciochlorek antymonu	V
chlorowanie węglowodorów aromatycznych w fazie gazowej	tlenki Al, Co, Cu	III, VIII, I
fluorowanie związków aromatycznych	fluorek srebrowy, fluorek kobaltowy	I VIII
chlorowanie etanu	chlorek srebrowy	I
otrzymywanie chlorku winylu z acetylenu i chlorowodoru	chlorki Cu, Ag, Hg, Ba, Sn	I, II II, IV
chlorowanie lodowatego kwasu octowego	fosfor czerwony, siarka	V, VI
chlorowanie etanolu do chlorku etylu	chlorek cynkowy	II
chlorowanie pirenu (synteza zieleni antrasolowej)	jod	VII
bromowanie kwasu izowalerianowego (produkcja bromuralu)	fosfor czerwony	V
II. Nitrowanie węglowodorów aromatycznych w fazie gazowej		
	fosforan wapniowy, fosforan borowy, kwas pirofosforowy	II III V
III. Sulfonowanie		
sulfonowanie związków aromatycznych	sole rtęci, tlenek wanadowy	II V
wymiana innych podstawników związków aromatycznych na grupy sulfonowe	miedź	I
IV. Estryfikacja		
w fazie gazowej (ogólnie)	chlorek tytanowy	IV
kwasów organicznych olefinami	chlorek cynkowy	II
	trójfluorek boru	III
	chlorek glinowy	III
aldehidów (produkcja octanu etylu)	kwas siarkowy	
celulozy bezwodnikiem kwasu octowego	kwas siarkowy	
kamfenu (synteza kamfory)	kwas siarkowy	
V. Aminowanie, amonoliza		
chloro- i hydroksyzwiązków aromatycznych	miedź, chlorek miedziawy, Cu + Zn	I II



Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
chlorobenzenu do aniliny		
w fazie ciekłej	tlenek miedziawy	I
w fazie gazowej	sole Cu z dodatkiem V, W, P i in.	I
alkoholi	fosforan lub krzemian glinowy	III
chloroantrachinonu do aminoantrachinonu	pięciotlenek arsenu	V
	miedź (CuCl ₂ , CuSO ₄)	I
VI. Hydroliza		
skrobi (na dekstrynę i dekstrozę)	jony wodorowe, kwasy nieorganiczne	I
tłuszczów	jony wodorowe, kwasy nieorganiczne, tlenki Ca, Zn, Mg	I II
chlorku benzylidenu do aldehydu benzoosowego	wodorotlenek wapniowy	II
chlorku benzylu do alkoholu benzylowego	węglan sodowy	I
chlorobenzenu do fenolu		
w fazie ciekłej	miedź na żelu kwasu krzemowego,	I
w fazie gazowej	chlorek barowy	II
VII. Uwodornienie (hydrogenacja)		
izooktylenu do izooktanu	nikiel	VIII
oktanu do trójmetylobutanu (tryptanu)	nikiel, kobalt	VIII
acetylenu do etylenu	pallad	VIII
aldehydu krotonowego do aldehydu butylowego	nikiel	VIII
aldehydu krotonowego do n-butanolu	miedź (tzw. fiołkowa)	I
butindiolu do butendiolu	żelazo	VIII
butindiolu do butandiolu	nikiel (90-proc.)	VIII
aldolu (przez glikol butylenowy) do butandiolu	miedź (90%) + chrom	VIII
winyloacetylenu do butadienu	nikiel	VIII
dwunitrylu kwasu dwuhydromukonowego do sześciometylenodwuaminy	pallad	VIII
kwasów tłuszczowych do wyższych alkoholi	kobalt	VIII
olejów ciekłych (utwardzanie)	chromian cynkowy z dodatkiem Cd i Cu; Cr ₂ O ₃ · 2CuO	II
	nikiel, Ni + Cu	VI VIII

Tablica II-4 (cd.)

Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
olefin do alkoholów	tlenek wolframu aktywowany tlenkiem cynkowym	VI
fenoli (do cykloheksanolu i kwasu adypinowego)	nikiel, platyna	VIII
naftalenu (do tetraliny, dekaliny)	miedź, chromian Cu, nikiel	I VIII
bezwodnika ftalowego do benzaldehydu w fazie gazowej)	bizmut + CuO z dodatkiem ZnO+MgO	V
węгла, smoły, paku itp. faza I	szczawian cyny + NH ₄ Cl	IV
	siarczan żelazawy, tlenki Fe, siarczek sodowy	VIII I
faza II	siarczki wolframu i molibdenu	VI
benzyn, rafinacyjne (hydrofining)	WS ₂ (85%) + NiS(15%)	VI
olejów średnich, rafinacyjne	siarczki wolframu i molibdenu	VI
olejów smarowych, rafinacyjne	pallad lub PtO ₂	VIII
streptomycyny		
VIII. Redukcja		
nitrozwiązków aromatycznych wodorem elementarnym	Pt, Pd, Ni (Raney),	VIII
	Co, Fe, MoS ₂ osadzony na węglu aktywnym	VI
nitrozwiązków, z zachowaniem podwójnych wiązań	węglan miedziowy z MnO ₂	I
nitrobenzenu do aniliny	miedź na pumeksie cyna, ołów, stopy Pb i Tl, Cd i Cu i in.	I IV
<i>m</i> -dwunitrobenzenu do <i>m</i> -nitroaniliny (wodosiarczkiem sodowym)	siarczan magnezowy	II
nitroksylenów (w fazie gazowej)	siarczek Mo	VI
barwników do leukozwiązków (indygo)	nikiel	VIII
IX. Utlenianie		
kwasu solnego tlenem powietrza (Deacon)	sole miedzi	I
SO ₂ do SO ₃ (metoda kontaktowa produkcji H ₂ SO ₄)	pięciotlenek wana-du, Pt, Fe ₂ O ₃ , Cr + Sn + Ba i in. mieszane	V VIII

Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
SO ₂ do SO ₃ (metoda komorowa produkcji H ₂ SO ₄) siarkowodoru	tlenki azotu	
do SO ₂ (metoda Katasulf) do siarki elementarnej	tlenek niklu (+ nośnik) tlenek żelaza	VIII VIII
do siarki na węglu aktywnym amoniaku do tlenków azotu	amoniak siatki Pt, Pt + Rh tlenki Fe i Bi	VIII VIII
aldehydu octowego do bezwodnika octowego	octan Co, octan Mn, siarczan Hg, tlenek Hg, fluorek borowy	VIII, VII II III
aldehydu octowego do bezwodnika octowego (met. Knapsack) etylenu do tlenku etylenu metanolu do formaldehydu	miedź z dodatkiem Co srebro, złoto siatki Cu + Ag, sole Cu	I I I
dwuhydrofuranu do kwasu maleinowego	molibden, żelazo pięciotlenek wanadu tlenki Ti, V + Mo	VI, VIII V IV, V, VI
węglowodorów parafinowych w fazie gazowej (z propanu aceton i kwas propionowy) butandiolu do kwasu bursztynowego	bromowodór Cu + 0,5% Cr na żeluzie kwasu krzemowego	
łańcuchów bocznych homologów benzenu etylobenzenu tlenem powietrza do acetonofenu	sole Mn, Co octan Mn	VII, VIII VII
toluenu do benzaldehydu i do kwasu benzoowego kumenu do nadtlenu (synteza fenolu)	V ₂ O ₅ , sole kobaltowe i manganawe ozon	V, VIII, VII
p-ksylenu do kwasu tereftalowego naftalenu do bezwodnika ftalowego (przy pomocy oleum)	pięciotlenek wanadu rtęć	V II
naftalenu do bezwodnika ftalowego (bezpśrednie) naftalenu do kwasu benzoowego (powietrzem, w fazie gazowej) antracenu do antrachinonu	pięciotlenek wanadu ZnO (2 cz.) + Al ₂ O ₃ (1 cz.) na pumeksie wanadyniany metali	V II, III
pochodnych antrachinonu (nitrowanie utleniające)	tlenek selenu rtęć, sole Hg	VI II

Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
homologów pirydyny (β -pikoliny) w fazie gazowej	pięciotlenek wanadu	V
nikotyny do kwasu nikotynowego	selen, SeO_2 tlenochlorek wanadu,	VI V
chlorowodorków amin aromatycznych tlenem powietrza do czerni anilinowej (barwnik wywoływany)	chlerek i siarczan Cu + żelazocyjanek potasowy	I
X. Odwodornienie (dehydrogenacja)		
alkoholu etylowego do aldehydu octowego	siatka srebrna	I
alkoholu etylowego do etylenu	tlenek glinowy	III
n-heptanu (z synt. Fischera-Tropscha)	tlenek chromu	VI
do toluenu, butanów do butylenów benzyn (aromatyzacja i hydroforming metodą DHD)	MoO_3 na glince, Mo + Zn + Mg Al_2O_3 + MoO_3	VI VI, II III, VI
kondensacyjne benzenu do dwufenylu	Fe, Ni, MgO + + LiCO_3 WO_3 + Al_2O_3	VIII, II, I VI, III
XI. Odwodnienie (dehydratacja)		
kwasu octowego (działaniem fosgeny)	octan magnezowy	II
izopropanolu do acetonu	siatka miedziana	I
butandiolu	pirofosforan dwusodowy $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	I
etanolu do butadienu (odwodnienie i odwodornienie)	tlenki Al i Zn, uran, sole uranu	III, II VI
XII. Piroliza		
węglowodorów naftowych do benzyn wysokooktanowych (reformowanie)	Cr_2O_3 na glince	VI
produktów naftowych:		
krakowanie metodą Houdry	krzemian glinowy	III
krakowanie metodą Suspensoid	$(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$	
krakowanie metodą Cycloverison	magnez, krzemionka	II
	boksyt	III
XIII. Alkilowanie		
węglowodorów parafinowych olefinami	kwas ortofosforowy,	
	kwas siarkowy, BF_3	V
benzyn	kwas fluorowodorowy, H_2SO_4 , chlor-	I
	ki Li i Al albo Na	
	i Al	
węglowodorów aromatycznych olefinami	chlerek glinowy	III

Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
benzenu propylenem (produkcja kumenu) aniliny eterem metylowym do dwumetyloaniliny	kwas ortofosforowy, kwas siarkowy Al_2O_3 aktywowany	III
XIV. Polimeryzacja		
olefin (propylenu i wyższych)	kwas ortofosforowy na nośniku, aktywowany	V
olefin metodą UOP*)	kwas fosforowy (73,7%) + ZnO (6,3%) + $ZnCl_2$ (10,4%) + $Al(OH)_3$ (9,6%)	
olefin wyższych (w fazie ciekłej)	nadsiarczan potasowy ($K_2S_2O_8$)	I
addycyjna (ogólnie)	chlorek cynowy $SnCl_4$	IV
etylenu, styrenu i pokrewnych	tlen, nadtlenki, woda utleniona, $SnCl_4$	IV
etylenu do smarów lotniczych	chlorek glinowy	III
chlorku winylu	sole Pb, U, nadtlenek baru	VI II
izobutyleny (synteza kauczuku)	fluorek borowy, $AlCl_3$	III
butadienu (synteza kauczuku)	sód metaliczny	I
winylokarbazolu (metodą wodnoemulsyjną)	dwuchromian potasowy ($K_2Cr_2O_7$)	I
XV. Reakcje kondensacji		
typu Friedela i Craftsa	chlorki Al, Zn, Fe, B i in.	III, II
związków aromatycznych z alifatycznymi (reakcja Friedel-Craftsa, produkcja np. benzaldehydu, trójfenylochlorometanu, etylbenzenu i in.)	chlorki cyny, tytanu	IV
acetyleny z formaldehydem do butadienu (reakcja Reppego)	acetylenek miedzi	I
acetaldehydu do aldolu (synteza butanolu)	chlorek cynowy CaO , $ZnCl_2$	IV II
fenolu z formaldehydem (w środowisku alkalicznym)	soda	I

*) Universal Oil Products Co.

Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
poliestrów, fenoplastów antrachinonu z gliceryną (synteza benzantronu)	sód metaliczny, HCl siarczan miedziowy	I I
B. Procesy specjalne		
I. Syntezy		
amoniaku	Fe, Fe + Al ₂ O ₃ + + K ₂ O sole uranu, wolframu, molibdenu	VIII VI
fosgeny z CO i Cl ₂	węgiel (zwierzęcy) pięciochlorek Sb	IV V
chlorku nitrozyłu z NO i Cl ₂ cyjanowodoru metodą L. Andrussowa metodą Mittascha i Machaela z formamidu i amoniaku (metoda I. G. Farben)	brom platyna Al ₂ O ₃ , MgO, CaCN ₂ fosforan glinowy, nikiel, żelazo	 VIII III III VIII
metanolu	tlenek cynku ZnO(55%) + Cr ₂ O ₃ (45%)	II II, VI
metyloaminy z metanolu i amoniaku	Al ₂ O ₃ aktywowany tlenkami Cr lub Ni	III
na podstawie mieszaniny CO + H ₂ :		
metoda bezciśnieniowa Fischera i Tropscha (węglowodory)	kobalt, nikiel, żelazo alkal., sole Fe	VIII
metoda średniociśnieniowa	kobalt + tlenek Th na nośniku, Co + + MgO	VIII
węglowodory + związki tlenowe	Fe aktywowany tlenkami Al i K	VIII
metan (węglowodory gazowe) węglowodory parafinowe stałe wyższe alkohole (synteza-Okso)	nikiel, żelazo, kobalt ruten	VIII VIII
izoparafiny metodą Fischera i Pichlera)	kobalt, tlenki Zn + + Cr + alkalia, tor tlenki toru + glinu, ZnO + Al ₂ O ₃	VIII II, VI III, II
związki aromatyczne	tlenki Cr, Mo ThO ₂ + 10% K ₂ CO ₃	VI IV
acetonu z acetyleny czteronitrometanu z acetyleny	tlenek cynkowy azotan rtęciowy	II II
butadienu z acetyleny	fosforan sodowy na koksie	I

Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
octanu winylu z acetylenem i kwasem octowym	rtęć, octan cynkowy na węglu aktywnym, oleum	II
acetonitrylu	ZnSO ₄ na żelu	II
dwyhydrofuranu z butendiolu	kwasu krzemowego	III
kwasu akrylowego i metakrylowego chloroprenu	tlenek glinowy karbonylek niklu	VIII
silikonów (przyłączanie olefin do SiCl ₄)	chlorek miedziawy + + chlorek amonowy	I
alkilochlorosilanów typu Si(CH ₃) ₂ Cl ₂ (synteza Rochowa)	trójchlorek glinu	III
kwasu propionowego	miedź metaliczna	I
bezwodnika kwasu propionowego	trójfluorek boru	III
toluenu z benzenu i metanolu w fazie gazowej	karbonylek niklu	VIII
kumenu z benzenu i propylenu	ZnO + P ₂ O ₅ na ziemi krzemkowej, kwas fosforowy	II
zasad pirydynowych (pirydyny, pikoliny, lutydyny, z acetylenem, metanolem i amoniakiem)	trójchlorek glinu	III
metyloetylopirydyny z eteru winyloetylowego i amoniaku	kadm	II
kwasu nikotynowego z metyloetylopirydyny	fosforan Cu	I
zasad chinolinowych i pochodnych (synteza kondensacyjna Skraupa)	acetylenek Cu	I
chinizaryny (1,4-dwuoksyantrachinonu) z bezwodnika ftalowego i p-chlorofenolu	pięciotlenek As	V
kamfory (metoda Tiszczarki i Rudakowa)	wodortlenek boru	III
dolantyny	boksyt	III
witaminy C przez utlenienie dwuacetonosorbozy (metoda Mercka)	pallad	VIII
niacyny (witamina PP) i kardiamidu	siarczan kobaltawy, siarczan miedziawy	VIII I
II. Procesy różne	dwutlenek selenu	VI
konwersja H ₂ S, SO ₂ , COS do siarki w piecu Clausa	boksyt	III
konwersja CO parą wodną do H ₂ i CO ₂	tlenek Fe aktywowany Cr i Th	VIII
konwersja gazu ziemnego parą wodną	tlenek Ni na pumek-sie lub MgO	VIII

Proces	Katalizator	Grupa układu okresowego metalu katalizatora
produkcja wodoru metodą Bergiusa (ciśnieniowa)	chlerek talowy	III
produkcja formaldehydu z gazu ziemnego	fosforan glinowy	III
produkcja chlorku etylu z etylenu i HCl	chlerek cyrkonowy	IV
etynylowanie aldehydów (aldehydu mrówkowego)	azotan Cu na pumeksie, tlenki Cu, Bi	I
produkcja acetonu:		
metodą Degussa, z alkoholu etylowego	zasadowy tlenek Fe	VIII
z kwasu octowego	tlenki i węglany Ca, Mg, Sr, Ba; węglan Ce	II III
produkcja kwasu krotonowego z acetal-dolu	mangan, kobalt	VII, VIII
produkcja trójfluorotrójchloroetanu z sześciochloroetanu	trójfluorek Sb	V
produkcja cyjanoamidku wapniowego z karbidu metodą Polozeniusza	chlerek, fluorek Ca	II
izomeryzacja węglowodorów alifatycznych metodą UOP, Shella.	chlerek i bromek Al	III
izomeryzacja pinenu do kamfenu	uwodniony tlenek Ti	IV
winylowanie pochodnych aromatycznych	sole Zn, Cd, KOH	II
wewnętrzna przebudowa cząsteczek:	H ₂ SO ₄ , HCl	
hydrazobenzenu na zasady benzydynamowe		
dwuazoaminozwiązków na aminoazozwiązki		
fenylohydroksyloaminy na aminofenol i in.		
wymiana grupy dwuazoniowej:		
na chlorowce	chlerek, bromek i jodek miedziawy siarczan miedzi	I I
na hydroksyl		
arsenowo-fenolowe preparaty lecznicze (zmodyfikowana reakcja Barta)	amoniakalny roztwór Cu	I

Przykłady procesów przemysłowych, katalizowanych przez substancje organiczne

Proces	Katalizator
Chlorowanie węglowodorów	czteroetyłek ołowiu, sześćciofenyloetan, azometan
Chlorowanie chlorkiem sulfurylu	nadtlenek benzoilu
Sulfonowanie benzenu	tiofen
Sulfooksydacja węglowodorów parafinowych mieszaniną SO ₂ i O ₂	bezwodnik octowy (+ promienie ultrafioletowe)
Różne procesy estryfikacji	fenoplasty sulfonowane, kwas tolueno-sulfonowy
Estryfikacja aldehydów	alkoholan glinowy
Wprowadzenie grupy etylowej do kwasu fenylomalonowego	etylan sodowy
Produkcja octanu butylu	wymieniacze jonowe (sztuczne żywice)
Produkcja octanu winylu	związki kakodylowe
Produkcja eteru winylowego	alkoholan sodowy
Hydroliza skrobi	diastaza
Hydroliza tłuszczów	lipaza, kwasy naftenosulfonowe, kwasy alkilo- i arylosulfonowe
Hydroliza alifatycznych chloropochodnych	oleinian sodowy C ₁₈ H ₃₈ O ₂ Na
Polimeryzacja wyższych olefin w fazie ciekłej	nadtlenki organiczne
Polimeryzacja termiczna chlorku winylu	nadtlenki organiczne
Kondensacja fenoplastów w roztworach kwaśnych	kwas szczawiowy, kwasy sulfonowe
Polikondensacja (włókno terylenowe)	kwas p-toluenosulfonowy
Kondensacja rezorcyny z aniliną (barwniki azowe)	kwas sulfanilowy
Kondensacja acetylooctanu etylu do heksetonu	dwuetyloamina
Produkcja dwuketenu z kwasu octowego	fosforan trójetylowy, pirydyna
Produkcja hydrazyny z chloraminy	gliceryna, cukry, klej
Reakcje alkoholizy	sole Na, K, Ba, kwasy organiczne
Przebudowa związków typu mocznikowego na związki amonowe	ureaza (enzym)
Synteza kwasu fenylbarbiturowego z estru etylowego kwasu fenylacetowego	alkoholany Na, K, Al
Syntezy Reppego (na podstawie acetyleny z zachowaniem potrójnego wiązania międzywęglowego)	acetylenki metali

pojedyncze o charakterze tlenków lub czystych metali. Pierwsze uzyskuje się przez wyprażenie związków łatwo rozkładających się, jak węglany, wodorotlenki, azotany, mrówczany itp. Katalizatory metaliczne, mniej lub bardziej rozdrobnione, uzyskuje się zwykle z tlenków lub innych soli, redukując je wodorem wprost w przemysłowym urządzeniu kontaktowym. Przykładem może tu być otrzymywanie rozdrobnionego niklu, tak często stosowanego w procesach katalitycznego uwodornienia: albo zasadowy węglan wytrąca się z roztworu azotanu niklawego i następnie redukuje się go w temp. 420—450°C w strumieniu wodoru, albo suchy i czysty mrówczan niklawy rozkłada się termicznie.

Znacznie bardziej skomplikowana jest produkcja kontaktów w postaci siatek metalicznych lub gąbczastych szkieletów, to też skoncentrowała się ona w kilku zaledwie specjalnych fabrykach na kuli ziemskiej. Na przykład siatki platynowe lub platynowo-rodowe do utleniania amoniaku wytwarzane są z metali dokładnie i wielokrotnie rafinowanych, wyciąganych następnie w bardzo subtelne nitki, tak by utkana siatka posiadała np. 1024 oczek/cm² (czasem znacznie więcej). Również tzw. szkieletowy nikiel Raneya stosowany jest obecnie dość często jako katalizator procesów uwodornienia. Istota jego produkcji polega na tym, że struzyny stopu zawierającego np. oprócz 25% Ni, 75% czystego Al poddaje się działaniu stężonego roztworu ługu sodowego, przy czym przebiega silnie egzotermiczna reakcja połączona z tworzeniem się glinianu sodowego (Na₃AlO₃) i wydzielaniem wodoru. Proces przerywa się w tym momencie, gdy prze-reagowały już mniej więcej dwie trzecie całości glinu. Po usunięciu rozpuszczalnej soli uzyskuje się katalizator o bardzo dużej i bardzo aktywnej powierzchni, który aż do chwili użycia przechowuje się w cieczy w celu zabezpieczenia go od zetknięcia z powietrzem.

Coraz szersze zastosowanie w praktyce przemysłowej zyskują obecnie jednak kontakty wieloskładnikowe, sporządzane z mieszaniny takich substancji, które oddzielnie dla danej reakcji albo mają bardzo nikłe właściwości katalityczne, albo nawet nie posiadają ich zupełnie. Na przykład syntezy metanolu z CO i H₂ nie katalizują samodzielnie ani Cu, ani Al₂O₃; natomiast kontakt mieszaniny Cu-Al₂O₃ o zawartości od 8 do 28% Cu, przy zachowaniu wymaganych warunków dotyczących ciśnienia i temperatury, daje całkowicie pozytywne rezultaty. Produkcję styrenu, przez odwodornienie etylobenzenu prowadzi się obecnie na wielką skalę przemysłową przy pomocy katalizatora mieszanego o składzie: 85% ZnO, 5% CaO, 3% Al₂O₃, 3% K₂CrO₄, 2% K₂SO₄ i 2% KOH.

Przykładowo można przytoczyć, że produkcja kontaktu wanadowego do fabrykacji stężonego kwasu siarkowego metodą kontaktową¹¹ polega w zasadzie na następujących czynnościach: ziemię okrzemkową zarabia się z roztworem krzemianu i glinianu potasowego; po wysuszeniu i rozdrobnieniu masę zadaje się roztworem wanadynianu amonowego, po czym sporządza się z niej silnie spojone granulki w prasach ciśnieniowych; wre-

szcze podnosząc stopniowo temperaturę prawie do 500°C, praży się uformowane granulki w atmosferze SO₂ i powietrza.

Kontakty umieszczone w znaczniejszej masie nieruchomo w reaktorach wykazują jednak pewne cechy ujemne, które z rozwojem stosowania katalizy były odczuwane coraz wyraźniej i powszechniej. Najpoważniejsze konsekwencje wynikają z faktu wysokiego stopnia przemiany reagentów w pierwszych warstwach nieruchomego katalizatora. Jeżeli reakcja ma charakter egzotermiczny, co zdarza się bardzo często, to mogą nastąpić w tych miejscach bardzo niebezpieczne — i dla aparatury, i dla samego kontaktu, i dla przebiegu reakcji — zjawiska wzrostu temperatury powyżej dopuszczalnej granicy. Wywołało to w niektórych wypadkach konieczność wbudowania w reaktory katalityczne bardzo skomplikowanych i kosztownych urządzeń chłodniczych. Obok tego faktu, związanego z nierównomiernym rozprowadzeniem ciepła w reagujących masach, przejawiają się i inne niedogodności, jak np. periodyczność pracy, konieczność rozporządzenia — czasem nawet bardzo dużymi — urządzeniami rezerwowymi itd.

W rezultacie zastosowana została zasada operowania katalizatorami sfluidyzowanymi, drobnoziarnistymi lub nawet pyłowymi, utrzymywanymi w zawieszynie reagujących par czy gazów, a więc w fazie „pseudo-jednorodnej”¹⁵. System taki, dzięki wielokrotnie większej powierzchni czynnej kontaktu, pozwala na przyspieszenie całego procesu wytwórczego, ułatwia przejście na ruch ciągły, usuwa niebezpieczeństwo przegrzania lokalnego, wyrównuje temperatury w całej reagującej masie, a w konsekwencji umożliwia zarówno utrzymanie jednolitej jakości produktu, jak i znaczną redukcję urządzeń chłodniczych; z drugiej jednak strony system fluidyzacyjny wymaga zwykle zainstalowania nieraz dość kosztownych urządzeń odpylających, powoduje niebezpieczeństwo szlifowania przewodów i aparatury przez unoszone twarde i ostre cząsteczki pyłu, a gdy w reakcji powstają produkty oleiste — również niebezpieczeństwo aglomerowania substancji stałych w trudno rozdzielające się lepkie masy.

Niemniej jednak system ten mógł być zastosowany z dużym powodzeniem w niektórych działach chemii przemysłowej, np. przy krakowaniu produktów naftowych (katalizator składa się np. w 89,5% Si i 10,5% Al w postaci tlenków z dodatkiem aktywatorów), przy utlenianiu w fazie gazowej naftalenu do bezwodnika ftalowego, antracenu do antrachinonu, łańcuchów bocznych homologów benzenu, homologów pirydyny i wielu innych.

Wreszcie należy wspomnieć, że w latach czterdziestych poczęto stosować na coraz szerszą skalę specjalne katalizatory organiczne z grupy mas i żywic sztucznych, a wśród nich i typowe wymiennicze jonowe¹⁶. Żywice syntetyczne wykazują szereg ważnych zalet jako katalizatory: nierozpuszczalność, możliwość łatwego wydzielenia z produktów reakcji, możliwość wielokrotnego użycia itp. Przy syntezie bardzo selektywnego

rozpuszczalnika, octanu butylu, stosuje się np. jako katalizator „escarbo“, tj. węglowy wymiennicz jonów wodorowych.

Równoległe ze wzrostem ilości stosowanych katalizatorów, w miarę odkrywania nowych, coraz liczniejszych i dostępniejszych grup substancji posiadających właściwości katalizowania różnych reakcji, wzrastają również wymagania jakościowe, stawiane przez różne działy chemii stosowanej. Jeżeli jako miernik sprawności katalitycznej danej substancji przyjmie się ilość gramów głównego produktu reakcji uzyskaną w ciągu 1 godz na 1 litr katalizatora, to pierwszym i podstawowym wymaganiem przemysłu w stosunku do kontaktu jest możliwie najwyższy współczynnik tej sprawności. On bowiem decyduje bezpośrednio o wymiarach aparatury, a pośrednio — o intensywności produkcji, a więc i o kształtowaniu się kosztów własnych danej wytwórczości.

Ponadto jednak od dobrego katalizatora wymaga się, by zachowywał niezmienną aktywność przez długi okres czasu, by był możliwie jak najbardziej odporny zarówno pod względem chemicznym, tj. na działanie zanieczyszczeń zawartych w materiale wyjściowym, jak i pod względem mechanicznym czyli na ruch reagentów, na zgniatanie, rozkruszanie i ścieranie, by wykazywał pewną odporność na chwilowe przegrzanie, a wreszcie by był albo łatwo dostępny i tani, albo przynajmniej nietrudny do zregenerowania.

W pewnych określonych wypadkach jednym z podstawowych postulatów przemysłowych jest również wymaganie selektywnego działania danego katalizatora. Szereg reakcji, jak utlenianie SO_2 , synteza NH_3 itp. ma charakter jednokierunkowy i wówczas selektywność katalizy nie ma praktycznego znaczenia; ale w licznych reakcjach wielokierunkowych sprawa ta staje się zupełnie zasadniczą. Na przykład przy syntezie metanolu, prowadzonej na podstawie mieszaniny CO i H_2 , niewielka nawet zmiana w składzie chemicznym katalizatora powoduje bardzo duże zmiany w wynikach reakcji; wahają się one np. od 82% metanolu + 9% wyższych alkoholi do 42,5% metanolu + 11,3% etanolu, 1,5% wyższych alkoholi i 45% wody¹⁷. Jeszcze bardziej charakterystyczny jest fakt następujący: przy katalitycznym utlenianiu aldehydu octowego do kwasu octowego tworzą się zawsze w reakcji ubocznej małe ilości bezwodnika octowego. W fabryce karbidu i pochodnych w Knapsack przeprowadzono badania, uwieńczone powodzeniem, zmierzające do znalezienia takiego katalizatora, który zezwoliłby uczynić z reakcji ubocznej reakcją główną. Cel ten osiągnięto przez zastąpienie kontaktu manganowego katalizatorem mieszanym, skomponowanym na podstawie octanów miedzi i kobaltu. Metoda ta okazała się tak korzystna, że obecnie wytwarza się w ten sposób przeważającą ilość bezwodnika octowego w skali światowej.

Przykładów selektywnego działania różnych katalizatorów lub też tych samych katalizatorów w różnych granicach temperatur można cytować

bardzo dużo. W syntezach typu Fischera i Tropscha — w zależności od zastosowanego katalizatora — z tych samych materiałów wyjściowych można wytwarzać odmienne produkty; przy chlorowaniu węglowodorów aromatycznych można wprowadzać chlor bądź to do łańcuchów bocznych, bądź też do rdzenia w zależności od katalizatora; podobnie przy nitrowaniu niektórych pochodnych antrachinonu, przy redukcji nitrozwiązków do amin, kwasów tłuszczowych do alkoholi itd. można sterować reakcjami w odmiennych kierunkach w zależności od doboru katalizatora. Wreszcie warto zacytować¹⁸, że stosując katalizator bizmutowy do redukcji nitrobenzenu w temp. 230°C uzyskuje się ok. 92% azobenzenu i tylko 4,4% aniliny, a w temp. 300°C — 65,2% aniliny i 29,5% azobenzenu.

Również zachowanie się samych katalizatorów w ruchu jest bardzo różne i uzależnione od innych warunków technicznych. Istnieją więc katalizatory, które w okresie początkowym wykazują najwyższą sprawność, zmniejszającą się systematycznie z upływem czasu pracy; inne natomiast przechodzą wyraźny okres „dojrzwiania“ do maksymalnej aktywności. Tak. np. kontakt wanadowy (V_2O_5), stosowany często w procesach utleniania, funkcjonuje początkowo słabo, później zmienia barwę na zielononiebieską i dostosowuje się w pełni do warunków ruchowych. W niektórych procesach tworzą się produkty albo nierozpuszczalne w danym środowisku, albo nietlone w danej temperaturze; wówczas substancje takie — np. parafiny stałe, inne związki o wysokiej temperaturze wrzenia, sadza, grafit itd. osadzając się mogą blokować, a więc stopniowo dezaktywować powierzchnie kontaktów. Zaobserwowano również osłabianie aktywności katalizatora wskutek zmian zachodzących z upływem czasu w mikrostrukturze powierzchniowej.

Najgroźniejsze jednak następstwa wynikają z powodu zjawiska zwanego zatrutowaniem katalizatorów; wówczas następuje bardzo gwałtowne zmniejszenie stopnia sprawności katalitycznej, a w niektórych wypadkach powstaje konieczność niezwłocznego wyłączenia aparatury z ruchu. Przyczyny zasadnicze tego zjawiska związane są z selektywną sorpcją trucizn na aktywnych częściach powierzchni katalizatorów. Do najszkodliwszych trucizn atakujących silnie najwartościowsze katalizatory, jak Pt, Ni, Co, Cu i in., należą: siarkowodór i wszystkie organiczne związki siarki (tiofen, dwusiarczek węgla, merkaptany) cyjanowodór, lotne związki As, Si, P, Se, Pb, Sb, Hg, a czasem również niektóre związki tlenowe i sam tlen.

Zatrucia katalizatorów mogą być albo odwracalne, tj. zanikające po usunięciu przyczyny paraliżującej własności katalitycznej, albo nieodwracalne; w poszczególnych wypadkach mogą one mieć charakter kumulacyjny, gdy bardzo małe ilości jednorodnych lub niejednorodnych trucizn powodują powolną lecz postępującą stale dezaktywację katalizatora. I w tych przypadkach przejawiają się cechy selektywności różnych substancji: np. połączenia siarkowe, zatruwające nieodwracalnie i szybko większość katalizatorów, są nieszkodliwe dla siarczków Mo, W, Ni, Co,

katalizujących procesy uwodornienia albo dla ZnS stosowanego w reakcjach odwodornienia.

Również dość znaczny wpływ wywiera poziom temperatury: V_2O_5 bardzo wrażliwy w niższych temperaturach na zatrucie arsenikiem, w temperaturze ok. $500^\circ C$ staje się nieco bardziej odporny na tę truciznę. Natomiast zanieczyszczenie mieszaniny $CO + H_2$ do syntezy metanolu związkami tlenowymi, jak H_2O , CO_2 i in., posiadającymi wyższą zdolność adsorbowania się na powierzchni katalizatora niż wodór, powodują zmniejszenie wydajności pieców kontaktowych; jest to zjawisko zatrucia odwracalnego, gdyż np. podwyższenie temperatury kontaktu nieco powyżej granicy desorpcji związków tlenowych przywraca szybko pełną aktywność katalizatora.

Aby uniknąć ujemnych konsekwencji zatruwania czasem bardzo drogocennych katalizatorów i zachować wysoki stopień ich sprawności, stosuje się metodę najpewniejszą, choć dość kosztowną; jest nią dokładne oczyszczanie surowców i materiałów wyjściowych; oczywiście w tym wypadku i produkty są zwykle o wysokiej jakości i często nie wymagają dalszej rafinacji.

W pewnych wypadkach praktycznie zadowalające rezultaty osiągnięto przez zastosowanie systemu wielostopniowego katalizowania pożądanych reakcji. Dwustopniową metodę zastosowano np. przy fabrykacji oleum: w stopniu pierwszym operuje się małymi ilościami katalizatora wanadowego, które wykonują funkcję wstępną — 70% SO_2 utlenia się do SO_3 przy równoczesnym zatrzymaniu większości zanieczyszczeń. Oczywiście ta nieduża ilość katalizatora zużywa się stosunkowo szybko i musi być wymieniana. W stopniu drugim, w temperaturze znacznie niższej, właściwy kontakt doprowadza reakcję do końca. Między innymi również redukcję nitrobenzenu gazem wodnym można korzystnie przeprowadzić metodą katalizy dwustopniowej, stosując dwa odmienne katalizatory oraz ewentualnie absorbery wypełnione węglem aktywnym o ile istnieje niebezpieczeństwo zatruwania katalizatora w stopniu drugim przez karbonyłek żelaza.

W celu zwiększenia (często bardzo znacznego) powierzchni substancji katalitycznych, osadzonych stale w reaktorach oraz przedłużenia żywotności, wzmocnienia aktywności i odporności mechanicznej kontaktów stosuje się często tzw. nośniki, czyli substancje wielkopowierzchniowe, dość odporne chemicznie, termicznie i mechanicznie, na których osadza się idealnie rozdrobniony właściwy katalizator. Rozróżnić można nośniki naturalne, do których zalicza się azbest, ziemię okrzemkową, pumeks, kaolin i boksyt albo nośniki sztuczne, obejmujące obok żelu kwasu krzemowego i wodorotlenku glinowego takie produkty, jak węgle aktywne, koksy, nieglazurowana porcelana itp. Dla przykładu można przytoczyć, że np. kwas ortofosforowy osadzony na żelu kwasu krzemowego lub na węglu aktywnym stosowany jest jako katalizator w procesach polimeryzacji propylenu,

butylenu i wyższych olefin, a katalizatory chromowe i molibdenowe osadzone na tlenku glinowym używa się powszechnie przy odwodornianiu i cyklizacji parafin.

O wiele szersze znaczenie zyskał wprowadzony do techniki katalitycznej w latach dwudziestych bieżącego wieku proces promotowania katalizatorów, związany częściowo z tymi samymi założeniami, które doprowadziły do osadzania substancji katalizujących na nośnikach. Promotory czyli aktywatory są to substancje, które samodzielnie w odniesieniu do danych reakcji nie działają katalizująco, ale powodują podniesienie stopnia sprawności katalizatora właściwego. Funkcja promotorów zbliża się więc o tyle do funkcji nośników kontaktowych, że i w tym wypadku najczęściej chodzi o rozwinięcie powierzchni aktywnej. Ponadto jednak promotory powodują addytywne wzmocnienie aktywności poszczególnych składników kontaktu mieszanego oraz zjawisko tzw. synergetycznego spotęgowania właściwości katalitycznych przez utworzenie nowych, aktywnych pól o specyficznym charakterze chemicznym¹⁹. Promotorami dla różnych katalizatorów i różnych reakcji mogą być takie metale, jak np. Fe, Zn, Cu, Ag, sole lub tlenki ziem alkalicznych, potasu, talu, glinu i in.

Równolegle rozwinęło się w technice przemysłowej ostatnich dziesięcioleci stosowanie zarówno katalizatorów negatywnych (paralizatorów), jak też tzw. inhibitorów, moderatorów, stabilizatorów itp., tj. substancji wpływających hamująco na ośrodki aktywacji katalizatorów, a więc działających odwrotnie jak promotory. Szczególne znaczenie zyskały te substancje w obrębie przemysłów posługujących się procesami polimeryzacji, mianowicie wówczas, gdy powstaje technologiczna konieczność albo zatrzymania procesu polimeryzacji na pewnym określonym stopniu rozwojowym, albo też ustabilizowania lub zabezpieczenia pewnych produktów lub materiałów wyjściowych przed samoutlenianiem, samorozkładem względnie autopolimeryzacją²⁰. Obecnie w użyciu przemysłowym znajdują się bardzo liczne substancje organiczne i nieorganiczne, spełniające te zadania.

W ten sposób stabilizuje się np. metakrylan metylowy przez dodanie minimalnych ilości hydrochinonu, a proces samoutleniania aniliny powstrzymuje podobny dodatek tiosiarczanu sodowego. I w tych wypadkach stwierdzono, że niektóre inhibitory działają selektywnie: merkaptany hamują polimeryzację butadienu, a inne moderatory osłabiają lub przerywają polimeryzację np. takich kopolimerów, jak styren i butadien.

Okres pełnej sprawności katalizatorów jest bardzo różny. Prędzej lub wolniej ulegają one wyczerpaniu i muszą być albo wymienione albo zregenerowane. W pewnych procesach odwracalne osłabienie sprawności katalitycznej jest tak szybkie, że wymagają one ciągłej regeneracji. W innych — zmiany składu lub struktury katalizatora są po pewnym czasie tak głębokie, że katalizator nie może już być regenerowany prostymi

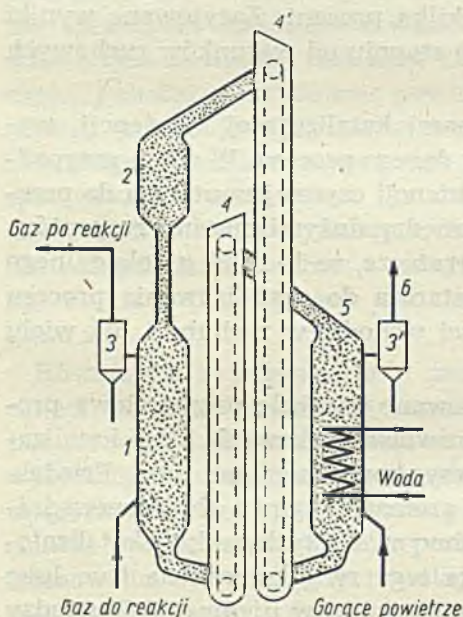
środkami. Równocześnie znane są przykłady, wcale nie sporadyczne, bardzo długiej żywotności katalizatorów przemysłowych. Kontakty molibdenowo-wanadowe, stosowane w procesach uwodornienia, zachowują swoją aktywność w ciągu ok. 1 roku; okres pełnej aktywności kontaktu Al_2O_3 , stosowanego przy alkilowaniu aniliny eterem metylowym w fazie gazowej, wynosi średnio 5—6 lat. Tlenek wanadu osadzony na nośniku (ziemi krzemkowej), a katalizujący utlenianie naftalenu powietrzem do bezwodnika ftałowego, daje początkowo przy pełnej aktywności do 89% teoretycznej wydajności; po stałym użyciu tego kontaktu w okresie 10-letnim wydajność ta obniżyła się zaledwie o kilka procent. Zacytowane wyniki są jednak względne i zależą w wysokim stopniu od warunków ruchowych pracy katalizatora.

Niemalym wahaniom ulega ilość (masa) katalizującej substancji, wymagana z punktu widzenia skuteczności danego procesu. W wielu przypadkach stosunkowo bardzo mała ilość substancji czynnej wystarcza do przeprowadzenia katalitycznych reakcji pomiędzy dużymi masami reagentów. Przytacza się często przykładowo w literaturze, że $1 \cdot 10^{-10}$ g koloidalnego osmu na 1 ml perhydrolu (H_2O_2) wystarcza do skatalizowania procesu rozkładowego²¹. Podobny rząd wielkości wchodzi w rachubę i dla wielu innych reakcji katalitycznych.

Sporadycznie są jednak znane i stosowane na skalę przemysłową procesy, w których konieczne jest użycie równoważnikowych ilości katalizatora. Przykładem mogą tu być procesy kondensacyjne typu Friedela i Craftsa (np. między węglowodorami aromatycznymi i chlorobezwodnikami kwasowymi), posługujące się typowym dla tych reakcji katalizatorem — trójchlorkiem glinu. Cząsteczka tego związku posiada tzw. lukę oktetową, jest więc akceptorem elektronów i jonów ujemnych. Pomędzy spolaryzowanymi reaktywami i katalizatorem tworzą się więc kompleksy pośrednie, wiążące AlCl_3 w ilościach stechiometrycznych, kompleksy — które ulegają ponownemu rozkładowi dopiero w środowisku wodnym.

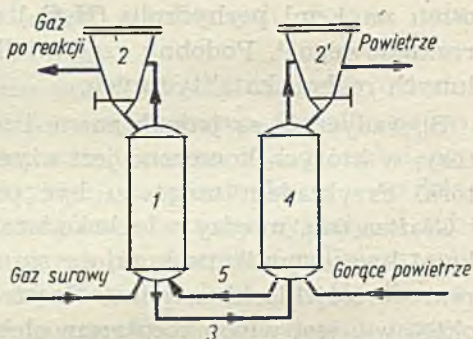
Sprawa ilości i szybkości zużycia katalizatora zaczyna być zagadnieniem przemysłowo bardzo ważnym dopiero wówczas, gdy sama mechanika katalizy wymaga ciągłego utrzymywania lub przywracania sprawności katalizatora do określonej normy, wahającej się w bardzo wąskich granicach albo gdy katalizatorem są substancje szczególnie drogocenne i trudne do uzyskania. W tych wypadkach konieczną regenerację przeprowadzano przez długi okres czasu okresowo. Taki system wymagał zwykle dysponowania odpowiednim zespołem reaktorów zapasowych, wyposażonych w świeże lub regenerowane kontakty. Obecnie w dość szerokim zakresie, operując reakcjami w fazie gazowej, w katalizach heterogenicznych, zrealizowano nowoczesną tendencję ciągłości pracy za pomocą systemu nieprzerywanej regeneracji stałych katalizatorów w ruchu. W zasadzie odróżnia się dwa specyficzne wypadki:

A. Reaktory z ciągłą regeneracją katalizatora granulowanego (rys. II-1). Reaktor 1 z nadbudowanym zasobnikiem 2 wypełniony jest granulowanym katalizatorem, przesuwającym się pod wpływem siły ciężkości z góry na dół. W przeciwnym kierunku płyną przez reaktor reagujące właśnie gazy lub pary, i kierowane są poprzez odpylacz cyklonowy lub elektrostatyczny 3 do dalszej przeróbki. Równocześnie podnośnik czerpakowy 4 przenosi katalizator do górnej części regeneratora 5 wyposażonego w doprowadzenie gorącego powietrza desorbującego lub spalającego osadzone na powierzchni granulek zanieczyszczenia oraz w urządzenie chłodzące. Gorące gazy poprzez odpylacz 3 uchodzą przewodem 6 albo do komina, albo do urządzeń utylizacyjnych. Zregenerowany katalizator przenoszony jest za pomocą przenośnika czerpakowego 4' do zasobnika 2.



Rys. II-1. Schemat reaktora katalizacyjnego kontaktowego z ciągłą regeneracją katalizatora granulowanego

przewodem 6 albo do komina, albo do urządzeń utylizacyjnych. Zregenerowany katalizator przenoszony jest za pomocą przenośnika czerpakowego 4' do zasobnika 2.



Rys. II-2. Schemat reaktora katalizacyjnego z ciągłą regeneracją katalizatora pyłowego

B. Reaktory z ciągłą regeneracją katalizatora pyłowego (fluidyzowanego). Surowce gazowe lub parowe, poddawane katalizie wprowadza się do reaktora 1 (rys. II-2). Dolna jego część stanowi zasobnik ruchomy rozdrobionego katalizatora. Strumień gazów unosi w górę ten pył, zatrzymując go chwilowo w zawieszynie w stanie sfluidyzowanym. Główna część pyłu opada stopniowo na dno, a małą ilość unoszą gazy ze sobą. Tę część osadza się w odpylaczu 2 przed skierowaniem produktów przewodami do dalszego przerobu; powraca ona ewentualnie do obiegu. Główną natomiast część wykorzystanego katalizatora przenośnik 3 przesuwa do regeneratora 4. Przez regenerator przepływa gorące powietrze, które po odpyleniu w cyklonie 2' uchodzi na zewnątrz. Zregenerowany zaś katalizator powraca przewodem 5 do reaktora.

Wreszcie w przypadku metali szlachetnych stosowanych dość często w technice katalizacyjnej — największy nacisk kładzie się z reguły na

sprawę bardzo dokładnego wstępnego oczyszczania surowców i przetwarzanych katalitycznie półproduktów. Zapewnia to długotrwałą aktywność i wytrzymałość kontaktów. Sporadycznie warunki pracy takich katalizatorów są istotnie bardzo trudne. Na przykład w utleniaczach NH_3 operuje się bardzo subtelnymi siatkami platynowymi w trudnych warunkach fizycznych (wysoka temperatura i szybki ruch mas reagujących) i chemicznych (agresywne gazy i groźba odpadków z przykrywy aluminiowej). Przyjmuje się, że na 1 t utlenionego NH_3 traci się ok. 0,1—0,2 g Pt unoszonej z produktami reakcji. Podjęto próby odzyskiwania części tych strat na filtrach ceramicznych, wypełnianych połączanymi pierścieniami Raschiga. Jak się okazało 70% unoszonej platyny można było zatrzymać na złotej powłoce pierścieni. Metoda ta nie znalazła jednak szerszego zastosowania w praktyce przemysłowej.

Zamykając ten rozdział współczesnej tematyki technologicznej można i tu z całą stanowczością przyjąć, że rozwój wykorzystania katalizy w przemyśle, w biologii, w medycynie i w pracowniach naukowych — jakkolwiek dziś bardzo znaczny — na pewno jest wciąż jeszcze daleki od osiągnięcia swego szczytowego punktu ewolucyjnego.

Rozdział III

PROCESY FOTOCHEMICZNE I FOTOKATALITYCZNE

Zjawiska fotochemiczne były znane technice i praktyce przemysłowej od dawna; od połowy ubiegłego wieku zostały one wykorzystane szeroko w dziedzinie fotografii. Później stwierdzono zjawiska fotokatalizowania niektórych reakcji chemicznych. Przykładem może być wybuchowe łączenie się gazowego chloru z wodorem na HCl pod wpływem promieniowania świetlnego. Nowoczesna chemia przemysłowa wykorzystwała te zjawiska bardzo wszechstronnie, czyniąc z nich jeden z ważnych środków techniczno-operacyjnych. Metody posługiwania się promieniami świetlnymi w chemii stosowanej można sklasyfikować w uproszczeniu następująco:

I. Metody fotochemiczne:

1. Fotokataliza czyli przyspieszanie reakcji chemicznych
 - a) pod wpływem promieniowania naturalnego (słonecznego),
 - b) pod wpływem promieniowania wywoływanego sztucznie.
2. Fotoliza, tj. rozkład substancji organicznych pod wpływem promieni świetlnych.
3. Fotoaktywacja, wzmacnianie lub koncentrowanie określonych składników w mieszaninie ciał organicznych (i ewentualnie nieorganicznych) przez oddziaływanie promieni świetlnych.

II. Metody fotosterylizacyjne w zastosowaniu przemysłowym. Oczywiście, iż w nowoczesnych pracowniach badawczo-naukowych typu chemicznego i niechemicznego, stosowanie wszelkiego rodzaju pro-

mieni — rentgenowskich, katodowych, podczerwonych, nadfioletowych, a także promieni X, gamma oraz metod fotoelektrycznych itp. — zostało szeroko rozpowszechnione, dając niejednokrotnie dobre wyniki tam, gdzie zawodzą wszelkie inne metody badań analitycznych (np. w badaniach nad strukturą węgla). W chemii stosowanej jednak główne i bezpośrednie znaczenie posiadają wymienione uprzednio metody, a w szczególności metody fotokatalityczne. Na tej zasadzie bowiem opiera się dziś szereg procesów prowadzących bądź to do wytwarzania podstawowych półproduktów dla różnych syntez organicznych, realizowanych przemysłowo, bądź też do fabrykacji niektórych wyrobów gotowych o dużym znaczeniu rynkowym.

Do fotochemicznego przyspieszania wielu reakcji wystarczałoby w zasadzie katalityczne oddziaływanie promieniowania słonecznego; w poszczególnych wypadkach okazałoby się nawet, że wzrost energii aktywacji jest tu tak znaczny, iż niezbędne jest zastosowanie zabiegów dla przytępienia gwałtowności przebiegu reakcji. Ponieważ jednak współczesny przemysł chemiczny coraz powszechniej przechodzi na metody ciągłe, a współdziałanie aktywacji fotokatalitycznej w procesie musi być ściśle umiejscowione i zharmonizowane w czasie z innymi parametrami ruchowymi, przeto stawało się coraz bardziej pożądane, a nawet konieczne odwołanie się do techniki wytwarzania promieniowania sztucznego. Istotnie, szczególnie promienie nadfioletowe znalazły bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym.

Wartość praktyczna tych metod dla nowoczesnej chemii stosowanej uwypuklił się wyraźnie, po przytoczeniu kilku typowych przykładów zastosowania reakcji fotochemicznych. Tak więc działając chlorem na toluen uzyskuje się dzięki reakcji fotokatalitycznej chlorek benzylu $C_6H_5CH_2Cl$; należy zaznaczyć, że bardzo wiele reakcji chlorowania i bromowania związków organicznych należy do tej samej grupy procesów fotokatalitycznych.

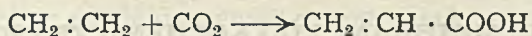
W czasie drugiej wojny światowej rozwinięto na dość dużą skalę przemysłową produkcję tzw. gameksanu (sześciochlorocykloheksanu), bardzo skutecznego środka owadobójczego. Reakcją wyjściową tego procesu jest przyłączenie chloru do benzenu metodą fotochemiczną; przeprowadza się ją w temperaturze ok. $20^{\circ}C$ w reaktorze ołowianym zaopatrzonym w urządzenie do naświetlania. Cechą znamioną tej reakcji jest to, że w reaktorze nie mogą się znajdować nawet ślady żelaza, które działa silnie katalitycznie w kierunku podstawienia chloru zamiast przyłączenia.

To prawo zwane w nomenklaturze technologicznej zdolnością selektywnego sterowania procesem, przejawia się jeszcze wyraźniej w innym typowym procesie, a mianowicie w procesie sulfochlorowania i sulfooksydacji węglowodorów parafinowych zawierających ok. 15 atomów w cząsteczce, a uzyskiwanych przeważnie metodami syntezy. Początkowo jako czynnik chlorujący prawie wyłącznie stosowano chlorek siarczyny względnie mieszaninę gazowego SO_2 i Cl_2 ; nowym osiągnięciem jest sulfonowanie zwią-

ków alifatycznych tą mieszaniną przy współdziałaniu katalitycznym promieni ultrafioletowych. W takiej reakcji węglowodory alicykliczne, jak cykloheksan, dają głównie 1,4-dwusulfochlorok: $C_6H_{10}(SO_2Cl_2)$. Natomiast bez włączenia czynnika fotochemicznego, a przy współdziałaniu katalizatora organicznego (nadtlenku benzoylu) ten sam odczynnik: $SO_2 + Cl_2$ działa tylko chlorująco. Kwasy alkilosulfonowe zaś można uzyskać nie tylko przez hydrolizę chlorobezwodników, ale również w procesie dwustopniowej sulfooksydacji, działając mieszaniną SO_2 i ozonu na węglowodory przy pomocy fotokatalizy.

W skali fabrycznej na podstawie tych założeń technologicznych wytwarza się obecnie mieszaniny chlorków kwasów alkilosulfonowych typu $R \cdot SO_2Cl$ w dużych ilościach; zmydlając je gorącym, 30-proc. ługiem sodowym otrzymuje się bardzo dobre i rozpowszechnione surogaty mydła (mersole, mersolaty).

Dalszą dziedziną, w której z powodzeniem zastosowano katalityczne oddziaływanie promieni ultrafioletowych, jest przyłączanie węglowodorów nienasyconych do trójchlorosilanu $SiHCl_3$ w celu uzyskania związków krzemooorganicznych (silikonów). Szczególnie jednak ważną rolę odgrywają obecnie reakcje fotochemiczne w dwóch wielkich dziedzinach przemysłowych: w produkcji mas plastycznych (w procesach typu polimeryzacyjnego) oraz w technice wytwarzania leków. Na przykład styren polimeryzuje już w temperaturze pokojowej pod wpływem światła słonecznego i tlenu powietrza; procesy polimeryzacji addycyjnej inicjuje się przy pomocy promieni świetlnych. Produkcję ważnego materiału wyjściowego z omawianej dziedziny, kwasu akrylowego, można oprzeć na zdolności wiązania dwutlenku węgla przez etylen wg reakcji



w obecności tlenków azotu albo SO_2 i przy naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi (albo przy zastosowaniu cichych wyładowań elektrycznych i podwyższonego ciśnienia). Można tu wspomnieć, że Ostromyślenski przeprowadził fotopolimeryzację chlorku winylu stosując naświetlanie lampą rtęciową w ciągu 12 godz w temperaturze ok. $20^\circ C$.

W zakresie produkcji środków leczniczych niemałą rolę odgrywają obecnie procesy fotoaktywacyjne. Przykładowo można wskazać, że naświetlając ergosterol (ergosterynę) promieniami ultrafioletowymi za pomocą lampy kwarcowej otrzymuje się witaminę D_2 , tzw. kalciferol (aktywacja prowitaminowa). W niektórych krajach stosuje się naświetlanie mleka promieniami ultrafioletowymi, wzbogacając je w witaminę D.

Aktywność promieni świetlnych jest jeszcze większa: mogą one powodować rozkład związków nieorganicznych lub organicznych, o zmniejszonej stabilności. Zjawisko takie można by nazwać fotolizą, a typowym przykładem — obok rozkładu soli srebra, stosowanych w fotografii — mogą tu być niektóre związki dwuazoniowe ulegające rozkładowi pod działaniem promieniowania świetlnego.

Należy jeszcze zwrócić uwagę, że znana od szeregu lat fotosterylizacja promieniami ultrafioletowymi została zaadaptowana obecnie jako metoda pomocnicza w produkcji przemysłowej. Operuje się nią przy wyrobie takich ważnych antybiotyków, jak penicylina i streptomycyna, które muszą być dostarczane w stanie całkowicie wolnym od zarodków bakterii. Normalne zabiegi sterylizacyjne nie wchodzi w tych wypadkach w rachubę bądź to jako niezupełnie pewne, bądź też jako połączone z niebezpieczeństwem osłabienia aktywności leku. Toteż w ostatniej fazie oczyszczania przez krystalizację przeprowadza się dokładną sterylizację, a wszystkie następne zabiegi wykonuje się w przestrzeniach idealnie sterylnych, zamkniętych i izolowanych od zewnątrz przegrodami z promieni ultrafioletowych. W takiej przestrzeni znajdują się kabiny do napełniania ampulek; specjalne urządzenia doprowadzają tu stale czyste, pozbawione bakterii powietrze, zachowując nieznaczne nadciśnienie w celu utrzymania stałego, jednokierunkowego odpływu gazu.

Znaczenie katalizy i fotokatalizy nie ogranicza się wyłącznie do skutków bezpośrednich. Łącznie z szeregiem innych środków operacyjnych o charakterze fizykochemicznym, włączonych integralnie do procesów przemysłowych nowoczesnej chemii, zaważyły one pośrednio w najwyższym stopniu na rozwoju i postępie racjonalizatorskim całej produkcji chemicznej, przede wszystkim przez umożliwienie systematycznego zastępowania starych, uciążliwych metod okresowych nowymi i sprawnymi metodami ciągłymi.

Rozdział IV

OPEROWANIE METODAMI FIZYKOCHEMICZNYMI W CHEMII STOSOWANEJ

Wspomniano już o krystalizowaniu się nowych tendencji w przemyśle chemicznym. Obecnie powszechnym postulatem jest: uproszczenie, przyspieszenie i zwiększenie produkcji, podniesienie współczynników wydajności ilościowej, ustabilizowanie jakości wytworów na możliwie najwyższym poziomie, nieustanne obniżanie kosztu własnego produkcji, a wreszcie ograniczenie albo nawet całkowite usunięcie uciążliwej pracy fizycznej. Trzeba stwierdzić, że jeżeli chemia przemysłowa może dziś podsumować niemałe osiągnięcia w stosunku do tych wszystkich wymagań, to stało się to możliwe dzięki wykorzystaniu szeregu zdobyczy naukowych głównie z zakresu chemii fizycznej oraz powiązanej z nią tzw. inżynierii chemicznej. Włączenie tych dyscyplin wiedzy do stałego współdziałania z chemią stosowaną okazało się niezwykle płodne w następstwa i skuteczne.

Metody fizykochemiczne zastosowane do oczyszczania surowców i półproduktów, do rozdzielania mieszanin wieloskładnikowych, do odwadniania, do wydzielania głównych produktów w biegu reakcji, do adsorbowa-

nia i desorbowania składników lotnych, do wykorzystania ciepła reakcji, do operowania materiałami silnie rozdrobnionymi itd. itd. stały się tym zespołem środków operacyjnych w przemyśle chemicznym, który przyczynił się w najszerszej mierze przede wszystkim do zastąpienia wielu okresowych — a więc przerywanych i nieekonomicznych — metod przetwórczych metodami ciągłymi, a w związku z tym do skrócenia czasu przerobu i podniesienia ogólnej wydajności.

Również wiele innych zadań technologicznych znalazło pomyślne rozwiązanie, gdy tylko odwołano się do pomocy metod fizykochemicznych. Przykładowo można wskazać jak duże osiągnięcia praktyczne zarejestrowano w zakresie rozdzielania cieczy wieloskładnikowych za pomocą destylacji. Początkowo w aparaturze dość prymitywnej, składającej się zwykle z kotłów ogrzewanych bezpośrednio, chłodnic i odbieralników, rozdzielano — zresztą niezbyt dokładnie — składniki ciekłe o dużej różnicy temperatur wrzenia. Później dołączono urządzenia deflegmacyjne, zastosowano destylację z parą wodną oraz operowano wyższymi i niskimi ciśnieniami.

Tak wykształciła się stopniowo dość sprawnie pracująca destylacja frakcyjna, której istota polega na tym, że destylujące pary prowadzi się z kotła do kolumny rektyfikacyjnej, gdzie para styka się w przeciwnym kierunku z cieczą; następuje więc systematyczna wymiana nie tylko ciepła ale również i masy lotnych składników pomiędzy obu fazami.

Olbrzymim postępem było wprowadzenie (początkowo do przemysłu rafineryjno-naftowego) tzw. destylacji rzutowej, w której kotły zastąpiono piecami rurowymi, co umożliwiło prowadzenie pracy systemem ciągłym. Ciecze wieloskładnikowe — ropy naftowe, smoły węglowe, oleje z łupów bitumicznych, cięższe produkty syntez organicznych itp. — przeprowadza się w tym wypadku przez wymienniki ciepła, a następnie przez spiralne grzejniki rurowe, w których ogrzewa się ciecz zwykle do najwyższego ruchowego poziomu temperatury (np. 300—400°C); aby nie dopuścić do możliwego w tych warunkach pirogenetycznego rozkładu względnie do przedwczesnego skrakowania mieszaniny, stosuje się odpowiednio wysokie ciśnienia i znaczną prędkość przetłaczania cieczy przez grzejnik. Po rozprężeniu w kolumnach destylacyjnych z deflegmatorami następuje gwałtowne odparowanie wszystkich lżejszych składników mieszaniny, po czym przez stopniowe obniżanie temperatury kondensuje się odpowiednie frakcje.

Podobne metody znalazły obecnie szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, zapewniając w porównaniu z destylacją okresową szereg poważnych korzyści: zdolność przetwórcza urządzenia, przy zredukowaniu kosztu obsługi i usunięciu uciążliwej pracy fizycznej, wzrasta bardzo poważnie; uzyskuje się wyższą wydajność pożądaných frakcji olejowych, nastawianych łatwo na określone wymagania jakościowe; dzięki dokładnej wymianie ciepła oszczędności energii są tu również dość duże. W przy-



padku np. przerobu wysokotemperaturowej smoły węglowej na każde 100 kg surowca przedestylowanego metodą ciągłą zużyto w przybliżeniu od 20 do 27 tys. kcal zamiast 45 do 55 tys. kcal przy stosowaniu metody periodycznej.

Jest zrozumiałe, że wobec tych korzyści system ten był adaptowany do różnych warunków ruchowych i różnych zadań technologicznych. W związku z tym dużemu zróżnicowaniu uległa z upływem czasu zarówno sama aparatura służąca do destylacji ciągłej, jak i niektóre cele czy założenia naukowe tej metody. Ograniczając cytowanie przykładów ilustrujących tę ewolucję tylko do najbardziej interesujących pod względem technologicznym, należy tu poświęcić parę słów tzw. destylacji cząstkowej²², wprowadzonej do techniki po raz pierwszy pod koniec lat dwudziestych, a stosowanej przy przerobie wysokocząsteczkowych i szczególnie nieodpornych na wysoką temperaturę substancji organicznych, jak np. witaminy, hormony itp. Według tego systemu operuje się z reguły bardzo wysoką próżnią, rzędu małego ułamka milimetra słupa Hg, oraz stosunkowo niskimi temperaturami działającymi na destylowaną substancję w ciągu bardzo krótkiego czasu; przy pomocy siły odśrodkowej rozprządza się małe ilości cieczy na bardzo dużej powierzchni ogrzewanego (np. elektrycznie) stożkowego wirnika, tak że praktycznie cały proces ogrzewania i parowania zachodzi błyskawicznie w cienkiej warstewce cieczy, a destylujące pary wyprowadza się niezwłocznie z układu ogrzewanego do kondensatorów i chłodziń. Metoda ta pozwala na wyodrębnienie bez rozkładu nawet substancji bardzo nieodpornych na wysoką temperaturę, o dużym ciężarze cząsteczkowym.

W praktyce przemysłowej istnieją jednak dość częste wypadki, w których nawet najsubtelniejsza metoda destylacji zawodzi jako metoda rozdzielania mieszanin wieloskładnikowych. Jeżeli bowiem w układzie znajdują się cząsteczki działające wzajemnie na siebie (wskutek powstawania polaryzacji elektrycznej i działania momentów dipolowych albo wskutek swego charakteru chemicznego), to prężności par takich związków w określonych temperaturach mogą kształtować się w ten sposób, iż w rezultacie destylować będzie mieszanina o niezmiennym składzie ilościowym. Wówczas ani usuwanie zanieczyszczeń, ani wydzielenie pożądanego, czystego produktu normalną metodą rektyfikacyjną praktycznie nie może być przeprowadzone. Takie mieszaniny destylujące w stałej temperaturze i zachowujące stały stosunek składników, pomimo iż każdy z nich oddzielnie posiada inną temperaturę wrzenia, nazywają się mieszaninami azeotropowymi²³.

Typowym przykładem może być rektyfikacja mieszaniny alkoholu etylowego z wodą. Rozdzielenie tych składników jest ważne dlatego, że alkohol bezwodny jest materiałem wyjściowym zarówno dla wielu procesów chemicznych, jak i dla przygotowania mieszanin paliwowych węglowodoro-alkoholowych. Otóż przy zachowaniu normalnego ciśnienia zwykłą metodą rektyfikacyjną — nawet w najsprawniej i najsSelektywniej działa-

jących kolumnach — nie można uzyskać alkoholu bezwodnego, gdyż z wodą tworzy on mieszaninę azeotropową, destylującą w temp. $78,15^{\circ}\text{C}$, a zawierającą w najkorzystniejszym wypadku 95,6% alkoholu. W zasadzie do pożądanego celu można dojść przez wielokrotną destylację pod różnymi ciśnieniami, ale system taki byłby bardzo uciążliwy i nieekonomiczny.

Trudności te zostały pokonane — i to w odniesieniu do licznych podobnych procesów — dopiero wówczas, gdy odwołano się i tu do współdziałania metod fizykochemicznych. Ciekawą stroną nowego rozwiązania było to, że zjawisko w zasadzie bardzo negatywne i obciążające technikę przetworu azeotropowych mieszanin wieloskładnikowych przekształcone zostało na zjawisko technologicznie pozytywne, upraszczające proces selektywnego rozdzielania składników. Rozwiązanie to polegało na wprowadzaniu do układu dodatkowego czynnika azeotropującego, ułatwiającego rozdzielenie. Takimi dodatkowymi składnikami służącymi do rozdzielania azeotropu alkoholowo-wodnego są np. benzen, heksan lub czterochlorek węgla²⁴.

Zastosowanie metody destylacji azeotropowej umożliwiło chemii przemysłowej nie tylko znacznie dokładniejsze i łatwiejsze rozdzielanie ciekłych mieszanin wieloskładnikowych (jak np. produktów naftowych, smołowych, niektórych organicznych produktów syntez ciśnieniowych, izomerycznych kwasów nikotynowych itd.), ale również — dzięki usuwaniu z reagujących układów tworzącej się wody, albo dzięki odprowadzaniu z mieszanin związków wyżej wrzących i trudniej lotnych — ułatwiło zamianę licznych procesów okresowych na procesy ciągłe; pośrednio zaś przyczyniło się do znacznego zwiększenia wydajności (względnie uzysku) i stopnia czystości niektórych z poszukiwanych związków organicznych²⁵.

Trzeba stwierdzić, że nauka o azeotropii i poliazeotropii jest nauką stosunkowo nową, rozwijającą się intensywniej dopiero w ostatnim dziesięcioleciu, przy wybitnej współpracy polskich uczonych; niemniej jednak w swoich wielkich aspektach technologicznych weszła ona już szeroko do praktyki przemysłowej, osiągając szybko bardzo poważne i konkretne wyniki oraz otwierając jeszcze większe perspektywy rozwoju na przyszłość.

Obok destylacji azeotropowej nowoczesna chemia przemysłowa wykryła i wiele innych zdobyczy naukowych lub technicznych, czysto chemicznych lub fizykochemicznych, ułatwiających rozdzielanie lub oczyszczanie różnych skomplikowanych mieszanin, np. metody katalitycznego uwodorniania pod wysokim ciśnieniem oraz rafinacji ciśnieniowej wodorem. Podobną metodę stosuje się czasem do usuwania z mieszaniny wieloskładnikowej takich związków nienasyconych, które nie mogą być oddzielone w kolumnach rektyfikacyjnych; poddając je jednak procesowi katalitycznego uwodornienia pod wysokim ciśnieniem uzyskuje się związki nasycone, o innych temperaturach wrzenia. Tak przetworzoną mieszaninę można często rozfrakcjonować i oczyścić w zwykłej kolumnie destylacyjnej z deflegmatorem.

Obfitość rozwiązań technologicznych opierających się na założeniach fizykochemicznych jest w rzeczywistości tak wielka i tak różnokierunkowa, że w pracy poświęconej ogólnym zagadnieniom chemii przemysłowej nie ma miejsca nawet na wyliczenie wszystkich ważniejszych osiągnięć. I w tym wypadku trzeba się zadowolić charakterystycznymi przykładami.

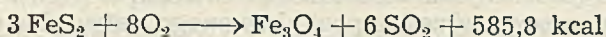
Tak więc współczesna technika posługuje się w procesach odwadniania nie tylko metodami destylacji, a w szczególności destylacją azeotropową, ale również i substancjami stałymi, a nawet gazowymi, usuwającymi wodę powstającą w czasie reakcji, a hamującą dalszy bieg reakcji zasadniczej. Do takich substancji należą przede wszystkim wielkopowierzchniowe żele krzemowe i glinowe oraz takie związki, jak półwodny gips i in.

Technologicznie szczególnie interesujące jest jednak działanie gazowego trójfluorku boru, zastosowanego ostatnio do odwadniania (patent z 1944 r.) w podstawowych (jednostkowych) procesach sulfonowania i nitrowania związków aromatycznych. W warunkach zwykłego sulfonowania, np. benzenu, za pomocą teoretycznie potrzebnej ilości stężonego kwasu siarkowego uzyskiwano — jak przytacza W. Leśniański²⁶ — zaledwie 42% wydajności, a to z powodu szybkiego spadku stężenia kwasu pod działaniem wody reakcyjnej. W tych samych zasadniczo warunkach, przy doprowadzeniu do sulfonatora BF_3 , środka silnie odwodniającego (na skutek tworzenia się hydratu: $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a dającego się łatwo regenerować, uzyskano więcej niż dwukrotnie lepsze rezultaty, bo ok. 98% wydajności teoretycznej.

Do praktycznie najważniejszych osiągnięć chemii przemysłowej w zakresie wykorzystania zarówno różnych metod operacyjnych fizykochemicznych, jak i wskazań inżynierii chemicznej należy jednak zaliczyć fakt przekształcenia całego szeregu ważnych procesów technologicznych okresowych w systemy produkcyjne ciągłe. Zasadnicze wartości wynikające z przeciwstawienia tych dwóch systemów pracy fabrycznej zostały już uprzednio zbilansowane; obecnie poddając dokładniejszej analizie parę typowych przykładów można pogłębić ocenę postępu technologicznego dokonanego w ostatnich dziesięcioleciach w tej dziedzinie.

Jedną z podstawowych czynności w fabrykach kwasu siarkowego jest wytworzenie gazowego SO_2 przez spalanie siarki elementarnej lub przez prażenie rud siarczkowych, tj. piryków lub blendy, w piecach obrotowych albo półkowych (np. systemu Lurgi). Jeżeli utlenianiu poddaje się piryk (FeS_2), to w wyniku prażenia otrzymuje się Fe_2O_3 i SO_2 , przy czym na każdy mol SO_2 wydziela się ok. 110 kcal. Z punktu widzenia technologicznego możnaby tu postawić wymagania następujące: pożądane byłoby przekształcenie procesu okresowego na ciągły, obniżenie ilości wydzielanego ciepła w przeliczeniu na mol SO_2 i wreszcie — w związku z następnym procesem redukcji rudy w wysokim piecu — doprowadzenie procesu utleniania tylko do Fe_3O_4 , a nie do Fe_2O_3 .

Wszystkie te postulaty zostały zrealizowane pomyślnie wg nowej metody (Freemana) polegającej na dokładnym rozdrobnieniu rudy i utlenieniu jej w zawiesinie gazowej, w stanie fluidyzacji, podobnie jak spala się silnie rozdrobniony węgiel w palenisku pyłowym lub też zgazowuje się go w generatorach typu Winklera lub Koppersa-Totzeka. W tym systemie utlenianie każdej cząsteczki rudy trwa zaledwie kilka sekund, ciągłość przerobu osiągnana jest bez trudu, a zasadnicza reakcja przebiega wg równania



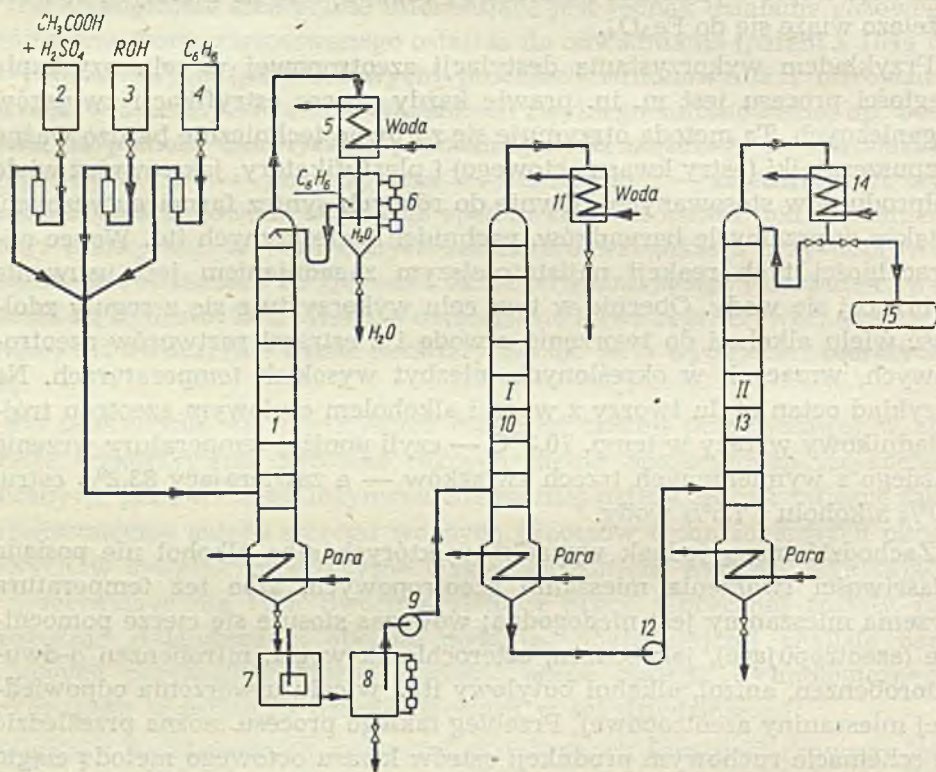
Tak więc ciepło wydzielone na mol SO_2 redukuje się do niecałych 98 kcal, a żelazo wiąże się do Fe_3O_4 .

Przykładem wykorzystania destylacji azeotropowej w celu uzyskania ciągłości procesu jest m. in. prawie każdy proces estryfikacji związków organicznych. Tą metodą otrzymuje się zarówno technicznie bardzo ważne rozpuszczalniki (estry kwasu octowego) i plastyfikatory, jak również wiele półproduktów stosowanych głównie do różnych syntez farmaceutycznych, a także w przemyśle barwników, pachnideł syntetycznych itd. Wobec odwracalności tych reakcji najistotniejszym zagadnieniem jest usuwanie tworzącej się wody. Obecnie w tym celu wykorzystuje się z reguły zdolność wielu alkoholi do tworzenia z wodą i z estrami roztworów azeotropowych, wrzących w określonych, niezbyt wysokich temperaturach. Na przykład octan etylu tworzy z wodą i alkoholem etylowym azeotrop trójskładnikowy wrzący w temp. $70,3^\circ\text{C}$ — czyli poniżej temperatury wrzenia każdego z wymienionych trzech związków — a zawierający 83,2^o/o estru, 9,0^o/o alkoholu i 7,8^o/o wody.

Zachodzić mogą jednak wypadki, w których albo alkohol nie posiada właściwości tworzenia mieszanin azeotropowych, albo też temperatura wrzenia mieszaniny jest niedogodna; wówczas stosuje się cieczy pomocnicze (azeotropujące), jak benzen, czterochlorek węgla, nitrobenzen *o*-dwuchlorobenzen, anizol, alkohol butylowy itp., w celu utworzenia odpowiedniej mieszaniny azeotropowej. Przebieg takiego procesu można prześledzić na schemacie ruchowym produkcji estrów kwasu octowego metodą ciągłą (rys. II-3).

Do kolumny estryfikacyjnej 1 poprzez automatyczne urządzenia dozujące wprowadza się mieszaninę trzech cieczy: ze zbiornika 2 wpływa kwas octowy z dodatkiem kwasu siarkowego (jako katalizatora), ze zbiornika 3 — alkohol, którego ester ma być wytworzony, i ze zbiornika 4 — ciecz pomocnicza azeotropująca (benzen). Z ogrzanej kolumny destyluje mieszanina benzenu i powstającej przy estryfikacji wody; oziębione i skondensowane w chłodnicy 5 pary spływają do rozdzielacza 6 skąd benzen (górna warstwa) zawraca się do kolumny estryfikacyjnej, a wodę odprowadza się okresowo poza układ.

Mieszanina poreakcyjna (ester + alkohol + kwas octowy) poprzez zobojętniającą resztki kwasu płuczkę sodową 7 przechodzi do rozdzielacza 8; warstwę górną, składającą się z surowego i wilgotnego estru rozcieńczonego alkoholem odbiera pompa 9 i przesyła do kolumny (I) destylacyjnej 10. Warstwę dolną w rozdzielaczu stanowi roztwór octanu sodowego, który odprowadza się oddzielnie. Z kolumny I, po ogrzaniu cieczy parą, destyluje głównie mieszanina alkoholu i wody, która skrapla się w chłodnicy 11. Kondensat ten kieruje się do stężenia; natomiast ester pompa 12 przetłacza do kolumny (II) 13, ogrzewanej parą wodną do temperatury dostosowanej do temperatury wrzenia produkowanego estru. Pary odchodzące z górnej części kolumny ulegają kondensacji w chłodnicy 14, skąd — za-



Rys. II-3. Azeotropowa destylacja estrów kwasu octowego (metoda ciągła)

leżnie od wyników analizy — kondensat może być skierowany albo do zbiornika produktu czystego 15, albo ponownie do kolumny. Z dołu tej kolumny okresowo odpuszcza się zaś pewną ilość wyżej wrzących zanieczyszczeń.

Jeszcze bardziej interesującą technologicznie jest nowa metoda ciągłego nitrowania benzenu za pomocą kwasu azotowego, zrealizowana w latach czterdziestych na podstawie prac D. F. Othmera. Wszystkie wcześniejsze metody okresowego, półciągłego lub ciągłego nitrowania operowały tzw.

mieszaniną nitrującą, zawierającą oprócz stężonego HNO_3 znaczne ilości stężonego H_2SO_4 . Istniało bowiem niebezpieczeństwo rozcieńczania kwasu azotowego wodą reakcyjną, a w rezultacie zahamowania procesu nitrowania względnie wywołania bardzo niepożądanego zjawiska ubocznego, mianowicie utleniającego działania rozcieńczonego kwasu azotowego. Przeciwdziałać temu miała obecność kwasu siarkowego.

Othmer stwierdził, że benzen i woda tworzą azeotrop wrzący w temp. 68°C i wykorzystał ten fakt do nitrowania benzenu w następującym urządzeniu: mniej więcej w połowie wysokości kolumny nitracyjnej wprowadza się stale 61-proc. kwas azotowy w postaci pary; od góry tej kolumny spływa natomiast benzen i ulega częściowo znitrowaniu. Wydzielona para wodna z resztą benzenu odchodzi jako azeotrop górą kolumny w temp. $72\text{--}78^\circ\text{C}$. Pary te ulegają niezwłocznie kondensacji, po czym wodę usuwa się, a benzen zawraca do obiegu. W pomocniczej kolumnie destylacyjnej rozdziela się następnie mieszaninę nitrobenzenu rozpuszczonego w benzenie od reszty wolnego jeszcze kwasu. Tak więc w tym wypadku destylacja azeotropowa jest źródłem dwu korzyści: ciągłości przerobu i zbędności użycia kwasu siarkowego.

Podobną zasadę azeotropowego usuwania wody zastosowano zresztą w wielu innych reakcjach przemysłowych, umożliwiając w ten sposób zapewnienie ciągłości procesów przetwórczych. W licznych wypadkach sulfonowania wydała się wodę zwykle z nadmiarem sulfonowanego węglowodoru; w produkcji niektórych garbników syntetycznych stosuje się kondensację przy azeotropowym usuwaniu tworzącej się w reakcji wody. Również stężanie rozcieńczonych roztworów kwasu octowego — otrzymywanych w dużych ilościach jako produkt uboczny różnych procesów przetwórczych — opiera się na azeotropowym oddestylowaniu wody z octanem butylu. Także wspomniana już przy innej okazji metoda produkcji bezwodnika octowego (metoda Knapsack) — materiału pomocniczego o szerokim zastosowaniu w przemyśle barwników i preparatów leczniczych, a przede wszystkim w wytwórniach jedwabiu sztucznego, filmów itd. — wymaga usuwania wody reakcyjnej. Natomiast inne, również ciągle metody produkcji bezwodnika octowego (metoda fosgenowa, metoda Wackera), które swego czasu wyparły metodę okresową, oparte są na innych zasadach uzyskania ciągłości procesu produkcyjnego, np. przez zastosowanie odpowiednich katalizatorów względnie nowych konstrukcji aparatury.

W tablicy II-6 zestawiono szereg najważniejszych procesów technologicznych, które głównie dzięki zastosowaniu założeń lub metod fizykochemicznych przekształcone zostały z okresowych na ciągle.

Nawet z tak niepełnego zestawienia można już wywnioskować, jak różnorodne bodźce technologiczne docierały stale do przemysłu chemicznego ze strony — jak stwierdził W. Świątosławski — „chemii fizycznej stosowanej“. Cechą charakterystyczną tych bodźców jest to, że wniosły one

Przykładowe zestawienie procesów technologicznych, przekształconych z procesów okresowych na ciągle

Proces	Główny czynnik zmiany metody
Wytwarzanie SO_2 metodą Freemana	Utlenianie pyłu pirytu w zawieszynie (system fluidyzacyjny)
Wieżowe oczyszczanie gazu do syntezy NH_3	Adsorpcja i reakcja utleniania
Wytwarzanie siarczanu amonowego metodą Fausera	Nowa konstrukcja mechaniczna
Synteza stężonego kwasu azotowego z NH_3	Zastosowanie tlenu, nowa konstrukcja, chłodzenie
Kaustyzacja sody amoniakalnej (kilka metod)	Nowe rozwiązanie ruchu reagentów
Produkcja bromu z żugów pokarnalitowych	Nowa konstrukcja ruchowa
Wytwarzanie fosforu w piecach elektrycznych	Nowa konstrukcja piecowa
Wytwarzanie kwasu ortofosforowego (kilka metod)	Nowa konstrukcja mechaniczna
Odgazowanie węgla w retortach i komorach pionowych (kilka metod)	Nowa konstrukcja mechaniczna
Wytwarzanie gazu wodnego (kilka metod)	Zastosowanie tlenu, nowe konstrukcje mechaniczne, sposób doprowadzania ciepła
Odwadnianie smoły węglowej	Destylacja azeotropowa, zasada przeciwwprądu
Destylacja smoły węglowej (kilka metod)	Urządzenia mechaniczne, destylacja azeotropowa
Destylacja ropy naftowej (kilka metod)	Urządzenia mechaniczne, destylacja azeotropowa
Krakowanie produktów naftowych (wiele metod)	Urządzenia mechaniczne, katalizatory, ciśnienie
Wytwarzanie karbidu w piecach elektrycznych (kilka metod)	Nowe konstrukcje mechaniczne. System odciekowy, elektroda ciągła
Wytwarzanie azotniaku (metoda Carlsons i inne)	Azotowanie w systemie fluidyzacyjnym
Wytwarzanie azotniaku granulowanego	Rozdrobnienie surowca, nowe urządzenie mechaniczne
Chlorowanie węglowodorów aromatycznych w fazie gazowej	Katalizator, ciągle usuwanie produktu reakcji
Hydroliza chlorobenzenu do fenolu	a) ciśnienie do 300 at, katalizator b) tlen i azeotropowe odparowanie wody
Sulfonowanie związków aromatycznych	Azeotropowe usuwanie wody
Nitrowanie związków aromatycznych,	Azeotropowe usuwanie wody
Amonoliza chloronitrobenzenu do nitroaniliny	Katalizator, destylacja azeotropowa
Redukcja nitrozwiązków (kilka metod)	Katalizator, ciśnienie, wodór
Estryfikacje (ogólnie)	Katalizator, azeotropowe usuwanie wody

Proces	Główny czynnik zmiany metody
Estryfikacja związków aromatycznych w fazie gazowej	Katalizator, azeotropowe usuwanie wody
Rozszczepianie tłuszczów	Konstrukcja ruchowa, katalizator
Wytwarzanie mydła	Urządzenie mechaniczne, usuwanie wody systemem ciągłym
Synteza mocznika (metodą BASF)	Ciśnienie
Wytwarzanie bezwodnego kwasu octowego (kilka metod)	Azeotropowe i nieazeotropowe usuwanie wody
Stężanie kwasu octowego	Destylacja azeotropowa
Nitrowanie gliceryny (dwie metody)	Emulgowanie mieszaniny reakcyjnej, aparatura
Rozdzielanie chlorometylu CH_3Cl i chlorku metylenu CH_2Cl_2	Ciśnienie, aparatura
Utlenianie grup metylowych w związkach alkiloaromatycznych	Ciśnienie, rozcieńczony kwas azotowy
Wytwarzanie jedwabiu sztucznego metodą	Nowe konstrukcje mechaniczne
a) wiskozową	
b) miedziowo-amoniakalną	
Synteza kofeiny metodą Traubego	Azeotropowe oddestylowanie wody

do chemii przemysłowej dokładność i precyzję metod naukowych; w rezultacie w całym przekroju produkcji chemicznej pracuje się obecnie znacznie subtelniejszymi metodami, używa się znacznie czystszych surowców i materiałów wyjściowych oraz stosuje się znacznie bardziej udoskonalone fizykochemiczne metody kontroli ruchu.

W dalszych rozważaniach wykazany będzie niejednokrotnie specyficzny wpływ, jaki na rozwój poszczególnych fragmentów nowoczesnej chemii przemysłowej — czasem pośrednio — wywierają metody pracy i osiągnięcia chemii fizycznej stosowanej.

Rozdział V

PRĄD ELEKTRYCZNY JAKO ŚRODEK OPERACYJNY W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM

Podobnie jak w wielu innych dziedzinach nowoczesnego życia: w ruchu fabrycznym, w komunikacji lądowej, w przeładunku morskim, w technice oświetleniowej, w medycynie, w badaniach naukowych itp., tak samo w chemii przemysłowej zastosowanie prądu elektrycznego stało się jedną z najważniejszych i najsukuteczniejszych zdobyczy technicznych o wprost nieocenionych konsekwencjach.

Analizując szereg procesów przemysłowych bądź to z punktu widzenia ilościowego, bądź też w ich aspektach jakościowych, bądź wreszcie na podstawie sprawdzianów ekonomicznych dochodzi się do nieodpartego wniosku, że — obok katalizatorów — tylko jeszcze zastosowanie prądu elektrycznego wywarło tak decydujący wpływ na ewolucję chemii przemysłowej. W ciągu bardzo krótkiego czasu powstała, rozrosła się potężnie, zróżnicowała i usamodzielniała nowa gałąź produkcji: elektrochemia, a każde sondowanie rozwoju w tej dziedzinie demonstrowuje rewelacyjne rezultaty.

Jeszcze na początku bieżącego wieku normalny, przemysłowy piec karbidowy był to nieduży tygiel, w którym okresowo, a więc nieekonomicznie wytwarzano po kilkaset kilogramów karbidu; obecnie buduje się całkowicie zmechanizowane jednostki piecowe, o olbrzymiej mocy nawet powyżej 40 MW, pracujące systemem ciągłym i odciekowym. Podobny rozwój rejestrują i inne działy elektrochemii. W okresie 20 lat, do 1951 r. produkcja chloru elektrolitycznego wzrosła w świecie więcej niż 10-krotnie; wytwórczość metalicznego aluminium w okresie między 1913 i 1943 r. zwiększyła się 30-krotnie, a fabrykacja metalicznego magnezu w ciągu 23 lat, tj. między 1920 i 1943 r., co prawda pod wpływem potrzeb wojennych, wzrosła aż 700-krotnie²⁷.

Prawie wszędzie tam, gdzie rozwinęły się metody elektrochemiczne, dawne, czysto chemiczne sposoby produkcji stopniowo wychodziły z użycia; tak stało się np. w odniesieniu do produkcji chloru gazowego, chlorańców itp. Równocześnie ceny produktów spadały zwykle bardzo znacznie, czasem do małego ułamka ceny z okresu przed uruchomieniem danej metody elektrochemicznej. Oczywiście, iż każdy z nowouruchomionych działów elektrochemii powodował dalsze łańcuchowe konsekwencje produkcyjne; tak np. na podstawie karbidu jako surowca wyrosły potężne fabryki cyjanoamidku wapniowego (azotniaku), a w ciągu genetycznym od acetyleny rozwinęła się wytwórczość aldehydu octowego, paraldehydu, 100-proc. kwasu octowego, octanu sodowego, bezwodnika kwasu octowego, kwasu chlorooctowego, acetonu, wielu estrów kwasu octowego, octanu winylu, kauczuku syntetycznego i wielu innych. W każdym razie ze stosunkowo skromnych zaczątków w ciągu kilku dziesięcioleci przemysł elektrochemiczny doszedł do olbrzymiego rozwoju i obecnie reprezentuje następujące podstawowe działy wytwórcze:²⁸

I. Procesy elektrolityczne, tj. takie, w których prąd elektryczny jest bezpośrednim czynnikiem powodującym przebieg reakcji chemicznych.

1. Elektroliza roztworów wodnych w niewysokich temperaturach obejmująca otrzymywanie:

a) niemetalu, jak chlor, podchloryny, chlorany, nadchlorany, wodorotlenki, tlenki i nadtlenki, wodór, tlen itp.;

b) metalu, jak elektrolityczna miedź, cynk, cyna, nikiel, chrom itp. Należą tu działy tzw. hydroelektrometalurgii oraz galwanotechniki.

2. Termoelektroliza stopów, realizowana w wysokich temperaturach. W tym przypadku zadanie prądu jest dwojakie: dostarczanie takiej ilości ciepła, by zapewnić wytworzenie i zachowanie w układzie fazy ciekłej oraz dostarczenie energii niezbędnej do przemieszczenia elektronów, a w konsekwencji do uzyskania nowych produktów chemicznych. Procesy te stosuje się do wydzielania takich metali, jak Al, Na, K, Mg, Ca, Ce, które tylko z wielkim trudem można uzyskać w specjalnych procesach hutniczych.

3. Elektroliza z roztworów niewodnych, tj. przy użyciu różnych rozpuszczalników organicznych lub nieorganicznych jak skroplony SO_2 , NH_3 . Tu można też zaliczyć np. elektrolityczną redukcję glikozy. (Istnieje ogromna liczba zgłaszanych wniosków patentowych).

II. Procesy elektrotermiczne, tj. takie, w których prąd elektryczny służy do dostarczania ciepła i do utrzymania określonego, wysokiego poziomu temperatury, niezbędnego do przeprowadzenia danych reakcji chemicznych.

1. Procesy elektrotermiczne w fazie ciekłej, półciekłej lub stałej, obejmują:

a) procesy przetwórcze z zakresu metalurgii, jak otrzymywanie w piecach elektrycznych stali, brązu, mosiądzu oraz stopów żelazokrzemu, żelazochromu, żelazofosforu, żelazomanganu, żelazowolframu, żelazotytanu, żelazomolibdenu itp.;

b) procesy przetwórcze z zakresu otrzymywania niemetalu, jak karbid, karborund, korund, węgle uszlachetnione, azotniak, szkło kwarcowe itp.

2. Procesy elektrotermiczne w fazie gazowej, jak utlenianie azotu powietrza, produkcja cyjanowodoru, produkcja acetyleny z węglowodorów oraz fosforu, krzemu itp.

III. Różne procesy elektrochemiczne lub nawet elektromechaniczne, stosowane szeroko w chemii przemysłowej. Tu można przykładowo zaliczyć: wytwarzanie ozonu i tlenków azotu, oparte na technice cichych, jarzących wyładowań elektrycznych, procesy elektroosmozy²⁹ i elektroforezy, odpylanie elektrostatyczne, usuwanie zanieczyszczeń, oporowe nagrzewanie katalizatorów itd.

Zestawiona tu systematyka procesów elektrochemicznych mogłaby być uzupełniona i innymi przykładami. Na małą skalę przemysłową metodą elektrolityczną wytwarza się obecnie z odpowiednich soli chemicznie czyste żelazo; ważny rozpuszczalnik, dwusiarczek węgla, produkuje się elektrotermicznie. Ostatnio w piecach elektrycznych wytwarza się nowy produkt — węglik boru; jest to ważne osiągnięcie, gdyż węglik ten jest nie tylko wybitnie odporny na działanie wielu czynników chemicznych, ale ponadto twardością przewyższa nawet karborund. Stopniowo metody elektrochemiczne i elektrotechniczne są coraz częściej stosowane również w technologii organicznej. Na przykład z olejów mineralnych lub tłusz-

czowych w atmosferze wodoru pod działaniem cichych wyładowań elektrycznych, w wysokiej próżni otrzymuje się doskonałe produkty smarowe („woltolizacja“).

Problematyka technologiczno-ruchowa rozwijającego się wielokierunkowo przemysłu elektrochemicznego znajdzie pełniejszy i właściwszy wyraz w innym miejscu tego opracowania. Ale już obecnie można z naciskiem podkreślić, że włączenie prądu elektrycznego jako nowego środka operacyjnego w chemii przemysłowej miało daleko idące, pozytywne i różnorodne konsekwencje. Przede wszystkim więc elektrochemia niezwykle silnie wpłynęła na rozbudowę bazy surowcowej (materiałów wyjściowych i pomocniczych) całego przemysłu chemicznego. Takie podstawowe produkty, jak chlor, soda żrąca, podchloryny, karbid, metaliczny sód i potas i wiele innych, odgrywające obecnie pierwszorzędną rolę w setkach syntez chemicznych, w wielu przejściowych procesach przetwórczych w przemyślach niechemicznych, stały się dostępne w każdych ilościach tylko dzięki osiągnięciom elektrochemii.

Istniały reakcje chemiczne, teoretycznie bardzo interesujące, których realizacja technologiczna uzależniona była od spełnienia warunków przez długi czas niedostępnych: albo osiągnięcia bardzo wysokich temperatur, albo utrzymania pożądanej temperatury na stałym poziomie, albo operowania chemicznie czystymi materiałami wyjściowymi itp. W wielu przypadkach dopiero elektrochemia zrealizowała te postulaty. W żaden inny sposób nie można utrzymać tak niezmiennych, tak dokładnie uregulowanych temperatur ruchowych, jak właśnie przy operowaniu prądem elektrycznym i metodami elektrotermicznymi.

W szeregu wypadków również najwyższy stopień chemicznej czystości i najwyższą jakość produktu zabezpieczyć można tylko stosując metodę elektrochemiczną, gdyż umożliwiała ona eliminowanie wszelkich wpływów ubocznych, wszelkich obciążeń przypadkowych i reakcji wtórnych w stopniu znacznie wyższym niż inne metody. Elektrolityczny wodór i tlen wykazują stopień czystości rzędu powyżej 99,9%³⁰, ten zaś stopień czystości np. wodoru posiada duże znaczenie dla utwardzania tłuszczów jadalnych. Do produkcji włókna sztucznego wymagane są wodorotlenki również o bardzo wysokim stopniu czystości, jaki osiąga się właśnie metodą elektrolityczną.

Elektrolityczna rafinacja miedzi i cynku daje praktycznie metale chemicznie czyste, np. miedź o zawartości 99,96% Cu. Prawie cała ilość produkowanej na świecie miedzi jest obecnie poddawana rafinacji, a ok. 50% sumarycznej produkcji cynku przypada na metodę elektrolityczną³¹.

Pod wpływem elektrochemii nastąpił wielki rozwój przemysłu stalowego, w szczególności szlachetnych stali stopowych o bardzo wysokiej wytrzymałości, stosowanych do wyrobu narzędzi, do budowy aparatury chemicznej, do wytwarzania osi i resorów samochodowych i samoloto-

wych itd. Wreszcie zupełnie przełomowy wpływ wywarła elektrochemia na rozwój nowoczesnego przemysłu nawozów azotowych i fosforowych. W sumarycznym rachunku nowoczesnej chemii przemysłowej zaadaptowanie energii elektrycznej jako szeroko stosowanego środka operacyjnego stanowi jeden z najważniejszych jej aktywów.

Rozdział VI

TECHNIKA STOSOWANIA ROZPUSZCZALNIKÓW

Liczne przyczyny złożyły się na to, że operowanie różnorodnymi rozpuszczalnikami — organicznymi i nieorganicznymi — stało się obecnie jedną z bardzo szeroko stosowanych metod pracy w chemii przemysłowej. Sporadycznie posługiwano się tą techniką od dość dawna, zarówno w praktyce fabrycznej, jak przede wszystkim w pracowniach naukowo-badawczych. Ale dopiero w pierwszych dziesięcioleciach bieżącego wieku szereg bodźców natury technologicznej i ekonomicznej spowodował wzrost znaczenia przemysłowego wielu rozpuszczalników, a w konsekwencji spotęgował produkcję tych materiałów pomocniczych do tego stopnia, iż z upływem czasu powstała nowa i odrębna gałąź produkcji.

Pierwsze ważne osiągnięcie w tej dziedzinie związane jest z pokonaniem trudności technologicznych w rumuńskim przemyśle naftowym przy pomocy rozpuszczalników. W 1904 r. Edeleanu posługując się początkowo skroplonym dwutlenkiem siarki (SO_2), a później i innymi rozpuszczalnikami, zdołał usunąć z nafty związki aromatyczne i nienasycone, powodujące zjawisko silnego kopcenia, a więc i obniżenia wartości nafty rumuńskiej. Metoda Edeleanu w kilkanaście lat później zyskała dodatkowe znaczenie jako sposób uzyskiwania pewnych ilości poszukiwanych wówczas węglowodorów aromatycznych. Nowym faktem, który uświadomił w szerszym zakresie znaczenie rozpuszczalników, były duże trudności prawie wszystkich państw zachodnich w czasie pierwszej wojny światowej w pokryciu gwałtownie wzrastającego zapotrzebowania na takie rozpuszczalniki, jak aceton, alkohole w stanie bezwodnym, eter itp., niezbędne przy wyrobieniu niektórych materiałów wybuchowych.

W miarę szerszego stosowania obrabiarek i maszyn szybkobieżnych, rozbudowy motoryzacji, lotnictwa i potężnych stacji transformatorowych, w miarę rozpowszechnienia się silników spalinowych i elektrycznych powstało nowe, palące zagadnienie dostarczenia najodpowiedniejszych dla danego urządzenia i określonych warunków smarów i olejów, przeważnie pochodzenia naftowego. Oleje smarowe uzyskiwano dotąd z pozostałości po destylacji ropy — zwykle po wydzieleniu benzyny, nafty i oleju gazowego — przez destylację próżniową z parą wodną i następną rafinację chemiczną stężonym kwasem siarkowym i ługiem sodowym. W operacjach

tych ok. 10% cennych produktów smarowych tracono w wyniku takich procesów chemicznych jak sulfonowanie, kondensacja, polimeryzacja, estryfikacja, utlenianie itp., a uzyskane w ten sposób smary zawierały wciąż jeszcze pewne ilości bardzo niepożądanych zanieczyszczeń. Zastosowanie nowych metod, polegających na ekstrakcji poszczególnych grup olejów smarowych, dało o tyle lepsze wyniki, że np. w Stanach Zjednoczonych w 1935 r. więcej niż połowę wszystkich produkowanych tam smarów pochodzenia naftowego uzyskano już przez ekstrakcję za pomocą selektywnych rozpuszczalników.

Stopniowo coraz większe zainteresowanie koncentrowało się na zagadnieniach związanych z przemysłowym zastosowaniem rozpuszczalników, a w konsekwencji wzrastała coraz bardziej zarówno ilość prac naukowo-badawczych, jak i opracowań patentowo-racjonalizatorskich. I w tej dziedzinie zaczął wytwarzać się łańcuch działających wzajemnie na siebie przyczyn i skutków. Na przykład rozdzielanie ciekłych mieszanin wieloskładnikowych przez destylację frakcyjną — jak podkreślono to już uprzednio — często zawodzi, ponieważ albo temperatury wrzenia składników znajdują się w bardzo wąskich granicach, albo też tworzą się mieszaniny azeotropowe wrzące w stałej temperaturze; wprowadzenie dodatkowego czynnika azeotropującego, szczególnie przy operowaniu materiałami nieodpornymi na działanie wysokiej temperatury, nie zawsze może być zastosowane. Użycie w tych wypadkach selektywnie działających rozpuszczalników przynosiło często dodatnie rezultaty.

Wreszcie na rozwój metod operujących rozpuszczalnikami decydująco wpłynął fakt powstania w ostatnich dziesięcioleciach niektórych nowych przemysłów oraz przestawienie się dawniej istniejących przemysłów chemicznych na metody oparte na bezpośrednim użyciu rozpuszczalników. Produkcja sztucznych włókien, lakierów celulozowych, mas plastycznych, błon filmowych, substancji pokrywających powierzchnie, a także procesy posługujące się ekstrakcją, rafinacją, żelatynowaniem itp. spotęgowały do tego stopnia zapotrzebowanie na różnorodne rozpuszczalniki, że dawne metody ich wytwarzania okazały się najczęściej nieekonomiczne albo całkowicie niewystarczające.

Obecnie w przemyśle stosuje się liczne rozpuszczalniki, niejednokrotnie w ilościach bardzo znacznych; ich jakość i charakter chemiczny dostosowuje się do wyznaczonego zadania technologicznego, biorąc pod uwagę zarówno ogólne wskazania naukowe, jak i obficie zgromadzone już doświadczenia praktyczne. Zestawienie w tabl. II-7 ma na celu zorientowanie, jak bardzo różnorodnymi rozpuszczalnikami operuje się obecnie w przemyśle — nie wyczerpując oczywiście pełnej listy rozpuszczalników.

Definicji rozpuszczalników z punktu widzenia ściśle chemicznego ustalić nie można, są to bowiem związki i mieszaniny bardzo różnorodne;

Główne, stosowane w przemyśle, grupy rozpuszczalników

Grupa chemiczna	Nazwa rozpuszczalnika
I. Rozpuszczalniki nieorganiczne	Woda, ciekły SO ₂ , niektóre skroplone gazy
II. Rozpuszczalniki organiczne	
1. Węglowodory	
a. alifatyczne	Eter naftowy, gazona, benzyna, propan (ciekły)
b. aromatyczne	Benzen i homologi, oleje smołowe
c. hydroaromatyczne	Tetralina, dekalina, cykloheksan
d. terpenowe	Terpentyna
2. Alkohole	Metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, butanol, alkohol amyłowy, gliceryna, glikole, cykloheksanol
3. Aldehydy	Furfurol, aldehyd krotonowy
4. Ketony	Aceton
5. Etery	Eter etylowy, eter dwuchloroetyłowy
6. Estry	Octany: etylu, butylu, amyłu; estry kwasu ftalowego, chlorex (ftalan chloroetylu)
7. Chloropochodne	Trójchloroetylen (tri), chloroform, czterochlorek węgla
8. Nitropochodne	Nitroparafiny (nitrometan, nitroetan, nitropropan) i nitrobenzen
9. Związki hydroksylowe	Fenol, krezole
10. Aminy aromatyczne	Anilina, chinolina
11. Związki heterocykliczne	Pirydyna
12. Różne	Dwusiarczek węgla Dwuoksan Fluorowęglowodory aromatyczne Wszelkie rozpuszczalniki kombinowane, jak fenol + tetralina, benzen + aceton, benzen + alkohol i wiele innych

z punktu widzenia funkcyjnego, fizykochemicznego wyłaniają się tu również niemałe trudności. Ogólnie można je określić następująco:

Rozpuszczalnikami nazywa się substancje ciekłe względnie skroplone, organiczne i nieorganiczne, które zdolne są:

- do przeprowadzenia ciał stałych lub półstałych do roztworu;
- do utworzenia jednorodnego roztworu albo tylko zawiesiny w stanie doskonałej dyspersji z niejednorodną mieszaniną cieczy względnie cieczy i ciał stałych, a więc do homogenizowania mieszanin heterogenicznych;
- do selektywnego rozdzielania mieszanin na podstawie różnej rozpuszczalności ich składników, a więc do ekstrahowania z mieszanin heterogenicznych określonych składników.

Za rozpuszczalniki działające selektywnie uważa się takie, które wykazują zdolność dokładnego wyodrębniania określonych składników z mieszanin ciekłych albo metodą ekstrakcji, tj. przez przeprowadzenie tych składników do roztworu, albo też metodą wytrącania w postaci stałej, oczywiście w obu wypadkach bez istotnego naruszenia chemicznej budowy wyodrębnianych składników.

Na podstawie tej wstępnej charakterystyki można przystąpić do ustalenia ogólnej systematyki różnych, stosowanych w przemyśle rozpuszczalników. Tak więc można wyodrębnić trzy zasadnicze grupy funkcyjne:

1. Rozpuszczalniki indywidualne (stosowane pojedynczo), powodujące — w określonych warunkach technologicznych — powstawanie dwóch faz ciekłych, niemieszających się ze sobą; są to typowe rozpuszczalniki roztwarzające. W zastosowaniu do określonych zadań przemysłowych do grupy tej zalicza się:

a) alkohole i estry, które z olejów mineralnych usuwają połączenia o charakterze kwasów. Ostatnio np. octan butylu stosuje się z powodzeniem do wymywania fenoli z wód odciekowych wytłewnych i pogazowych, a octan amylu — obok chloroformu — używa się przy ekstrahowaniu penicyliny³²;

b) fenole i związki pokrewne stosowane od lat dwudziestych bieżącego wieku usuwają z frakcji naftowych związki nienasycone, aromatyczne, substancje asfaltowe i żywiczne, substancje barwiące, a nawet część połączeń siarkowych. Służą do rafinacji olejów transformatorowych i ciężkich olejów cylindrowych;

c) furfuroł, który działa wysoce selektywnie przy wydzielaniu z mieszanin węglowodorów aromatycznych, nienasyconych i substancji żywicznych. Zaletą tego odczynnika jest to, że rozpuszcza się stosunkowo dobrze w gorącej wodzie, a bardzo słabo w zimnej wodzie, co ułatwia operowanie tym rozpuszczalnikiem;

d) nitrobenzen, który z dużym powodzeniem zastosowano w latach trzydziestych do oddzielania związków parafinowych od nieparafinowych; w latach czterdziestych zaczęto produkować nowe, wysokoselektywne rozpuszczalniki przez nitrowanie węglowodorów parafinowych. Takie nitroparafiny — nitrometan, nitroetan, nitropropany i in. — rozpuszczają doskonale węglowodory aromatyczne, a nie rozpuszczają węglowodorów parafinowych³³.

e) aldehyd krotonowy — najselektywniejszy rozpuszczalnik dla nافتنوں; musi on być jednak zabezpieczony od dostępu powietrza jako związek bardzo wrażliwy na działanie tlenu; operuje się nim w granicach temperatur od 15 do 32°C.

Jest jasne, że do grupy rozpuszczalników roztwarzających należy i wiele innych substancji.

2. Rozpuszczalniki wytrącające w postaci stałej lub półstałej te części składowe danej mieszaniny, które znajdowały się w niej początkowo w roztworze. Procesy technologiczne są w tych wypadkach z reguły bar-

dziej złożone, gdyż oprócz rozpuszczalnika stosuje się tu zwykle i inne środki operacyjne, jak ciśnienia i temperatury, a czasem również i substancje pomocnicze. Operacje takie przeprowadza się dość często w przemyśle naftowym, stosując rozpuszczalniki albo pojedyncze, albo złożone; w tym ostatnim wypadku mogą to być bądź mieszaniny jednorodne, bądź też heterogeniczne, a więc złożone ze składników nie mieszających się ze sobą, jak np. propan i krezol.

Według pierwszej alternatywy operuje się np. skroplonym propanem (rozpuszczalnik pojedynczy), który pod ciśnieniem ok. 30 at, w granicach temperatur 38—60°C, działa bardzo selektywnie rozpuszczając węglowodory parafinowe i pokrewne, a wytrącając substancje asfaltowe. Po obniżeniu temperatury do -41°C rozpuszczone, czyste parafiny wydzielają się z propanu.

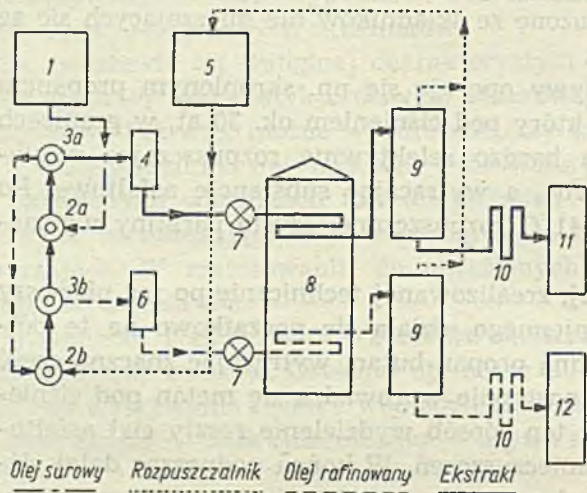
Według alternatywy drugiej, zrealizowanej technicznie po raz pierwszy pod koniec okresu międzywojennego, działa się początkowo na te półprodukty mieszaniną jednorodną propan-butan, wytrącając znaczną część substancji typu asfaltowego; następnie wprowadza się metan pod ciśnieniem ok. 50 at, powodując w ten sposób wydzielenie reszty ciał asfaltowych obok szeregu innych zanieczyszczeń. W końcu podnosząc dalej ciśnienie metanu prowadzi się frakcyjne wytrącanie różnych węglowodorów: najpierw aromatycznych, następnie naftenowych, wreszcie stałych parafin. Różne modyfikacje tej przykładowej metody znalazły zastosowanie w praktyce przemysłowej.

3. Rozpuszczalniki złożone stosowane w przypadku kombinowanych metod rozdzielania mieszanin wieloskładnikowych, używane są w czasach ostatnich coraz częściej. Wchodzą tu w rachubę mieszaniny takich rozpuszczalników, jak benzen i SO₂, benzen i alkohol bezwodny, benzen i aceton i in. w różnych stosunkach (1 : 3 — 1 : 4) oraz takie procesy ruchowe, jak roztwarzanie, emulgowanie, odwirowywanie cieczy itp.

Zastosowanie w praktyce ruchowej odpowiedniego rozpuszczalnika jest ważne nie tylko ze względu na sprawność danej operacji, ale również i dlatego, że niektóre rozpuszczalniki wywierają bezpośrednio wpływ na kierunek planowanej reakcji. Tak więc w procesach kondensacji typu Friedela i Craftsa wymagane jest z reguły środowisko bezwodne; stosuje się tu takie rozpuszczalniki, jak dwusiarczek węgla, nitrobenzen, nitroparafiny, eter naftowy i in. Acylowanie naftalenu bezwodnikiem octowym przebiega np. w ten sposób, że grupa acylowa wchodzi w położenie alfa jeśli operację przeprowadza się w roztworze dwusiarczku węgla, a w położenie beta — gdy jako rozpuszczalnik stosuje się nitrobenzen³⁴.

W wielu innych dziedzinach przemysłowych korzysta się obecnie w najszerszym zakresie z metod ekstrakcyjnych za pomocą rozpuszczalników. Do ekstrakcji wosku montanowego — uzyskiwanego dawniej z węgla brunatnych smolistych (o zawartości wosku do 70%), a po ich wyczerpaniu z węgla brunatnych błyszczących (o zawartości wosku do 20%) — stosuje się jako rozpuszczalnik surowy benzol; alkaloidy roślinne wydziela się

przez ekstrakcję eterem etylowym, propylowym lub chlorkiem metylenu, a w niektórych przypadkach za pomocą alkoholu i wody; ekstrakcję dwu-acetonosorbozy — przy produkcji witaminy C — przeprowadza się benzyną, chloroformem lub eterem; oleje roślinne, które dawniej wyłaczano



Rys. II-4. Schemat ekstrakcji olejów naftowych

w prasach na gorąco, otrzymuje się obecnie w stanie nieporównalnie czystszy metodą ekstrakcji przeciwprądowej, przy użyciu benzyny, tri lub innych rozpuszczalników; w przemysłach mas plastycznych, włókien sztucznych, błon filmowych stosuje się przeróżne rozpuszczalniki, jak eter, alkohole, estry, aceton, dwusiarczek lub czterochlorek węgla, węglowodory i ich nitropochodne itd.

Urządzenia instalacyjne i metody ruchowe stosowane przy operowaniu rozpuszczalnikami w przemyśle są oczywiście bardzo zróżnicowane i dobrane każdorazowo do określonego celu technologicznego. Dla przykładu można tu omówić nieco dokładniej jedno z nowoczesnych urządzeń przemysłowych służących do ekstrakcji i rafinacji olejów naftowych systemem dwufazowym i przeciwprądowym (rys. II-4).

Ze zbiornika 1 surowy olej naftowy, poddawany ekstrakcji i rafinacji, sływa grawitacyjnie do mieszalnika 2a, gdzie miesza się dokładnie z ekstraktem II, pochodzącym z dalszej fazy ekstrakcji, a podawanym z wirówki 3b. Mieszanina ta przechodzi następnie do wirówki 3a mającej za zadanie rozdzielanie jej na dwie części: na ekstrakt I, kierowany do zbiornika pomocniczego 4 i na surowy olej rafinowany, sływający do mieszalnika 2b. Olej ten spotyka się ze świeżym rozpuszczalnikiem ściekającym stale ze zbiornika 5, który ekstrahuje resztę substancji rozpuszczalnych, zawartych jeszcze w surowym oleju rafinowanym. Rozdział mieszaniny tych dwu cieczy następuje w wirówce 3b, przy czym ekstrakt II — jak wskazano już uprzednio — kieruje się do mieszalnika 2a, a olej rafinowany z niedużą zawartością rozpuszczalnika — do zbiornika 6.

W wyniku tych operacji uzyskuje się dwie ciecze: w zbiorniku 4 znajduje się część wyekstrahowana z surowca, a rozcieńczona dużą ilością rozpuszczalnika, w zbiorniku zaś 6 — pozostałość poekstrakcyjna, tj. rafinowany olej zanieczyszczony pewną ilością rozpuszczalnika. Ostateczne rozdzielanie produktów i odczynników oraz końcową rafinację przepro-

wadza się równolegle dla obu cieczy w oddzielnych urządzeniach: pompy 7, 7 przeprowadzają ciecze przez piec rurowy 8 i przez aparaty destylacyjno-kondensacyjne 9, 9. Pary rozpuszczalnika zawracają do obiegu, a przez chłodnice 10, 10 spływają: ekstrakt — do zbiornika 11, rafinat — do zbiornika 12.

Opisane urządzenie nie jest skomplikowane, pracuje systemem ciągłym, z dobrymi rezultatami ruchowymi i wymaga minimum obsługi. Niemniej jednak wysiłki racjonalizatorskie zmierzają do dalszego potania i uproszczenia tych operacji. Ostatnio zastosowano z powodzeniem bardzo prosty system rozdziału parafin stałych od olejów naftowych przez emulgowanie mieszaniny wodą i wielostopniowe, przeciwprądowe odwirowywanie emulsji. W wyniku końcowym uzyskuje się tą metodą parafiny stałe o bardzo wysokiej jakości, zupełnie białe, olej wolny od parafiny i ewentualnie powracającą do obiegu rozcieńczoną emulsją składającą się z wody, oleju i parafiny. Do tego i podobnych celów skonstruowane zostały nowe, wielostopniowe wirówki ekstrakcyjne (np. systemu Coutur-Lurgi), w których prowadzi się cały proces mieszania i rozdzielania cieczy³⁵.

W ścisłym związku z rozwojem stosowania rozpuszczalników i metod ekstrakcyjnych wyłoniły się dwa nowe zagadnienia o dużych konsekwencjach technologicznych. Z jednej strony przy stałym wzroście zapotrzebowania stare metody produkcji rozpuszczalników zawiodły pod wieloma względami. Wytwarzane ilości stały często w całkowitej dysharmonii z popytem; jakość nie zawsze odpowiada wymaganiom; ceny niektórych rozpuszczalników były wysokie i hamowały rozwój zużycia. Toteż zaczęły rozwijać się niebawem nowe, sprawniejsze i racjonalniejsze metody produkcji tych materiałów pomocniczych, w szczególności w oparciu o katalityczną syntezę i te właśnie metody osiągały w ostatnich dziesięcioleciach nienotowane dawniej sukcesy. Tak rozwinęła się na największą skalę synteza metanolu, a obok niej wyrósł cały szereg nowych metod produkcji acetonu oraz katalitycznej syntezy etanolu, izopropanolu, butanolu i wielu innych.

Z drugiej strony rozwój produkcji rozpuszczalników i różnicujące się metody ich technicznego wykorzystania wpłynęły na formułowanie coraz precyzyjniejszych i coraz wyższych wymagań jakościowych.

Podstawowymi wymaganiami badanymi przy doborze rozpuszczalników są: stopień selektywnego roztwarzania składników danej mieszaniny oraz współczynnik lotności rozpuszczalnika, który decyduje często o łatwości i zupełności oddzielenia go od ekstraktu. Sporadycznie stosuje się czysto umowną skalę porównawczą, mającą na celu ustalenie stopnia lotności danego rozpuszczalnika. Bardzo wysoką lotność eteru etylowego przyjmuje się jako jednostkę wzorcową, lotność acetonu jako równą 2, a lotność mieszaniny acetonu + octan butylu jako równą 12 itp.

Są jednak i inne, niemniej ważne wymagania. Tak więc z punktu widzenia właściwości chemicznych wymaga się ponadto, by rozpuszczalniki

nie reagowały ze składnikami mieszaniny poddawanej roztwarzaniu względnie ekstrakcji, by były nietoksyczne, nie ulegały rozkładowi lub polimeryzacji podczas magazynowania oraz posiadały (zwykle) odczyn obojętny. Wreszcie — w zależności od funkcji, którą dane rozpuszczalniki mają wypełnić — ustala się pewne wymagania o charakterze fizycznym i ekonomicznym. Tak więc w wielu wypadkach do postulatów zasadniczych należy, aby ciepło właściwe i ciepło parowania było niskie oraz aby rozpuszczalniki te były bezwodne, niepalne, możliwie tanie i łatwo dostępne.

Jest oczywiste, iż w poszczególnych operacjach wielką rolę odgrywają zarówno wymagania specjalne, jak i ogólne założenia teoretyczne. Od niektórych rozpuszczalników wymaga się, by np. nie roztwarzały węglowodorów parafinowych i naftenów, a rozpuszczały selektywnie węglowodory aromatyczne i olefiny; w innych wypadkach ważne wnioski technologiczne wyprowadzić można z faktów występowania lub braku tzw. grup polarnych, z wielkości rodnika węglowodorowego w cząsteczce rozpuszczalnika itp. Zagadnienie w swoim całości kształcie jest dość zróżnicowane i skomplikowane. Ale istota rzeczy jest wyraźna i jasna: podobnie jak katalizatory i wysokie ciśnienia, jak prąd elektryczny, jak destylacja próżniowa czy azeotropowa, tak samo i rozpuszczalniki oddały do dyspozycji chemii przemysłowej nowe i bardzo skuteczne środki operacyjne, pozwalające na realizowanie takich procesów technologicznych, które uprzednio leżały poza zasięgiem praktycznych możliwości.

Rozdział VII

WYKORZYSTANIE PRODUKTÓW UBOCZNYCH I ODPADKOWYCH

Szczególnie charakterystyczną cechą procesów chemicznych jest to, że w stosunkowo nielicznych tylko wypadkach przebiegają one dokładnie jednokierunkowo i nieodwracalnie. Najsubtelniejsze różnice w warunkach realizowania wielu reakcji chemicznych, przebiegających przy wykorzystaniu tych samych surowców, mogą powodować i powodują niejednokrotnie dość znaczne różnice w wynikach końcowych. Takich parametrów ruchowych wpływających na odchylenie, a nawet na rozszczepienie linii kierunkowej reakcji jest stosunkowo dużo. Temperatury, ciśnienia, doprowadzone do reakcji i nie doprowadzone katalizatory różnego typu, stosunki ilościowe i stężenia reagujących mas, charakter i stopień aktywności środowiska, w którym proces zachodzi, występowanie grup polarnych w związkach organicznych, czas oddziaływania poszczególnych czynników i tendencja wyrównywania wpływów zewnętrznych, a nawet kształt, ustawienie przestrzenne czy materiał, z którego zbudowana jest dana aparatura — wszystko to stanowi zmienne i oscylujące siły, formujące linię wypadkową skomplikowanego procesu chemicznego.

Ponadto olbrzymia większość wielkocząsteczkowych związków organicznych wykazuje dużą wrażliwość na działanie wyższej temperatury; pod jej wpływem ulegają często zerwaniu wiązania w łańcuchach węglowych cząsteczki, a zjawisko to ma swoje wyraźne konsekwencje. Materiały o typowej strukturze związków nasyconych w wyższych temperaturach tworzą — obok małowielkocząsteczkowych, lotniejszych połączeń nasyconych — różne substancje o wiązaniach podwójnych i potrójnych, a więc związki nienasycone o dużej aktywności chemicznej, zdolności do polimeryzacji lub do strukturalnej przebudowy.

Te najogólniej tylko zarysowane przyczyny powodują, że w produkcji chemicznej — odmiennie niż w wielu innych przemysłach — muszą powstawać liczne produkty uboczne lub odpadkowe, chemicznie odmienne nie tylko od produktu zasadniczego, ale również i od materiału wyjściowego, pomimo iż tworzą się w tym samym ciągu produkcyjnym i z tych samych surowców. Jeżeli więc stwierdza się, że pewien proces chemiczny albo określony schemat przetwórczy pozwala na osiąganie wydajności 50 — 60 — 70 itd. procent, to oznacza to, że właśnie taka część surowca lub materiału wyjściowego przetworzona została na pożądany produkt podstawowy, reszta zaś substancji znajduje się bądź to w produktach ubocznych, bądź też w odpadkowych.

Przez długi okres czasu przemysł chemiczny, naśladowując wzory przemysłu mechaniczno-przetwórczego, kładł zdecydowany nacisk na te czynniki ruchowe, które wpływały bezpośrednio na ilość i jakość produktu zasadniczego, odrzucając na zwały lub nawet niszcząc wszelkie produkty uboczne. Fabryki chemiczne z zasady koncentrowały swoje założenia technologiczne i swoje cele ekonomiczne prawie wyłącznie na produktach głównych. Dopiero w ostatnich dziesięcioleciach i pod tym względem nastąpił bardzo głęboki i istotny przełom. Nową tendencją przejawiającą się coraz wyraźniej w chemii przemysłowej jest dążenie do możliwie najpełniejszego i wszechstronnego wykorzystania całego zasobu materiałów, a więc spożytkowania również wszelkich produktów ubocznych, powstających w wielokierunkowym procesie przetwórczym. Wzrost wartości zaś produktów ubocznych spowodował dalsze skutki technologiczne.

Najbardziej typowym przykładem ilustrującym w sposób przejrzysty zarówno rząd wartości produktów ubocznych, jak i wielkość dokonanego w tym zakresie przełomu może być koksownictwo stanowiące jedną z czołowych gałęzi przemysłu chemicznego. Otóż jeszcze w pierwszych latach bieżącego wieku w Belgii 80% całkowitej ilości pieców, w Niemczech tylko 30%, w Anglii 10%, a w Stanach Zjednoczonych zaledwie 2,5%³⁶ posiadało urządzenia do wydzielania i do pełnego wykorzystania takich produktów ubocznych, jak nadmiar wysokokalorycznego gazu węglowego (tj. ilości przewyższającej potrzeby opałowe pieców koksowniczych), jak smoła, amoniak i siarka.

Średnie wykorzystanie tak ważnych pod względem chemicznym i go-

spodarczym pochodnych węgla, jak benzol, smoła i amoniak nie przekraczało wówczas na świecie 12% w stosunku do możliwości teoretycznych. Jeżeli więc zważy się, że obecnie w koksowniach świata przetwarza się potężną ilość, manowicie powyżej 300 mln t węgla rocznie, uzyskując ok. 225 mln t koksu, to można łatwo przeliczyć jak wielkie, wielomiliardowe straty powstawałyby corocznie, gdyby zachowano stan wykorzystywania tych półproduktów koksownictwa sprzed pół wieku. Ale tak nie jest, gdyż obecnie z reguły wszystkie piece koksownicze zaopatrzone są w instalacje do racjonalnego wydzielania — w skali światowej — kilkunastu milionów ton smoły węglowej, surowego benzolu i amoniaku rocznie oraz do racjonalnego wykorzystania olbrzymich ilości nieużytego w koksowni gazu węglowego.

Marnotrawienie, jakie miało miejsce w przemyśle koksowniczym, wielkich wartości materiałowych jeszcze na początku bieżącego wieku nie należało jednak do odosobnionych wyjątków. Olbrzymie wprost ilości gazu ziemnego, łącznie z najwyższą gatunkową gazoliną, wypuszczano wówczas z otworów wiertniczych bezużytecznie w powietrze; wysokokaloryczne gazy naftowe, stanowiące dziś jeden z najcenniejszych surowców chemicznych, a powstające przy przerobie ropy, oraz częściowo także i benzyna były traktowane w tych czasach jako produkty uboczne, często uciążliwe. W chemicznym przemyśle przetwórczo-drzewnym nie wykorzystane produkty odpadkowe były plagą okolicznych osiedli, potoków i rzek.

W wielu innych dziedzinach przemysłu chemicznego powstawały odpadki przy operowaniu albo drogocennymi materiałami pomocniczymi, jak sole miedzi, różne rozpuszczalniki organiczne, kwasy, ługi i gazy, albo wysokowartościowymi, a zużywającymi się stopniowo katalizatorami. We wszystkich tych dziedzinach można stwierdzić obecnie najbardziej wytężoną i świadomą celu pracę, zmierzającą do wykorzystania wszelkich wartości zawartych w produktach ubocznych, do odzyskania nieużytych odczynników czy materiałów pomocniczych, do zregenerowania cennych materiałów zawartych w katalizatorach albo wprowadzanych pomocniczo z odczynnikami do reakcji.

W tej wciąż intensyfikowanej akcji dążącej do utylizowania produktów ubocznych i odpadkowych, zaczyna krystalizować się obecnie pewien szczególny aspekt techniczno-ekonomiczny. Wielkie, podstawowe metody chemii przemysłowej w dziedzinie nawozów, sztucznych, przeróbki paliw, gazów technicznych, pochodnych celulozy, metody z zakresu elektrochemii, procesów jednostkowych, barwników, mas plastycznych, syntez organicznych i nieorganicznych itd., wciąż ulepszone i racjonalizowane, stopniowo i systematycznie zbliżają się do tej granicy opanowania teoretycznego i tej precyzji technologicznej, w której dalszy postęp realizować się może praktycznie już tylko w bardzo wąskim zakresie. Toteż rywalizacja metod, wytwórni i krajów przesuwają się wyraźnie z płaszczyzny produktów głównych na płaszczyznę produktów ubocznych i wszelkich od-

padków produkcyjnych. Tu bowiem odkrywa się momenty czasem wprost decydujące o powodzeniu, o rentowności, o utrzymaniu się na linii współzawodnictwa niejednej z wypróbowanych, a podstawowych metod przetwórczych.

To ulepszanie dawniejszych, zbyt uproszczonych założeń technologicznych, które koncentrowały się jednostronnie na produkcie głównym, ten stały wysiłek przenikający cały nowoczesny przemysł chemiczny, a zmierzający do nieustannego i żmudnego korygowania bilansu materiałowego procesów przetwórczych może tu być zilustrowany na kilku charakterystycznych przykładach.

Już przy omawianiu sprawy surowców zwrócono uwagę, że obecnie drewno straciło nieco na znaczeniu jako surowiec chemiczny, skoro tak ważne pochodne jego wytłewania, jak metanol, kwas octowy i aceton, zastąpione zostały przez tańsze i czystsze produkty syntetyczne. Ale jest ono nadal jeszcze jednym z wielkich surowców, przetwarzanych nie tylko mechanicznie, ale i chemicznie i to w skali światowej w dziesiątkach milionów ton rocznie³⁷. Na chemicznej przeróbce drewna — jeżeli pominiemy się nawet tracące na znaczeniu metody zwęglania i odgazowania — wyrosły tak poważne przemysły, jak przemysł celulozowy i papierniczy, fabrykacja jedwabiu sztucznego, produkcja celulozoidu, lakierów nitrocelulozowych, niektórych materiałów wybuchowych, mas plastycznych (octanowych), terpentyny i kalafonii, oraz w oparciu o nowe metody, przemysł scukrzania celulozy drzewnej.

Produkty odpadowe niektórych z tych procesów przetwórczych powodowały często duże kłopoty i obciążenia. Na przykład wytwarzając celulozę metodą siarczynową trzeba było odprowadzać z fabryk duże ilości (8—10 m³ na 1 t suchej celulozy) ługów posulfitowych do potoków i rzek. Ługi te obok kwasów lignino-sulfonowych, kwasów organicznych (głównie octowego i mrówkowego) i nieorganicznych (H₂SO₃) oraz siarczynu wapniowego zawierają od 3 do 18% różnorodnych cukrów, jak galaktoza, mannoza, glikoza itd., przy czym przy przerobie papierówki 60—70% tej ilości przypada na cukry o 6 atomach C w cząsteczce, ulegające łatwo fermentacji alkoholowej. Istotnie w 1907 r. zapoczątkowano w Szwecji przeróbkę przemysłową tych ługów na spirytus.

Obecnie te — dawniej bezużyteczne, a nawet uciążliwe — ługi wykorzystuje się bądź po stężeniu jako lepik przy brykietowaniu węgla, przy sklejanii płyt drzewnych itp., bądź też wytwarza się z nich ekstrakty garbarskie, a z pochodnych ligniny uzyskuje się wanilinę, ważny technicznie produkt³⁸.

Również w dziedzinie produkcji włókna sztucznego na podstawie celulozy zainwestowano cały szereg urządzeń mających na celu jak najpełniejsze odzyskiwanie nieprzetworzonych, a cennych odczynników. W przypadku metody wiskozowej chodzi o dwusiarczek węgla, ług sodowy i kwas siarkowy; w przypadku metody miedziowo-amoniakalnej stosując żywice

bakelitowe do wiązania Cu znajdującej się w złożonych połączeniach amoniakalnych, odzyskuje się do 95% użytej w procesie miedzi i ok. 80% wprowadzonego amoniaku.

W zasadzie z tego punktu widzenia można by rozpatrzeć wiele procesów i metod chemicznych, stwierdzając jednolitą tendencję do zużytkowania wszelkich produktów ubocznych i odpadkowych. W cukrownictwie np. oba produkty uboczne, tj. melasa i wysłodki, oraz jeden produkt odpadkowy, tzw. błoto saturacyjne, są w całej pełni wykorzystane. Przy operowaniu gazami pochodzenia węglowego chodziło początkowo o więcej lub mniej dokładne usunięcie z gazu tak niepożądanego składnika, jakim jest siarkowodór. Ale z rozwojem syntezy amoniaku i syntez organicznych oczyszczanie gazu — ze względu na katalizatory — musiało być doprowadzone do precyzji, a masa operacyjna gazu wzrosła do miliardów metrów sześciennych. Zrealizowano więc szereg nowych, czasem bardzo pomysłowych metod opracowując równocześnie drugi aspekt zagadnienia, tj. odzyskiwanie siarki w stanie użytecznym dla przemysłu. Tak więc uciążliwy dawniej produkt odpadowy stał się obecnie źródłem produkcji czystej siarki.

Wielkie zagadnienia związane ze stopniem wykorzystania zasobu materiałowego wyłoniły się z chwilą uruchomienia wielkich jednostek pieców karbidowych. Na każdą tonę 80-proc. CaC_2 tworzy się w piecu ok. 300 Nm³ tlenku węgla, co odpowiada materiałowo mniej więcej jednej trzeciej, a energetycznie ok. jednej piątej wartości, które z koksem zostają wprowadzone do pieca. Ten wartościowy produkt uboczny jeszcze i obecnie spalany jest często bez pożytku na powierzchni pieca. Tworzący się również w procesie jako produkt uboczny żelazokrzem, spływający na dno pieca, stanowi pewne niebezpieczeństwo dla jego konstrukcji. Wreszcie kwestia wymiany pakietów elektrod po użyciu około trzech czwartych ich początkowej długości przedstawia dość poważne obciążenie procesu. Wymiana taka jest połączona ze stratami energetycznymi i materiałowymi, powstaje bowiem nowy produkt odpadowy: reszty elektrodowe.

Obecnie wszystkie trzy zagadnienia zostały technologicznie racjonalnie rozwiązane. Zamknięte piece karbidowe, pracujące bez wydzielania pyłu, co ułatwia obsługę, umożliwiają odzyskiwanie CO. Zastosowanie elektrod ciągłych umożliwiło nieprzerwaną pracę pieca, a ponadto usunęło jeden z koniecznych dawniej odpadków w postaci resztek elektrodowych. Wreszcie wprowadzenie dodatkowego, niżej umieszczonego otworu wyciekowego w piecu pozwoliło na sprawne odprowadzanie z pieca w postaci ciekłej żelazokrzemu i innych ciężkich zanieczyszczeń.

Podobnie rozwiązane zostało zagadnienie wykorzystania tworzącego się CO w piecach elektrycznych służących do produkcji fosforu. Taki szereg przykładów można ciągnąć dalej. Przy wielu operacjach np. nitrowania i denitrowania związków organicznych wydzielają się cenne tlenki azotu; pochłania się je obecnie w wieżach absorpcyjnych i przetwarza na

kwaz azotowy. Przy produkcji siarczanu amonowego z NH_3 , CO_2 i CaSO_4 wytrąca się węglan wapniowy w stanie idealnego rozdrobnienia; zawiera on zawsze pewne ilości siarczanu amonowego i wykorzystywany jest do celów nawozowych. W syntezie mocznika utylizuje się CO_2 , produkt odpadkowy procesu konwersji gazu wodnego.

W początkowym okresie rozwoju syntezy amoniaku tlen zanieczyszczony azotem był odpadkowym produktem procesu frakcjonowania ciekłego powietrza; produkcja ta była ilościowo tak znaczna, że racjonalne wykorzystanie tlenu ograniczało się do kilku procent. Następnie jednak znalazł on szerokie zastosowanie przeważnie w ramach tego samego zakładu pracy, a mianowicie albo do produkcji stężonego kwasu azotowego, albo do produkcji gazu wodnego systemem ciągłym.

Przy utlenianiu antracenu do antrachinonu powstaje jako produkt odpadkowy siarczan chromowy; znalazł on tak korzystne zastosowanie w przemyśle garbarskim, że pozycja kosztu chromu jako czynnika utleniającego odpadła zupełnie z rachunku kosztów własnych fabryk antrachinonu. Podobnie przy produkcji kwasu benzoowego toluen utlenia się dwuchromianem sodowym, który sam ulega redukcji do wodorotlenku. I ten materiał odpadkowy przetwarza się obecnie na poszukiwane pigmenty chromowe. Przy odfenolowywaniu wód wytłewnych lub pogazowych — wobec wymagań prawnych, obowiązujących w większości państw, a dotyczących unieszkodliwiania takich wód, tj. niszczenia fenoli przed wprowadzeniem tych odpadków do rzek — stosowano początkowo metody rozkładu; obecnie coraz częściej przechodzi się na racjonalniejsze metody regeneracji, umożliwiające odzyskanie rozpuszczonych fenoli.

Powszechność tego procesu racjonalizatorskiego w chemii przemysłowej, wyrażającego się w tendencji pełnego wykorzystania zasobu materiałowego, tłumaczy się może i tym, że każda z reakcji chemicznych wyrażanych równaniem lub szeregiem równań jest w istocie rzeczy bilansem zarówno energetycznym jak i materiałowym. Z tego punktu widzenia staje się zrozumiała tendencja, że w ramach współczesnej chemii przemysłowej stopniowo, ale systematycznie zaczyna zacierać się samo pojęcie produktów zasadniczych, ubocznych i odpadkowych. Zadaniem technologii jest to, by ze wszystkich produktów wydobyć najwyższe wartości użytkowe.

Rozdział VIII

CHEMIA I ENERGETYKA

Ciągła racjonalizacja gospodarki energetycznej chemicznych procesów przetwórczych podobnie jak najpełniejsze wykorzystanie zasobów materiałowych stanowi jedno z głównych założeń technologicznych nowoczes-

nej chemii przemysłowej. Każda ilość powstającego ubocznie ciepła powinna być wykorzystana praktycznie do granic technologicznych możliwości — oto podstawowe wymaganie nowoczesnej techniki. Związek między obu dziedzinami jest zresztą bardzo ścisły. Chemia i energetyka oddziaływały wzajemnie na siebie w stopniu nieprzeciętnym; doświadczenia i osiągnięcia każdego z tych działów były szybko wchłaniane i przetwarzane wzajemnie.

Tak rozwinęła się na skalę przemysłową zarówno elektrochemia, jak też elektrotermia i elektrometalurgia; na tej zasadzie oparły się różnorodne procesy pirolizy, zgazowania paliw stałych i ciekłych, rozkładu paliw gazowych, niektóre procesy jednostkowe itd. W każdej reakcji chemicznej następują mniej lub więcej znaczne przesunięcia w potencjale energetycznym a właściwe opanowanie i wykorzystanie zjawisk cieplnych decyduje nieraz o powodzeniu lub nawet realizacji danej metody. Pomimo więc faktu, iż w pewnych fragmentach i w pewnych okresach założenia i tendencje energetyki przeciwstawiały się wymaganiom i postulatом chemii³⁹, to jednak z perspektywy dłuższego okresu czasu można zaobserwować jak najściślejszą współzależność rozwoju obu tych działów. Ze względu na ważność zagadnienia oraz konsekwencje przejawiające się również w przemyśle chemicznym warto zsyntetyzować tu obraz rozwoju siłowni parowych w różnych okresach (tabl. II-8)⁴⁰.

Tablica II-8

Dane charakteryzujące rozwój siłowni parowych na świecie w latach 1900—1940

Wielkość	Okres			
	1900 — 1907 r.	1908 — 1921 r.	1922 — 1932 r.	1933 — 1940 r.
Średnie zużycie ciepła kcal/1 kWh	8000	6000	4000	3000
Maksymalne ciśnienie pary w dużych centralach, atn	12	15	30	100—125
Maksymalna temperatura pary, °C	300	375	425	>500
Maksymalna powierzchnia ogrzewalna kotłów, m ²	300	500	powyżej 500	
Maksymalna moc jednostek siłowni, kW	6000	16 000	powyżej 100 000	

Rozwój ten zharmonizowany jest na ogół z rozwojem przemysłu chemicznego, który również operuje coraz większymi jednostkami ruchowymi, coraz wyższymi temperaturami, a który od energetyki przejął zasadę reakcji pyłowych i metod fluidyzacyjnych, tak jak wprowadzenie aparatury wysokociśnieniowej w energetyce jest bezpośrednim następstwem wcześniejszego rozwoju metod ciśnieniowych w chemii przemysłowej. Porównanie zaś danych charakteryzujących zużycie ciepła w kcal na wytworzenie 1 kWh energii elektrycznej w różnych instalacjach, jak turbiny parowe, turbiny gazowe, silniki tłokowe, silniki Diesla, zestawionych np.

na początku lat dwudziestych⁴¹ z danymi aktualnymi obecnie⁴² wskazuje jak olbrzymi i powszechny postęp został dokonany w zakresie gospodarki cieplnej na przestrzeni stosunkowo bardzo krótkiego czasu. Ta sama ilość węgla, antracytu, koksu, półkoksu, nafty, olejów czy gazu pozwala na wytworzenie znacznie większej ilości efektywnej pracy mechanicznej niż w niedawnej przeszłości; wykorzystanie każdej kalorii przez przemysł w instalacjach energetycznych jest obecnie (1950 r.) — jak podaje H. Guttman⁴³ — około czterokrotnie lepsze i efektywniejsze niż w 1900 r.

Wszystkie te osiągnięcia dokonywały się w atmosferze wytężonych badań naukowych, pod naciskiem ciągłej krytyki metod gospodarki cieplnej w przemyśle i w komunikacji, a wreszcie pod wpływem ogólnego postępu technicznego. Ten sam ruch racjonalizatorski szeroką falą przenikał oczywiście i do przemysłu chemicznego, a przede wszystkim do tych jego działów, które przetwarzały surowce energetyczne i były bezpośrednio z energią związane. Przemysł koksowniczy jest i w tym przypadku typowym przykładem wielkiej ewolucji. Wspomniano już, że jeszcze na początku tego wieku w olbrzymiej ilości wypadków posługiwano się dość prymitywnymi urządzeniami piecowymi, nie zaopatrzonymi w aparaturę do odzyskiwania ubocznych produktów odgazowania węgla. W tych warunkach wydajność jedyne go produktu końcowego, tj. koksu, nie przekraczała w mielerzach 50% wag. w stosunku do wsadu węglowego, a w dobrych piecach ulowych lub podobnych 58—60%. W przeliczeniu na 100 kg suchego węgla bilans materiałowo-energetyczny takiego procesu w najkorzystniejszym wypadku przedstawiał się następująco:

1. Wprowadzono do procesu koksowania		
100 kg węgla, reprezentującego		750 000 kcal = 100,0%
2. Uzyskano 60 kg koksu o wartości opałowej		
7080 kcal/kg		424 800 kcal = 56,7%
3. Energetyczny koszt procesu skoksowania		325 200 kcal = 43,3%

Stopniowo ten stan rzeczy ulegał radykalnej zmianie. Ilustruje to następujące zestawienie oparte na nowoczesnych założeniach technologicznych:

1. Wprowadzono do procesu koksowania		
100 kg węgla, reprezentującego		750 000 kcal
gaz koksowniczy (jako opał) reprezentujący		90 000 kcal
	Razem	840 000 kcal = 100,0%
2. Uzyskano w produktach energetycznie wartościowych		
73,4 kg koksu o wartości opałowej 7000 kcal/kg		513 800 kcal
16,1 kg gazu o wartości opałowej 9750 kcal/kg		157 000 kcal
4,0 kg smoły o wartości opałowej 8800 kcal/kg		35 200 kcal
0,9 kg benzolu o wartości opałowej 9600 kcal/kg		8 600 kcal
	Razem 94,4 kg produktów o sumarycznej wartości	714 600 kcal = 85,1%
3. Energetyczny koszt procesu łącznie z wszelkimi stratami		125 400 kcal = 14,9%

Z powyższych przykładów wynika, że nowoczesne urządzenia kokso-wnicze, uwzględniające w pełni zasadę oszczędnej i racjonalnej gospodarki energetycznej, dysponujące regeneratorem ciepła i aparaturą do wydzielania produktów ubocznych zmieniły bilans energetyczny procesu dość zasadniczo. Z jednej strony ilość odzyskanego ciepła wzrosła o ok. 55%, a ilość ciepła, stanowiąca energetyczny koszt procesu, spadła do około jednej trzeciej, z drugiej zaś strony zaoszczędzono więcej niż połowę produkowanego w procesie koksowania gazu. Największe centrale rozprawa-żające paliwo gazowe na duże odległości powstały w Europie właśnie w związku z dysponowaniem przez koksownie miliardami Nm³ tego za-oszczędzonego gazu węglowego. Dalsze poprawianie bilansu cieplnego koksowni przejawia się m. in. w tym, że sporadycznie stosuje się tzw. suche gaszenie koksu, umożliwiające wykorzystanie części ciepła koksu opuszczającego piec w temperaturze ok. 850°C.

Jeszcze korzystniej przedstawia się bilans cieplny procesu wytłewania brykietów z węgla brunatnych w piecach systemu Lurgi, o bezpośrednim ogrzewaniu wsadu gazami obiegowymi; z punktu widzenia gospodarki cieplnej sytuacja jest tu o tyle łatwiejsza, że zasadniczy poziom tempera-tury w piecu jest znacznie niższy, a podczas samego procesu zachodzą częściowo reakcje egzotermiczne. Przykładowe obliczenie przedstawia się następująco:

1. Wprowadzono do procesu wytłewania		
100 kg podsuszonych brykietów reprezentujących	549 000 kcal	= 100,0%
2. Uzyskano w produktach energetycznie wartościowych		
47,3 kg półkoksu o wartości opałowej 6900 kcal/kg	326 400 kcal	
14,8 kg, tj. 24,6 Nm ³ gazu (nadmiaru) o wartości opałowej 1940 kcal/Nm ³	47 700 kcal	
11,0 kg smoły o wartości opałowej 9500 kcal/kg	104 500 kcal	
2,5 kg oleju lekkiego o wartości opałowej 10 400 kcal/kg	26 000 kcal	
	<hr/>	
Razem 75,6 kg produktów o sumarycznej wartości opałowej	504 600 kcal	= 91,1%
3. Energetyczny koszt procesu	44 400 kcal	= 8,9%

Oczywiście, iż nie zawsze bilans energetyczny może być tak korzystny jak w przytoczonych przykładach; wynik zależy od wielu czynników ru-chowych i od charakteru samej reakcji chemicznej. W zakresie proble-matyki „chemia i energetyka“ najważniejsze jest jednak to, że systema-tyczne sporządzanie bilansów materiałowych i energetycznych należy obecnie do normalnej kontroli ruchu każdego procesu przemysłowego. Dzięki temu krytyczna ocena dyspozycji i osiągnięć technologicznych uzyskuje sprawdziany liczbowe oraz wyraźne wskazania, gdzie należy szukać dalszych oszczędności i dalszych możliwości racjonalizatorskich w gospodarce energetycznej tego procesu.

W przemyśle zachodzą jednak liczne przypadki, w których nie można bezpośrednio ocenić wartości kalorycznej powstających produktów: przypadki, w których podstawowe założenia technologiczne kładą nacisk na forsowanie określonej, zwykle dość odpornej reakcji, a nie na najkorzystniejsze ukształtowanie się samego bilansu energetycznego; przypadki, w których obok procesu głównego zachodzić mogą — energetycznie kosztowne — reakcje uboczne i wtórne, a produkty tych reakcji odprowadzane są natychmiast z układu; przypadki, w których albo doprowadzona energia ulega wielokrotnemu przetworzeniu, albo też wywiązana w reakcji energia cieplna musi być szybko z układu odprowadzona, gdyż wywarłaby ujemny wpływ na pożądany kierunek procesu. Wszystko to wpływa oczywiście na pogorszenie bilansu energetycznego. Toteż poniżej przytoczone przykłady nie mogą być bez zastrzeżeń i komentarzy porównywane, ani z poprzednio podanymi, ani też z innymi przykładami.

Bardzo interesujące może być np. rozpatrzenie bilansu materiałowo-energetycznego dużego (18 000 kW przy pracy ciągłej), nowoczesnego, trójfazowego, otwartego pieca karbidowego, gdyż zachodzą tu równocześnie zjawiska: przetwarzania prądu elektrycznego na ciepło, odprowadzania pewnej ilości ciepła z powodu silnego chłodzenia wodą uchwytów elektrod, powstawania jako produktów ubocznych tlenku węgla i innych lotnych produktów odprowadzanych poza układ, a wreszcie unoszenia dużych ilości ciepła wolnego przez wyciekający z pieca karbid. Każdy z tych czynników wyraża się określoną pozycją w bilansie energetycznym (tabl. II-9).

Tablica II-9

Przykładowy bilans energetyczny pieca karbidowego ⁴¹
(w przeliczeniu na 1 t karbidu 80-proc.)

1. Sumaryczne zużycie prądu na 1 t CaC ₂		3000 kWh=100,0%
2. Straty energetyczne w procesie:		
a) w przewodach elektrycznych	75 kWh= 2,5%	
b) skutek promieniowania pieca	50 kWh= 1,7%	
c) skutek chłodzenia uchwytów	300 kWh=10,0%	
d) skutek odparowania wapna	82 kWh= 2,7%	
e) z odpływającymi gorącymi gazami	83 kWh= 2,8%	
f) ciepło odprowadzone z CaC ₂	<u>750 kWh=25,0%</u>	<u>1341 kWh= 44,7%</u>
3. Energia elektryczna zużyta na wytworzenie karbidu i produktów ubocznych		1659 kWh= 55,3%

Bilans materiałowy jest również dość skomplikowany. Na wytworzenie 1 t 80-proc. karbidu zużywa się w ruchu fabrycznym ok. 1000 kg wapna, 700 kg suchego koksu i 35—40 kg elektrod. Jeżeli przyjmie się, że do procesu wprowadzono 100 cz. czystego węgla C, to 93 cz. pochodzi z koksu, a 7 cz. — z elektrod. Z tego na procesy redukcyjne w piecu (Fe₂O₃, SiO₂ i in., łącznie ze stratami) zużywa się 29 cz., na wytworzenie CO — 23 cz.,

z reszty, tj. z 48 części powstaje karbid CaC_2 . Ze 100 cz. wapna 6 cz. uchodzi z pieca w postaci pyłu, a reszta reaguje z węglem, tworząc produkt podstawowy, tj. 80-proc. karbid, który zawiera pewną ilość wolnego wapna CaO .

Bardzo duży wpływ na bilans energetyczny procesu mogą wywierać również niektóre specyficzne parametry ruchu, np. ciśnienie, stopień aktywności katalizatorów, skład chemiczny surowców wyjściowych, szybkość odprowadzania nadmiaru ciepła z przestrzeni reakcyjnej itp. Przykładem tego typu procesów, wykazującym bardzo szeroką amplitudę wahań, może być bilans cieplny syntezy Fischera i Tropscha w obu jej zasadniczych odmianach: bezcisnieniowej i średnicisnieniowej (tabl. II-10).

Tablica II-10

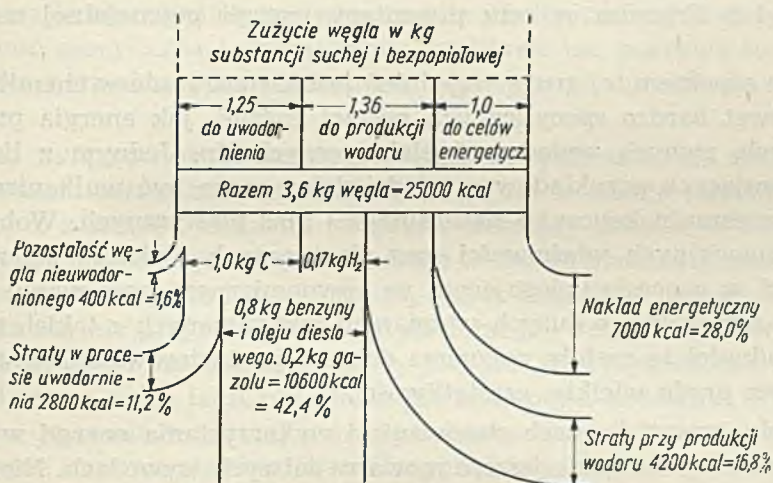
Bilanse cieplne syntezy węglowodorów metodą Fischera i Tropscha⁴⁵
(w przeliczeniu na 1 kg syntetycznych produktów ciekłych)

Pozycja	Synteza					
	bezcisnieniowa I		bezcisnieniowa II		średnicisnieniowa	
1. Wydajność w g/Nm^3	160,3		129,6		140,6	
2. Wartości energetyczne zawarte w	kcal	%	kcal	%	kcal	%
koksie	24 078	63,2	43 573	92,6	40 164	80,3
gazie koksowniczym	11 578	30,4	—	—	—	—
prądzie elektrycznym	1 037	2,7	1 306	2,8	7 616	15,2
parze wodnej	1 370	3,7	2 145	4,6	2 236	4,5
Razem	38 063	100,0	47 024	100,0	50,016	100,0
3. Rozdział wartości energetycznych	kcal	%	kcal	%	kcal	%
produkty surowe	11 260	29,6	11 260	24,1	11 260	22,5
gaz resztkowy	7 627	20,2	6 196	13,2	3 775	7,6
para wytworzona	2 210	5,8	2 804	6,0	2 804	5,6
Ciepło odzyskane	21 097	55,6	20 260	43,3	17 839	35,7
4. Ciepło stracone	16 866	44,4	26 764	56,7	32 177	64,3
5. Sumaryczne zużycie węgla na 1 kg surowych produktów	4,5 kg		6,0 kg		6,9 kg	

Jak wynika z tablicy z punktu widzenia bilansu cieplnego proces ten jest więc dość kosztowny. Produktem głównym, który stanowi trzon i cel technologiczny metody, są surowe węglowodory ciekłe. W nich odzyskuje się w najkorzystniejszym z przytoczonych wypadków niecałe 30% zasobu energetycznego, w innych wypadkach znacznie poniżej 25%. W przypadku metody średnicisnieniowej straty sięgają prawie dwu trzecich ilości doprowadzonego ciepła. Znajduje to konkretny wyraz w ilości zużytego

węgla na 1 kg produktów ciekłych. Dlatego też wszędzie, gdzie pochodne ropy naftowej są do dyspozycji w dostatecznych ilościach, względnie gdzie nie odczuwa się braku innych surowców organicznych, tam tempo rozwoju syntez typu Fischera i Tropscha — po znormalizowaniu warunków powojennych — uległo wyraźnemu zahamowaniu. Podejmowane są jednak wciąż nowe próby w dwu różnych kierunkach: opracowania odmiennych założeń technologicznych dla syntez na podstawie mieszaniny tlenku węgla i wodoru, założeń uwzględniających nowe osiągnięcia tzw. petrochemii, oraz polepszenia bilansu cieplnego procesu przez wprowadzenie precyzyjnych wymienników ciepła i racjonalne wykorzystanie ciepła wolnego i związanego tzw. gazu resztkowego. -

Znacznie korzystniej przedstawia się bilans energetyczny procesu uwodornienia węgla względnie substancji pokrewnych i pochodnych. Od 40 do 50% wprowadzonego do procesu ciepła — w zależności przede wszystkim od użytego do przerobu surowca — można odzyskać w głównych produktach końcowych, tj. w benzynie, w oleju dieslowym i w gazolu. Bilans energetyczny tego procesu zazwyczaj ujęty jest w postaci wykresu (rys. II-5).



Rys. II-5. Bilans cieplny dwufazowego procesu uwodornienia węgla kamiennego

Bilans ten wskazuje zupełnie wyraźnie, że główną pozycją obciążającą jest w danym przypadku produkcja wodoru oraz — w przypadku dwufazowego systemu — napęd dość skomplikowanych pomocniczych urządzeń mechanicznych. Tu więc koncentruje się wysiłek zmierzający do ograniczenia zużycia wodoru pochłanianego w największych ilościach przez tworzące się ubocznie gazy trwałe oraz do uproszczenia mechaniki procesu.

Listę zacytowanych przykładów można powiększać dowolnie, gdyż każdy proces chemiczny ma swój bilans energetyczny, z którego wynikają konkretne wnioski. Wystarczy np. porównać bilanse cieplne gazowniczych

pieców retortowych z nowoczesnymi piecami wielkoprzestrzennymi⁴⁶, aby zrozumieć kierunek ewolucji. Ograniczając liczbę przykładów do najbardziej tylko typowych, trzeba tu podkreślić, że współdziałania pomiędzy chemią i energetyką nie można ograniczyć do choćby najbardziej systematycznego prowadzenia bilansów cieplnych. Faktem jest, że za wzorem rozwiniętego początkowo w gazownictwie systemu rekuperacji ciepła oraz systemu regeneracji, stosowanego w metalurgii (cowpery) i w koksownictwie, w całym nowoczesnym przemyśle chemicznym rozpowszechniła się zasada budowania wymienników i ekonomizerów ciepła, zasada wykorzystania ciepła promieniującego z pieców i aparatów oraz ciepła unoszonego z gorącymi gazami odlotowymi do produkcji lub przegrzewania pary, zasada suszenia surowców za pomocą ciepła odpadowego, zasada kompensowania reakcji endotermicznych reakcjami egzotermicznymi itd.

Ta sama tendencja racjonalnego wykorzystania obowiązuje również w stosunku do wszelkich innych postaci energii. Przykładem mogą tu być oddziały konwersji w fabrykach syntezy amoniaku: powstający w procesie konwersji CO_2 usuwa się z mieszaniny gazowej w płuczkach ciśnieniowych. Wodę z rozpuszczonymi gazami przeprowadza się przez turbinę Peltona lub Francisa w celu przemiany energii potencjalnej na kinetyczną.

Innym aspektem tej grupy zagadnień jest zastosowanie w chemii wszelkich, nawet bardzo specyficznych postaci energii, jak energia promieni świetlnych, cichych wyładowań elektrycznych itp. Jednym z licznych, a interesujących przykładów z tej dziedziny może być wulkanizacja na gorąco mieszanin kauczuku naturalnego i mas plastycznych. Wobec wybitnie izolacyjnych właściwości mas plastycznych wyłoniły się znaczne trudności w procesie polegającym na równomiernym ogrzewaniu przedmiotów, szczególnie o dużych wymiarach wytwarzanych z takich mieszanin. Trudności te zostały pokonane dopiero po zastosowaniu ogrzewania za pomocą prądu wielkiej częstotliwości.

O wielu innych formach stosowania i wykorzystania energii w procesach chemicznych będzie jeszcze mowa w dalszych wywodach. Nie można jednak zamknąć tego rozdziału bez zaznaczenia, że to samo zagadnienie bilansu materiałowo-energetycznego leży u podstaw produkcji i wykorzystania energii atomowej.

Rozdział IX

WYMAGANIA JAKOŚCIOWE I NORMALIZACJA W CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Jednym z najważniejszych motorów wszelkiego postępu technicznego jest „obok zorganizowanego i planowego podziału pracy stopień normalizacji wytwórczości”⁴⁷. Już na przełomie XIX i XX w. potrzeba standary-

zacji licznych wytworów przemysłowych, głównie przemysłu mechanicznego, a więc ograniczenia całkowitej dowolności w tworzeniu niczym nie usprawiedliwionej ilości typów, stała się zupełnie oczywista. Produkowano wówczas np. ok. 6000 gatunków, wymiarów i odcieni barwnych papieru, stosowano powyżej 600 typów maszyn drukarskich, produkowano 200 formatów książek, 130 typów piór do pisania, 150 formatów cegieł, w rolnictwie posługiwano się 300 różnymi typami pługów, a różnorodność wymiarów rur, kształtek, gwintów, szyn kolejowych, pilników, młotów, obrabiarek, skala stosowanych napięć elektrycznych itd. stwarzała liczne trudności i hamowała postęp techniczny. Tak wielkie zróżnicowanie produkcji pociągało za sobą indywidualizację maszyn i instalacji, indywidualizację remontów i napraw, utrudniało posługiwanie się częściami zamiennymi, podnosiło koszty własne zakładów fabrycznych. W rezultacie olbrzymiego wysiłku w ciągu kilkudziesięciu lat uporządkowano i znormalizowano wielką ilość wyrobów oraz założeń produkcyjnych w relacjach międzynarodowych.

Nie można jednak przeczyć faktu, że chociaż związek jaki istnieje pomiędzy normalizacją a postępem technicznym ma również pełne znaczenie i w przemyśle chemicznym, to jednak istota problematyki jest w tym wypadku dość specyficzna i przynajmniej częściowo nie pokrywa się z problematyką normalizacyjną różnorodnej wytwórczości przemysłu mechanicznego.

Tysiący związków chemicznych, wyrażanych symbolami ani nie trzeba, ani nie można normalizować. Jeżeli mówi się np. o reakcji między $BaCl_2$ i H_2SO_4 , to z samego założenia wszystkie elementy procesu w znaczeniu ilościowym i jakościowym są już określone w sposób matematycznie ścisły. Ani w samych związkach chemicznych, ani w reakcjach jonowych w zasadzie nie ma nic przypadkowego ani dowolnego; wszystko jest zdefiniowane jakościowo i oznaczone ilościowo. Nie jest też przypadkiem, że chemia analityczna знаła takie określenia jak roztwory 1-normalne, 1/10-normalne itd. znacznie wcześniej niż skryształizowane zostały tendencje normalizacyjne i wzorce standartowe w innych działach techniki.

Również metod wytwórczych, pojętych jako proces lub jako cykl procesów chemicznych, normalizować — w ścisłym tego słowa znaczeniu — nie można. Dla stosowanej w danym zakładzie wytwórczym metody można oczywiście opracować wewnętrzne normy ruchowe, ale nie mogą to być zasady niezienne i obowiązujące powszechnie. Jest rzeczą całkowicie uzasadnioną normalizowanie np. wysokości napięć na liniach przesyłowych prądu; można ustalić normy ciśnienia (granicznego) gazu w sieci miejskiej, można normalizować typy liczników elektrycznych, gazomierzy oraz wszelkich przyrządów utylizacyjnych, ale nie można znormalizować ogólnych metod produkcji, np. indyga, bezwodnika ftalowego, acetonu i tysięcy innych związków, gdyż zmienność i współzawodnictwo metod jest najważniejszym, wprost decydującym motorem postępu całego prze-

mysłu chemicznego, jest czołową zasadą chemii stosowanej, której praktyczna wartość wielokrotnie była już opisana.

Nie należy wyprowadzać jednak wniosku, że zagadnienie normalizacji gra w chemii rolę drugorzędną. Wprost przeciwnie, wprowadzenie jej do chemii przemysłowej miało często wprost przełomowe znaczenie. Produkty przemysłowe z reguły nie są chemicznie czystymi związkami, lecz mieszaninami związków; nawet rafinowane metale, jak Al, Cu i in., nawet odczynniki laboratoryjne zawierają większe lub mniejsze ilości zanieczyszczeń.

Wiele innych oznaczeń lub funkcji nadaje się do ujęcia w ramy normalizacji. Jest znanym powszechnie faktem, że do dominującego rozwoju eksportu niemieckiego takich produktów chemicznych, jak barwniki, leki syntetyczne, półprodukty organiczne, sole potasowe i wiele innych na rynki zbytu całej kuli ziemskiej przed pierwszą wojną w najwyższym stopniu przyczyniła się standaryzacja tych towarów, od składu chemicznego i niezmiennej zawartości substancji czynnej aż do opakowania i instrukcji użycia włącznie. Olbrzymi rozwój eksportu cementu z Niemiec, wypierającego w tym czasie eksport innych państw zachodnich, stał przecież w ścisłym związku z wczesnym ustaleniem w Niemczech jednolitych „norm właściwości i znormalizowanych metod badania cementu portlandzkiego” przyjętych dobrowolnie do 1912 r. przez 118 cementowni jako normy obowiązujące w handlu wewnętrznym i w eksporcie.

Wyrazem zrozumienia ważności zagadnienia normalizacji była również decyzja Międzynarodowego Kongresu Chemii Czystej i Stosowanej z 1909 r., mocą której zlecono specjalnemu komitetowi publikowanie ustaleń normatywnych, przyjmowanych przez poszczególne grupy naukowe, przemysłowe czy narodowe w odniesieniu do produktów chemicznych w czasopiśmie „Tables annuelles de constantes et données numeriques de chimie, de physique, de biologie et de technologie“.

To zrozumienie i te wysiłki podejmowane już na początku obecnego stulecia przez przemysł chemiczny wynikały stąd, że każdy produkt techniczno-chemiczny jest bardziej lub mniej zanieczyszczony substancjami obcymi, czasem szkodliwymi dla otoczenia lub niebezpiecznymi dla ludzi, że może zawierać mniej lub więcej substancji aktywnej i pożądanej obok substancji obojętnej lub obciążającej, przy czym w olbrzymiej większości wypadków na podstawie znamion zewnętrznych nawet w największym przybliżeniu nie można ocenić jego wartości istotnej.

Równocześnie zachodzą zasadnicze różnice pomiędzy produktami chemicznymi i wszelkimi wyrobami mechanicznymi. Pierwsze nie posiadają ani tak samodzielnej i bezpośredniej, ani tak trwałej wartości towarowej jak drugie. Typowym przykładem mogą tu być nawozy sztuczne, barwniki syntetyczne, lekarstwa itp.; ich wartość polega przede wszystkim na domniemaniu, że zawarte w nich ilości składników aktywnych i pożądanych powodują stale te same i znane skutki wtórne. Toteż tylko znormalizowa-

nie jakości tych produktów oraz dokładne ustalenie ich składu i ściśle wypracowane, jednolite metody kontroli analitycznej, mogą w ciągu dłuższego czasu wytworzyć tę atmosferę powszechnego zaufania, która decyduje o rozprowadzeniu danego produktu wśród konsumentów. W konsekwencji, z rozwojem celów i metod technologicznych musiały skrytykować się konkretne wymagania przede wszystkim w stosunku do surowców, do materiałów wyjściowych i półproduktów, gdyż tylko w oparciu o określoną ich jakość można było zabezpieczyć niezmienną wartość wyrobów rynkowych.

Takie właśnie podejście do problematyki produkcyjnej można skonstatować m. in. w fabrykach karbidu, gdzie większość zanieczyszczeń zawartych w surowcach przechodzi bezpośrednio do produktu gotowego, a niektóre z nich — jak związki S, P, As — wpływają na obniżenie jakości i wartości wytwarzanego z karbidu acetyleny. Na ogół wymaga się by wprowadzane do pieców karbidowych wapno było dobrze wypalone, wolne od węglanu i suche, tj. nie zawierające wodorotlenku; ponadto nie powinno ono zawierać więcej niż 0,01% P_2O_5 , gdyż nawet minimalna ilość fosforowodoru w acetylenie wywołać może samozapalenie się. Małe ilości tlenków Al, Fe, Mg, Si ułatwiają nieco proces stapiania wapna, większe jednak ilości obniżają wyraźnie sprawność energetyczną pieca.

Koks zaś stosowany do produkcji karbidu powinien wykazywać przede wszystkim wysoki współczynnik oporu elektrycznego, czyli nie powinien być prażony w koksowni w temperaturze powyżej 1000°C, gdyż jego powierzchnia, a nawet jego wewnętrzna budowa strukturalna zmienia się powyżej tej temperatury w kierunku grafitu, przez co podwyższa się współczynnik przewodnictwa elektrycznego⁴⁸.

Ponadto wymaga się możliwie najniższej zawartości popiołu i wody w koksie oraz odporności na zgniecenie i rozkruszenie, dość jednolitego uziarnienia z wykluczeniem pyłu, a wreszcie i niskiej temperatury zapłonu. Praktycznie zawartość popiołu sięga zwykle 8—10%; w przypadku wyższej zawartości części mineralnych w koksie zastosowano z dobrym wynikiem — w granicach rozporządzalności — mieszaniny koksu z antracytem, przy czym zawartość popiołu w antracycie zwykle nie sięga 5%. Stwierdzono też, że jakość wytwarzanego karbidu, uzależniona od czystości surowców, wywiera również bardzo znaczny wpływ na ilość zużytej w piecu energii elektrycznej⁴⁹.

Produkcja karbidu nie jest oczywiście wyjątkiem. Po stwierdzeniu bezpośrednich i znacznych korzyści gospodarczych, uzyskanych dzięki przestrzeganiu wysokiej jakości surowców i materiałów wyjściowych oraz dzięki przyjęciu norm dla produktów końcowych, normalizacja stała się jednym z podstawowych założeń technologicznych nowoczesnej chemii przemysłowej. Stopniowo określono wymagania w stosunku do bardzo licznych produktów i półproduktów zarówno wielkiego przemysłu nieorganicznego (kwasy, zasady, sole, gazy), jak i przemysłu organicznego —

głównie dla procesów jednostkowych i syntez (benzen, toluen, ksyleny, naftalen, antracen, fenol, krezole, ksylenole, pirydyna, karbazol, chinolina i in.).

Postulat operowania możliwie najczystszymi materiałami pomocniczymi i wyjściowymi jest przestrzegany obecnie z całą dokładnością. Na przykład przy stapianiu półproduktu do wyrobu nylonu przed wyciąganiem nitek utrzymuje się stop w atmosferze azotu z dopuszczalną zawartością 0,003% obj. tlenu.

Akcja normalizacji objęła również produkty gotowe. W tym zakresie olbrzymi postęp zanotowano w przemyśle nawozów sztucznych. Wymagania jakościowe dotyczące paliwa gazowego, oddawanego do powszechnego użytku są w różnych państwach różne, ale zasięg tych wymagań — popartych niejednokrotnie przez autorytet obowiązującego prawa — jest zwykle dość szeroki i dotyczy: ciepła spalania i wartości opałowej, dopuszczalnej zawartości takich zanieczyszczeń, jak tlen, siarkowodór, siarka organiczna, amoniak, naftalen, cyjanowodór, tlenki azotu, sumarycznej zawartości gazów niepalnych oraz gęstości (w stosunku do powietrza równej 1)⁵⁰.

Postulaty normatywne sformułowane w stosunku do materiałów wybuchowych — dotyczące takich cech, jak stabilność składu chemicznego, odporność na zmiany atmosferyczne, pewność wybuchu przy określonej sile detonatora itp. — spowodowały nawet dość wyraźne zmiany w produkcji i oparcie jej na nowych surowcach. Również bardzo szczegółowe normy opracowano dla wielkiej liczby produktów węglpochodnych, jak koks, smoła węglowa i jej liczne pochodne, benzol motorowy, siarczan amonowy itd.⁵¹.

Stopniowo utrwałała się — dawniej tylko wyjątkowo stosowana — zasada dostawy i oceny wielu produktów chemicznych na podstawie ich analizy. Zachodziły przy tym wypadki dość różnorodne: albo więc nacisk położony był na oznaczenie procentowej zawartości substancji czynnej, np. azotu, tlenków fosforu lub potasu w nawozach sztucznych, substancji palnej w węglu, chloru w wapnie bielącym itp., albo też chodziło o wyznaczenie jakości i dopuszczalnej ilości zanieczyszczeń (np. dla środków farmaceutycznych) lub wreszcie ściśle określenie składu chemicznego i właściwości fizycznych. Często istniała kombinacja tych wymagań, np. w przypadku materiałów wybuchowych, niektórych mas plastycznych, półproduktów organicznych itp.

Z czasem znacznemu zróżnicowaniu ulegały wymagania stawiane tym samym produktom chemicznym w zależności od ich zastosowania. Tak np. odmienne wymagania obowiązują przy dostawie kwasu siarkowego do produkcji innych kwasów mineralnych, do oczyszczania olejów naftowych, do fabrykacji nawozów sztucznych, inne zaś gdy kwas ma być użyty do akumulatorów (kwas wolny od żelaza, arsenu, chloru, azotanów itd.). W pewnych wypadkach wymaga się, by kwas solny nie zawierał nawet

dość drobnych ilości kwasu siarkowego i siarkawego, arsenu, chloru i selenu, których ślady są dopuszczalne w innych wypadkach. Podobnie różne wymagania formułuje się w stosunku do acetonu w zależności od tego, czy ma on służyć jako rozpuszczalnik w fabrykach lakierów, czy ma być użyty w fabrykach materiałów wybuchowych lub mas plastycznych, czy wreszcie przeznaczony jest do syntez chemicznych itp.

Bardzo duże różnice w wymaganiach dotyczących stopnia czystości zachodzą np. w stosunku do elektrod węglowych w zależności od celu, któremu mają one służyć. Również wymagania stawiane przy odbiorze metanolu, formaldehydu, gliceryny, aniliny (do produkcji barwników i leków), fenolu, amoniaku, kwasu octowego (do celów technicznych i spożywczych) i in. wahają się w dużych granicach, w zależności od zamierzonego zastosowania.

Konsekwencje akcji normalizacyjnej nie wyczerpały się jednak ani w dziedzinie surowców i półproduktów, ani też w odniesieniu do wyrobów gotowych. Po ustaleniu zasady, że określony produkt chemiczny — niezależnie od miejsca wytwórczości i od zastosowanej metody — powinien posiadać zawsze ten sam skład i te same właściwości, trzeba było przystąpić do ujednoczenia metod analitycznych, gdyż tylko w wypadku zastosowania znormalizowanych metod badania można uzyskać wyniki w całej pełni porównywalne. W tej dziedzinie osiągnięto duży postęp, a np. ostatnio przyjęto zasady porozumienia międzynarodowego w sprawie standaryzacji metod analitycznych do badania niektórych materiałów wyjściowych i produkowanych z nich leków⁵². Wcześniej już znormalizowane zostały materiały pomocnicze do wykonywania analiz, jak odczynniki, sączki ilościowe, szkło laboratoryjne itd.

Tendencje te objęły również dwie dalsze dziedziny związane z chemią przemysłową: zaczęto więc wytwarzać fabrycznie znormalizowane katalizatory do wielkich syntez chemicznych oraz wprowadzono w życie — często w skali międzynarodowej — normy handlowe, ustalające np. wymiary, sortymenty, uziarnienia wielu surowców lub produktów chemicznych.

W końcu trzeba podkreślić, że i skutki pośrednie akcji normalizacyjnej nie były bez znaczenia w chemii przemysłowej. Pod jej wpływem korygowano często dawne założenia technologiczne, zmierzając systematycznie do zastępowania indywidualnych norm fabrycznych jednolitymi normami ogólnokrajowymi lub międzynarodowymi, do wytwarzania znacznie czystszych półproduktów i to w oparciu o takie metody pracy, które zabezpieczyły spełnienie tego postulatu, do wytwarzania produktów końcowych o najwyższych i stałych właściwościach fizykochemicznych.

Przykładowo można wskazać, że obecnie stosuje się prawie powszechnie ograniczoną liczbę mieszanin nitrujących o ściśle określonym stosunku składników: HNO_3 , H_2SO_4 i H_2O ; że posługując się nowymi i ciągłymi metodami destylacji paliw ciekłych, produktów smołowych i in. uzyskuje

się nieporównalnie bardziej jednolite produkty końcowe; że za pomocą metod katalitycznych osiąga się najwyżej gatunkowe i czyste półprodukty (np. antrachinon przez katalityczne utlenianie antracenu); że nowe wysiłki w zakresie fabrykacji barwników syntetycznych zmierzają właśnie do uzyskania produktów o najwyższym stopniu niezmienności i odporności wobec czynników chemicznych i atmosferycznych.

Choć więc ilość ogłoszonych norm chemicznych w porównaniu z ilością opracowanych norm mechanicznych jest stosunkowo skromna, to jednak zasada normalizacji zaważyła na rozwoju chemii silnie i wielostronnie.

Rozdział X

SPECJALNE ASPEKTY BEZPIECZEŃSTWA PRACY W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM

Bezpieczeństwo i higiena pracy w całym przemyśle stały się obecnie ważnym zagadnieniem o rozwiniętej problematyce zarówno technicznej, jak i prawno-administracyjnej. Dyscyplinom technicznym i wymaganiom prawnym bhp podlega oczywiście również przemysł chemiczny i to w stopniu wyższym, ponieważ przy prowadzeniu procesów chemicznych z natury rzeczy operować trzeba bardziej niebezpiecznymi materiałami i metodami niż w innych przemysłach. Tematykę bhp omawia się zwykle bądź ogólnie dla całego przemysłu, bądź wyodrębnia się zagadnienia ściślejsze, dotyczące samego przemysłu chemicznego⁵³. W opracowaniu niniejszym nieco uwagi można poświęcić tym tylko fragmentom i aspektom bezpieczeństwa pracy, które bezpośrednio wywierają wpływ na niektóre założenia technologiczne nowoczesnej chemii przemysłowej.

Aby stworzyć jaśniejszy obraz wielkości i różnorodności tego zagadnienia trzeba przyjąć schematyczną, a wynikającą z praktyki ruchowej systematykę ewentualnych źródeł zagrożenia istniejącego przy realizowaniu różnych procesów chemicznych. W chemii stosowanej niebezpieczne albo szkodliwe są z jednej strony substancje, z którymi ma się do czynienia, z drugiej zaś strony — operacje i procesy technologiczne. Dla przykładu można wskazać, że:

a) do grupy substancji niebezpiecznych należą np. liczne materiały wybuchowe i ich półprodukty, mieszaniny ciał palnych z materiałami oddającymi łatwo tlen, pochodne nitrocelulozy (filmy), palne i wybuchowe gazy oraz pary, jak wodór, metan, gaz ziemny, heksan, acetylen, benzyny, benzen i homologi, alkohole niższe, etery, aceton, dwusiarczek węgla i wiele innych;

b) do grupy substancji szkodliwych (a zwykle i niebezpiecznych) zaliczyć można np.: gaz węglowy, tlenek węgla, fosgen, chlor, brom, cyjanowódor, tlenki azotu, gazy bojowe, ponadto arsen, ołów rtęć i ich sole oraz liczne substancje organiczne, głównie z grupy półproduktów;

c) jako operacje niebezpieczne można uznać np.: wszelkie procesy wysokociśnieniowe, szczególnie z udziałem gazów palnych łatwo wybuchających lub trujących, procesy przebiegające w wyższych temperaturach, zwłaszcza gdy ubocznie mogą powstawać związki wybuchowe (np. acetylenki Cu, Hg, Ag, czteroetyłek ołowiu itp.), ponadto procesy w których operuje się niektórymi silnie rozdrobnionymi ciałami stałymi, jak pył węgla, siarki, fosforu, magnezu, glinu (przy dostępie tlenu powietrza), a wreszcie posługiwanie się tlenem pod wysokim ciśnieniem w aparaturze, w której mogą pozostawać resztki substancji organicznych itd.;

d) operacje szkodliwe zachodzą wówczas, gdy prawie niedostrzegalnie osłabiają wytrzymałość aparatury pracującej pod ciśnieniem, w której reagują substancje trujące, duszące, palne itp. (korozje: chemiczna, elektrochemiczna, wodorowa, międzykrystaliczna i in.), gdy przez nieszczelności aparatury albo wprost z otwartego reaktora wydzielają się stale bardzo nieznaczne ilości substancji szkodliwych dla zdrowia, gdy wyciągi pracują nieprawidłowo, gdy w procesach powstają trwałe drgania, dźwięki, ultradźwięki itp.

Oczywiście w praktyce bardzo często zachodzą wszelkie możliwe kombinacje tych przypadków. Ponadto, w przeciwstawieniu do wielu procesów mechanicznych, w zakresie zagadnień bezpieczeństwa pracy w przemyśle chemicznym powstają różne komplikacje z tego powodu, że olbrzymia ilość przypadków i zjawisk wymaga zupełnie indywidualnego traktowania. Przykładem tego są warunki operowania np. acetylenem.

Acetylen sprężony i skroplony jest niebezpieczny, a czasem nawet bez uchwytnej przyczyny wybuchowy. Ciśnienie acetyleny (czystego) normalnie nie powinno przekraczać 2 atn. Jeżeli istnieje konieczność operowania wyższymi ciśnieniami, to acetylen rozcieńcza się czystym azotem, przy czym ilość C_2H_2 w mieszaninie utrzymuje się poniżej 70%. Naczynia stalowe (butle i reaktory), w których spręża się taką mieszaninę do ciśnienia 20 atn, muszą być poddane próbie wytrzymałości na ciśnienie 300 atn, oraz muszą być uprzednio przedmuchane azotem w celu usunięcia tlenu. Acetylen rozpuszcza się natomiast obficie w acetonie (pod ciśnieniem 12—15 atn do 300 obj. C_2H_2 w 1 obj. acetonu) przy czym zanieczyszczenia acetonu silnie obniżają jego zdolność rozpuszczania acetyleny.

Aby zapobiec ewentualnym wybuchom, do przechowywania acetyleny stosuje się butle wypełnione masą porowatą i rozpuszczalnikiem w następujących stosunkach objętościowych: masa porowata 25,0%, aceton 40,0%, acetylen 22,5%, wolna przestrzeń 12,5% (gaz dissous). Ułatwia to operowanie acetylenem w większych ilościach, ale nie usuwa innego niebezpieczeństwa: wskutek działania C_2H_2 na różne metale tworzą się acetylenki metali, związki wybuchowe w stanie suchym zarówno pod wpływem ciepła, jak i uderzenia. Z tego powodu w syntezach ciśnieniowych z acetyleny, wymagających stosowania wyższych temperatur i obecności metalicznego katalizatora, kontakty muszą być stale wilgotne i np.

w przypadku kontaktu miedzianego pracując pod ciśnieniem atmosferycznym, nie podwyższa się temperatury powyżej 100°C, a pod ciśnieniem zwiększonym — powyżej 130°C.

Niebezpieczeństwa wynikające z różnych operacji lub nawet z przypadku mogą — przy zbiegu okoliczności — kumulować się. Tak np. przy najmniejszych nieszczelnościach aparatury w procesach wysokociśnieniowego uwodornienia tworzą się dalekosiężne strugi bardzo niebezpiecznego, bo niewidocznego płomienia gazowego (wodoru). Pod ciśnieniem zaś znajdują się w tym przypadku całe grupy różnorodnych urządzeń — wymienniki ciepła, piece, tj. reaktory, rozdzielacze szlamu, cieczy i gazu — o wielu złączach, przewodach, zaworach itd., a więc niebezpieczeństwo niedostrzegania nieszczelności jest w tym wypadku duże. Równocześnie na skutek takich zjawisk, jak tarcie cieczy i gazów o ściany naczyń, jak tarcie ciał stałych, (np. pasów skórzanych) w suchym powietrzu itp. mogą powstawać ładunki elektryczności statycznej o bardzo wysokim napięciu, a w konsekwencji iskrzenie. Jeżeli więc w pobliżu wydzielają się będą gazy palne, to przy niekorzystnym zbiegu okoliczności mogą powstawać sytuacje niebezpieczne.

Takich teoretycznie możliwych przypadków i niebezpiecznych manipulacji w ruchu przetwórczym żadna systematyka i żaden referat nie może ani zinwentaryzować, ani tym bardziej skomentować. Ale co jeszcze ważniejsze: długoletnie doświadczenie poucza, że 75% konkretnych wypadków w ruchu nie dotyczy ani miejsc, ani materiałów, ani okoliczności uznanych powszechnie za niebezpieczne. Największa ilość prawdziwie ciężkich wypadków zachodzi w sytuacjach pozornie nie groźnych i przy wykonywaniu czynności najnormalniejszych, gdyż właśnie tam zawodzi ostrożność pracowników i czujność kierownictwa technicznego. Jaskrawe przykłady tego stanu rzeczy spotyka się w literaturze fachowej oraz we własnej praktyce ruchowej.

Jedna z najważniejszych katastrof tego typu w dziejach chemii wydarzyła się w Niemczech, w fabryce chemicznej w Oppau, należącej do BASF przy rozładowywaniu zbiorników z tzw. saletrą Leuna, nawozem azotowym o charakterze soli podwójnej i składzie: $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Z upływem czasu saletra ta ulega silnemu zbryleniu; produkt uważano jednak za tak stabilny i bezpieczny, iż często kruszono go — przez czas dłuższy bez jakiegokolwiek wypadku — metodami górniczymi. Aż we wrześniu 1921 r. zbiorniki te, zawierające tysiące ton produktu, eksplodowały, zabijając 560 pracowników i burząc powyżej 2050 domów okolicznych.

Wypadki tego typu, zachodzące poza obszarem lub na pograniczu obszaru niebezpiecznego, kończące się czasem bardzo ciężko, notowane są we wszystkich fabrykach chemicznych. Tak np. nałożenie przez pracownika ubrania zawieszono przypadkowo tuż nad nieszczelną rurą prowadzącą tlen pod nieznacznym ciśnieniem i zapalenie przez tego pracownika papierosa spowodowało śmiertelne poparzenie; ciężkie wypadki były spowodowane

przez otwieranie aparatury ciśnieniowej przed skontrolowaniem, że ciśnienie zostało zredukowane. Nieostrożne wprowadzenie nadmiernej ilości wilgotnej soli do szybkoobrotowej wirówki, zlekceważenie przepisów dotyczących pobierania tzw. próby łyżkowej wyciekającego z pieca karbidu, oderwanie dużego sopła lodu z dachu budynku, w którym wytwarzano nitroglicerynę, a więc sopła nasyconego zmarniętą nitrogliceryną — oto przykłady przyczyn wypadków zaczerpnięte z historii okresu międzywojennego dwóch tylko polskich fabryk chemicznych.

Należy jednak z całym naciskiem podkreślić, że podobnie jak w zakresie technologii, tak i w dziedzinie bezpieczeństwa pracy dokonany został ostatnio nieprzeciętny wysiłek zmierzający do ograniczenia lub nawet — w granicach możliwości — zupełnego eliminowania wszelkich rodzajów zagrożenia indywidualnego i zbiorowego. Na podstawie licznych badań i opracowań, ankiet i konferencji, na podstawie doświadczeń fabrycznych, pomysłów racjonalizatorskich i opinii rzeczoznawców zrealizowano szereg ważnych, a czasem wprost przełomowych decyzji, zmieniających gruntownie stan rzeczy sprzed kilkudziesięciu lat. Ograniczając się do momentów tylko najistotniejszych i stojących w ścisłym związku z założeniami ruchowymi nowoczesnej chemii przemysłowej, zmierzając raczej do scharakteryzowania niż do wyczerpującego zreferowania tego skomplikowanego zagadnienia, można zreasumować te tendencje i osiągnięcia w sposób następujący:

1. W przypadku operowania materiałami wybuchowymi albo procesami wysokociśnieniowymi stosuje się z reguły albo rozrzucone na dużej przestrzeni małe i lekkie budynki fabryczne, otoczone wałami ziemnymi, albo też wbudowuje się całe grupy urządzeń w komory betonowe, nakryte lekkim dachem lub nawet u góry otwarte; jeżeli w takich procesach stosuje się substancje lotne, działające głównie toksycznie i to już w stosunkowo niedużym stężeniu, wówczas urządzenie sterownicze tego oddziały umieszcza się w izolowanych, ewentualnie w pancernych komorach. Wreszcie zrealizowany został ostatnio na dość szeroką skalę — w oddziałach niebezpiecznych dla zdrowia i życia ludzkiego — ruch całkowicie zautomatyzowany, nie wymagający na miejscu stałej obecności ludzi.

2. Zastąpienie procesów okresowych procesami ciągłymi w licznych wypadkach bardzo skutecznie zredukowało niebezpieczeństwo groźnych wybuchów i pożarów. Zasadnicze reakcje w systemach ciągłych przeprowadza się bardzo nieznacznymi ilościami odczynników, a produkty reakcji odprowadza się stale poza zasięg warunków powodujących niebezpieczeństwo. Metody te znajdują obecnie coraz szersze zastosowanie w takich operacjach, jak np. nitrowanie oraz procesy produkcji materiałów wybuchowych.

3. Przy przechowywaniu materiałów łatwopalnych oraz cieczy łatwo lotnych, których pary eksplodują przy zetknięciu z powietrzem, podnosi się obecnie stopień bezpieczeństwa przez wprowadzenie do zbiorników z tymi materiałami gazów obojętnych, jak azot lub dwutlenek węgla.

4. Długotrwałe badania przeprowadzone przy współudziale lekarzy potwierdziły wcześniejsze obserwacje i przypuszczenia, że niektóre z półproduktów aromatycznych są specyficznie niebezpieczne dla pracujących przy ich produkcji. Obecnie uznano, że właściwości rakotwórcze posiada w stopniu najwyższym β -naftyloamina, a w stopniu słabszym α -naftyloamina, benzydyna i 5-chloro-2-toluidyna. Fabryczną produkcję β -naftyloaminy przerwano już przed kilkunastu laty (1944 r.), inne z wymienionych półproduktów wytwarza się w ograniczonych ilościach przy zachowaniu szczególnych środków ochronnych i pod kontrolą lekarską⁵⁴.

5. Przy operowaniu truciznami, substancjami drażniącymi śluzówki, atakującymi wzrok, żrącymi itp. wszędzie gdzie było możliwe usunięto pracę ręczną względnie przydzielono pracownikom odpowiednio do potrzeb — rękawice kauczukowe, okulary ochronne, maski gazowe, ubrania robocze itp.

6. Wszędzie tam, gdzie powstają w procesie pyły lotne, wydzielające się choćby częściowo na zewnątrz, zastosowano albo aparaturę szczelnie zamkniętą (np. zamknięte piece karbidowe), albo skuteczne odpylanie elektrostatyczne lub w multicyklonach.

7. W niektórych wypadkach wprowadzone zostały automatyczne urządzenia alarmowe, sygnalizujące obecność gazów wybuchowych lub trujących w przestrzeni roboczej, nadmierny wzrost temperatury w przestrzeni reakcyjnej itp. Sporadycznie zastosowano też prostą, ale skuteczną metodę kontrolowania warunków bezpieczeństwa: tak np. w halach elektrolizy soli hoduje się ptaki reagujące silnie na obecność w powietrzu choćby tylko śladów chloru.

Analizując przyczyny nieszczęśliwych wypadków w fabrykach chemicznych stwierdzano często niedostateczne wykształcenie fachowe pracowników wykonujących skomplikowane funkcje technologiczne oraz brak zainteresowania się kierownictwa fabryki posiadaniem lub nieposiadaniem szczególnych uzdolnień, wrażliwości i zamiłowań przez pracownika. Próbuje się temu zaradzić przez dokształcanie kadr, przez uzupełnianie studiów politechnicznych wykładami z zakresu higieny pracy, przez prowadzenie i pogłębianie badań psychotechnicznych, przez tworzenie w ramach organizacji fabrycznych komórek kierujących swoją uwagę wyłącznie na zagadnienia higieny, bezpieczeństwa i regeneracji sił każdego z pracowników.

Podsumowanie wyników tak niedawno zapoczątkowanych akcji byłoby może przedwczesne. W każdym jednak razie na rachunku postępu nowoczesnej chemii przemysłowej można odnotować i to, że poczyną ona formować nową tendencję; jej istotą jest uzupełnienie podstawowej dyscypliny technologicznej, niezbędnej w każdej fabryce chemicznej, przez dwie dalsze: przez dyscyplinę higieny i bezpieczeństwa pracy oraz dyscyplinę psychologiczną, która wymaga największego zbliżenia pomiędzy kierownictwem technicznym i całym zespołem wykonawczym.

LITERATURA DO CZĘŚCI II

1. Rogers' Ind. Chemistry, 1947, t. I, ref. B. F. Dodge'a: High Pressure Processes.
2. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie II. s. 605; Wybrane zagadnienia inżynierii chemicznej, PWT. Warszawa 1953, ref. J. Sobolewskiego i J. Strzelczyka: Technika wysokich ciśnień.
3. Rogers' Ind. Chem., t. I, s. 148.
4. Revue Univ. des Mines etc., Liège, Octobre 1955, s. 531.
5. Kataliza i katalizatory, praca zbiorowa. PWT. Warszawa 1952, ref. St. Bretsznajdera: Zagadnienia kinetyki reakcji kontaktowych.
6. Berkman S.: Catalysis, N. York, 1939; Bretsznajder St.: l. c.; Z. Sokalski: Kataliza i katalizatory, s. 167 i in.
7. Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II, s. 47—48.
8. Woróżcow N. N.: Podstawy syntezy półproduktów i barwników, PWT. Warszawa 1954, s. 888.
9. Griffith R. H.: The Mechanism of Contact Catalysis, Oxford 1946.
10. Kataliza i katalizatory, s. 17.
11. Zeitschr. f. Elektrochemie, 1913, s. 933, ref. E. Abela: Über Katalyse.
12. Kataliza i katalizatory, s. 230, ref. E. Błasiaka.
13. Roczniki Chemii 30 (1956), s. 29 i nast.; Żurn. Chim. Prom. II (1934), s. 53—55, ref. J. A. Adadurowa.
14. Malin K. M. i współpr.: Technologia kwasu siarkowego. PWT. Warszawa 1953.
15. Kataliza i katalizatory, ref. J. Ciborowskiego.
16. Roczniki Chemii 29 (1955), s. 1113, ref. J. Jurkiewiczza i J. Janczura.
17. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie t. I.
18. Woróżcow N. N.: Podstawy syntezy półproduktów i barwników, s. 907.
19. Kataliza i katalizatory, ref. E. Treszczanowicza.
20. Roczniki Chemii 29 (1955), s. 166, Woróżcow: l. c.
21. Kataliza i katalizatory, ref. Z. Sokalskiego.
22. Kuczyński L.: Technologia środków leczniczych. PZWL. Warszawa 1954, s. 90 i nast. (szczegółowe informacje teoretyczne i praktyczne).
23. Świętosławski W.: Fizykochemia smoły węglowej. PWN. Warszawa 1956, s. 22—34 (podstawowe definicje i pojęcia teoretyczne o azeotropii i o poli-azeotropii). Świętosławski W.: Azeotropia i poliazeotropia. PWN. Warszawa 1957. Str. 25 i 217.
24. Kuczyński L.: Opis urządzeń do produkcji alkoholu bezwodnego, l. c., s. 111; Przemysł Chem., IX, 1953, s. 132 (temperatury wrzenia mieszanin azeotropowych); Wielopolski A.: Technologia chemiczna organiczna cz. I, s. 30 (temperatury wrzenia mieszanin azeotropowych; Roczniki Chemii 29 (1955), s. 632 i 636 (dwa ref. o azeotropach A. Orszagha).
25. Świętosławski W.: Poliazeotropia i mieszaniny poliazeotropowe, Wiadomości Chemiczne IX (1955), s. 531; Świętosławski W.: Nauka Polska, PAN, III (1955), s. 34.
26. Chemia i Technika, t. IX, PWT, Warszawa 1951, ref. W. Leśniańskiego: Nowoczesne kierunki fabrykacji półproduktów organicznych, s. 100.
27. U. N. Statistical Yearbook, 1952; Technologia związków azotowych, t. II. PWT. Warszawa 1956, s. 792.
28. Wasilewski L.: Elektrochemia techniczna i elektrometalurgia, Cz. I i II, skrypt PWN, Gliwice 1952.

29. Zeitschr. f. Elektrochemie 31 (1925), s. 496, ref. H. Bechholda: Elektro-Ultrafiltration.
30. Rogers' Ind. Chemistry, t. I, s. 484.
31. Wasilewski L.: 1. c., cz. I, s. 191.
32. Roczniki Chemii, 29 (1955), s. 1114 (z powołaniem się na Öster. Chem. Ztg. 11 (1954), s. 55).
33. Chemia i Technika, t. IX, ref. W. Leśniańskiego, 1. c., oraz szereg prac T. Urbańskiego i współprac. w Rocznikach Chemii 29 (1955), 30 (1956) s. 133, 201.
34. Wielopolski A.: Technologia chemiczna organiczna, cz. II, s. 164.
35. Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. I, s. 111.
36. Ullmann F.: Enzyklopädie der techn. Chemie, wyd. I., (1919), t. VII, s. 92.
37. Guttmann H.: Die Rohstoffe unserer Erde, Berlin, 1952 s. 151. (materiały liczbowe dot. zużycia drewna, z podziałem na grupy konsumpcyjne).
38. Wielopolski A.: 1. c., cz. I., s. 138.
39. Klingenberg: Wirtschaftlichkeit der Nebenprodukten-Anlagen für Kraftwerke, Berlin 1918; Besemfelder: Die staatswirtschaftliche Verwertung der Kohle, Berlin 1919; G. de Grahl: Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe, Berlin 1921.
40. VDI (Verein Deutscher Ing.), Technik — Geschichte, t. 30 (1941), Berlin, s. 19 ref. Schulta.
41. Braunkohle (czasop.), 1921, s. 233, ref. Kreysiga.
42. Obrąpalski J.: Gospodarka energetyczna, PWT. Warszawa 1953, s. 26, 31, 38, 47, 51.
43. Guttmann H.: Die Rohstoffe unserer Erde.
44. Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II, s. 267.
45. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 871.
46. Roga B.: Węgiel kamienny. PWT. Katowice 1954, s. 243—250.
47. Revue Universelle des Mines etc., 1953, Novemb., ref. H. Janne, L'Initiative du Progres Technique.
48. Zeitschr. f. angewandte Chemie, 51 (1938), s. 761.
49. Z. prikl. Chim., 7 (1934), s. 906—915, ref. S.J. Tarassowa.
50. Gas u. Wasserfach, Sonderausgabe, paźdz. 1953, ref. F. Schustera.
51. Roga B.: Węgiel kamienny. PWT. Katowice 1954, s. 302—304, 307 (tabl. 62), 309—311; Poradnik Koksochemika, t. I, PWT. Katowice 1951, s. 592.
52. Reports on the Progress of Applied Chemistry, t. XXXVIII (1953).
53. Chemia i Technika, t. V; Współczesne problemy inżynierii chemicznej, praca zbiorowa. PWT. Warszawa 1950, A. Pilc: Zagadnienie bezpieczeństwa pracy w przem. chemicznym, s. 741—783. Technologia związków azotowych. PWT. Warszawa 1956. T. II, referat S. Żabickiego, Zagadnienia bezpieczeństwa i higieny pracy.
54. Reports on the Progress of Applied Chem., t. XXXVIII (1953), s. 96.

**PRZEŁOMOWE OSIĄGNIĘCIA KLUCZOWYCH GAŁĘZI
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO**

WSTĘP

Dotychczasowy przegląd uświadomił jak bardzo spotęgowały się w ostatnich dziesięcioleciach wszystkie środki operacyjne i wszystkie możliwości techniczne chemii przemysłowej. Pogłębiona i upowszechniona została ścisła więź współpracy między nauką a przemysłem chemicznym; bazy surowcowe, a w stopniu o wiele wyższym bazy materiałów wyjściowych rozrosły się potężnie i wszechstronnie; środki pomocnicze i precyzyjność metod z zakresu inżynierii chemicznej przewyższają dziś nieproporcjonalnie to wszystko, czym dysponowała chemia na początku bieżącego stulecia. Również wszystkie założenia technologiczne i środki operacyjne stają się z każdym dziesięcioleciem doskonalsze, bardziej racjonalne, przemyślane do dna przez najwyżej kwalifikowane zespoły techników i organizatorów, a dostosowane do każdorazowych wymagań lub potrzeb produkcji. Współcześnie każda pozycja materiałowa, energetyczna i pracownicza, każda pozycja nakładowa musi być rzeczowo uzasadniona i stale kontrolowana. Wreszcie zakres stosowanych w ruchu temperatur i ciśnień, rozbudowa — przewyższająca najśmielsze nadzieje — reakcji katalitycznych i fotokatalitycznych, zastosowanie w najszerszej mierze prądu elektrycznego w różnych działach produkcji chemicznej, adaptowanie specjalnych i wciąż nowych metod fizykochemicznych, przebudowa szeregu metod okresowych na ciągłe, tendencja wykorzystania wszelkich produktów ubocznych i wszelkich form energii odpadkowej, wprowadzenie do procesów przetwórczych wielu nowych, wysoce aktywnych czynników, jak wodoru i tlenu, substancji wielkopowierzchniowych, rozpuszczalników itp., a obok tego ciągły wysiłek zintensyfikowania współczynników przerobu i wydajności oraz normalizowania jakości produktów itd., współdziałały wytrwale i skutecznie w kierunku najgłębszej ewolucji całości kształtu chemii przemysłowej.

Ale, jak stwierdzono już uprzednio, jedną z cech znamionujących procesy chemiczne jest ciągłe oddziaływanie osiągnięć jako nowych bodźców rozwojowych. Tak np. badania i doświadczenia chemiczne zaktualizowały problem sztucznego nawożenia gleby; ale skutek przekształcił się szybko

w przyczynę, powodując powołanie do życia i w dalszej perspektywie olbrzymi rozwój produkcji syntetycznych związków azotowych. W kolejności synteza amoniaku stała się wzorcem dla rozwiązania strony technicznej wielu innych syntez z tlenku węgla i wodoru ($\text{CO} + \text{H}_2$); konsekwencją bezpośrednią tych procesów było całkowite zrewolucjonizowanie metod zgazowania paliw stałych, a przede wszystkim wytwarzania gazu wodnego; natomiast konsekwencją pośrednią było opracowanie i zrealizowanie wielu dalszych, bardzo ważnych syntez opartych na etylenie lub acetylenie jako materiałach wyjściowych.

Takie związki genetyczne i funkcyjne można wykryć nie tylko w obrębie poszczególnych, jednorodnych grup technologicznych, ale i w obrębie wzajemnych relacji całego przemysłu chemicznego. Przenikanie wpływów i doświadczeń ruchowych, ciągła wymiana materiałów wyjściowych, wielostronne oddziaływanie na wzrost zapotrzebowania znajdowało się wciąż w obiegu między karbochemią i petrochemią, między elektrochemią i produkcją nawozów azotowych i fosforowych, między produkcją mas plastycznych i produkcją rozpuszczalników, między wielkim przemysłem nieorganicznym i grupą wielkich syntez organicznych itd. Na tych faktach, jak na fundamencie szerokim i mocnym, oparł się cały proces rozwojowy chemii przemysłowej. Dotychczas był on rozpatrywany zasadniczo z punktu widzenia sił, wartości i impulsów twórczych, czyli z punktu widzenia przyczyn; obecnie przesuwają się punkty ciężkości w stronę bieguna przeciwnego, tj. w kierunku skutków; te zaś mogą być prześledzone i ocenione poprzez analizę postępu i osiągnięć podstawowych grup technologicznych.

Rozdział I

GAZY TECHNICZNE

1. Wiadomości ogólne

Przewrót, który dokonał się w dziedzinie produkcji i zużycia gazów technicznych, jest typowy dla ewolucji całej nowoczesnej chemii przemysłowej. W ciągu stosunkowo krótkiego okresu czasu (1915—1955) wszystko uległo tu gruntownej przemianie. Przekształciły się cele i założenia techniczne tej produkcji; zmianie uległy materiały wyjściowe i metody wytwórcze, zapotrzebowanie i rozprowadzenie gazów, ilości i wymagania jakościowe. Również przesunięcia w technologicznym znaczeniu poszczególnych gazów technicznych były głębokie i zasadnicze. Sumarycznie zaś — można to stwierdzić z naciskiem — mały i drugorzędny na początku bieżącego wieku przemysł gazów technicznych stał się po upływie kilkudziesięciu lat przemysłem wielkim, samodzielnym i podstawowym, o wysocze zróżnicowanych zadaniach i funkcjach w całokształcie przemysłu chemicznego. Twierdzenie to można ilustrować bardzo znamienymi faktami.

Oto np. liczne, lecz małe wytwórnie tlenu, używanego dawniej głównie do spalania innych gazów w ręcznych palnikach acetylenowych, wodorowych itp. lub też przy zabiegach leczniczych, uległy na ogół likwidacji. Ich miejsce zajmują dziś albo duże instalacje o typowej zdolności wytwórczej ok. 100 t tlenu na dobę, albo urządzenia związane bezpośrednio z wielkimi centralami generatorowymi, z fabrykami syntetycznego amoniaku itd. Rozwój szerszego zużycia tlenu w chemii przemysłowej datuje się właśnie dopiero od 1930 r.¹, gdy rozpowszechniło się instalowanie urządzeń pracujących metodą Lindego-Fränkla, a zarazem gdy otwarły się nowe i szerokie możliwości zastosowania tlenu bądź to tzw. technologicznego o średniej zawartości O₂ do ok. 95^o%, bądź też wysokowartościowego tlenu czystego o zawartości O₂ wynoszącej lub nawet przekraczającej 99,5^o%.

Nowym i coraz poważniejszym odbiorcą tlenu jest współcześnie metalurgia żeliwa i stali. W Belgii np. uruchomiono próbnie „piec niskoszybowy“ do wytapiania żeliwa przy podmuchu wzbogaconym w tlen²; operując mniejszą ilością ciężkiej rudy można stosować tu koks bardziej kruchy i tańszy. Ponadto w procesie takim uzyskuje się ubocznie średniokaloryczny gaz, w nieznacznym tylko stopniu rozcieńczony azotem, wykorzystywany bezpośrednio przy produkcji stali. W innych krajach podobne próby przeprowadzono w konwencjonalnych „piecach wysokoszybowych“ operując albo podmuchaem wzbogaconym w tlen, albo stosując mieszaninę powietrza i tlenu z pyłem węglowym lub półkoksowym. Uzyskano przy tym duże oszczędności w zużyciu koksu i wysokowartościowy gaz, zawierający wysoki odsetek tlenku węgla. Również w wielu innych wypadkach wprowadzenie tlenu do metalurgii okazało się bardzo korzystne, np. przy produkcji stopów (Fe-Mn), przy przedmuchiowaniu gruszek bessemerowskich albo w najnowszej metodzie uzyskiwania stali „L-D“ (Linz-Donawitz) czy w piecach martenowskich (lanca tlenowa) itp.

W dziedzinie chemii wielkimi odbiorcami tlenu są współcześnie:

a) instalacje generatorowe, produkujące systemem ciągłym gaz wodny i gaz syntezowy (CO+H₂) względnie gaz wysokokaloryczny (generatory ciśnieniowe systemu Lurgi):

b) instalacje katalitycznego utleniania amoniaku (metoda Wendlandta i Fischera) albo urządzenia do bezpośredniej produkcji prawie bezwodnego kwasu azotowego.

c) procesy utleniania siarki albo pirytów do SO₂ i SO₃, utleniania chlorowodoru zmodernizowaną metodą Deacona w celu otrzymania gazowego chloru, utleniania aldehydu octowego do kwasu octowego, częściowego, a często katalitycznego utleniania węglowodorów parafinowych w celu otrzymania bardzo różnorodnych pochodnych, od węglowodorów nienasyconych aż do wyższych kwasów tłuszczowych itp.

A więc cały szereg nowoczesnych procesów technologicznych byłby niemożliwy, gdyby nie dysponowano dużymi ilościami taniego tlenu.



Podobnie i wodór, aż do początkowych lat bieżącego stulecia był mało ważnym produktem, stosowanym głównie w specjalnych palnikach służących do przecinania lub spawania blach, szczególnie gdy niepożądane było nawęglanie metali, albo też do napełniania balonów itp. Obecnie wodór stał się ważnym surowcem, chemicznym, używanym rocznie w miliardach Nm³ do syntezy amoniaku czy metanolu, do uwodorniania paliw stałych i ciekłych, do utwardzania tłuszczów, do wielu syntez organicznych oraz jako ważny czynnik redukujący w metalurgii. Ponadto gaz ten względnie jego izotop znalazły ostatnio zastosowanie zupełnie specjalne. Tak np. na podstawie prac i doświadczeń Langmuira przeprowadza się obecnie na dużą skalę stapianie i przecinanie trudnotopliwych metali lub ich związków, jak wolfram, tantal, tlenek torowy itp., za pomocą wodoru atomowego. Mianowicie w bardzo wysokiej temperaturze łuku elektrycznego wodór cząsteczkowy dysocjuje na atomy; ten właśnie zatomizowany gaz kieruje się na obrabiany metal. Atomy wodoru łącząc się wówczas pod katalitycznym wpływem metalu w cząsteczki wyzwalają tak znaczne ilości ciepła, że dany metal ulega bez trudności stopieniu. Również w badaniach i w technice termojądrowej niemałe znaczenie zyskał izotop wodoru, oznaczany chemicznie jako D (deuter) i posiadający masę atomową równą 2. Tzw. woda ciężka, D₂O, jest tlenkiem deuteru, o c. wł. 1,105, (20°C) cieczą wrzącą pod normalnym ciśnieniem w temp. 101,4°C i krzepnącą w temp. 3,8°C.

Najgłębszy jednak przewrót dokonał się ostatnio w zakresie produkcji i stosowania etylenu. Oto jeszcze pod koniec lat dwudziestych bieżącego wieku³ gaz ten nie posiadał w chemii przemysłowej prawie żadnego znaczenia; stosowano go czasem do nawęglania gazów uboższych kalorycznie albo też jako paliwo zastępujące acetylen do spawania metali. Zrealizowane laboratoryjnie próby oparcia na etylenie produkcji alkoholu etylowego nie budziły wówczas praktycznego zainteresowania, a reakcje utleniania do formaldehydu, kwasu mrówkowego, kwasu octowego, kwasu szczawiowego itd. natrafiały nieprzewyciężone — jak się wydawało — trudności z powodu braku jednokierunkowych, selektywnych katalizatorów. Obecnie etylen należy do grupy najważniejszych, wprost czołowych surowców w chemii stosowanej. Z etylenu wytwarza się dziś znaczne ilości alkoholu etylowego, aldehydu octowego, chlorku winylu i chlorku winylidenu, a przede wszystkim tlenku etylenu, który jest materiałem wyjściowym do produkcji kilkudziesięciu przemysłowo ważnych pochodnych. Etylen służy też do syntezy styrenu, a za jego pośrednictwem do produkcji kauczuków syntetycznych; fabrykacja polietylenów w grupie mas plastycznych dosięga już obecnie setek tysięcy ton produktu rocznie. Wreszcie i otrzymywanie związków węglowodorowych typu naftowego na bazie etylenowej jest obecnie przedmiotem najwyższych zainteresowań, jak świadczą wciąż nowe bardzo liczne zgłoszenia patentowe.

Wszystkie przytoczone tu momenty, zarówno natury gospodarczej jak

i techniczno-przemysłowej, spowodowały w konsekwencji dalekosiężne zmiany technologiczne, wysuwając reakcje gazowe do rzędu czołowych operacji w nowoczesnej chemii przemysłowej. Z konieczności rzeczy w dalszych wywodach trzeba będzie niejednokrotnie powracać do fragmentów tego zagadnienia; toteż chwilowo można ograniczyć się do omówienia tylko kilku najbardziej typowych przykładów.

2. Gaz ziemny i metan

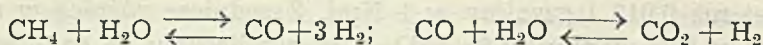
Wspomniano już, że jeszcze w pierwszym i drugim dziesięcioleciu bieżącego wieku duże ilości najcenniejszego z paliw i tak ważnego surowca chemicznego jak gaz ziemny marnowano zupełnie bezużytecznie. Ten stan rzeczy należy obecnie do przeszłości. W krajach rozporządzających tym materiałem w dziesiątkach lub nawet w setkach miliardów metrów sześciennych rocznej produkcji (USA, Związek Radziecki, Wenezuela) gaz ziemny rozprowadza się na odległości powyżej 1 000 km. Niedawno zaś prasa fachowa⁴ referowała wyczerpująco projekty budowy gigantycznego gazociągu z Persji do Londynu przez Paryż, przytaczając obliczenia mające wykazać, że cena 1 Nm³ gazu ziemnego byłaby dla odbiorcy wciąż jeszcze niższa niż cena gazu węglowego wytwarzanego na miejscu w dużych centralach gazowych.

Pomimo iż skład chemiczny gazu ziemnego oraz zawartość występujących w nim często zanieczyszczeń (jak N₂, CO₂, H₂S, O₂ i czasem He) wahają się w indywidualnych przypadkach w granicach bardzo szerokich, to jednak orientacyjnie można rozróżnić dwa krańcowe typy gazów ziemnych. W jednym wypadku przy zastosowaniu bądź to sprężenia, ochłodzenia, absorpcji, adsorpcji, bądź też kombinacji tych czterech metod udaje się wydzielić z gazu węglowodory ciekłe w znacznie większych ilościach; takie gazy należą do grupy „gazów gazolinowych”, związanych zwykle bezpośrednio z kopalniami ropy naftowej, a dostarczających średnio powyżej 0,04 l surowej gazoliny na każdy Nm³ gazu. W innych wypadkach ma się do czynienia z tzw. gazem suchym, pochodzącym przeważnie z odwiertów niezależnych bezpośrednio od źródeł naftowych, a zawierających normalnie mniej niż 0,013 l gazoliny w 1 Nm³. Zasadnicze różnice w składzie chemicznym tych gazów (w % obj.) — w przeliczeniu na gaz uwolniony od wszelkich zanieczyszczeń — przedstawiają się następująco:

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ i wyższe
Gaz ziemny gazolinowy	30—40	20—30	15—20	4—6	3—5
Gaz ziemny suchy	80—90	5—10	0—3	0—2	0—2

Z pierwszego wydziela się z reguły — jedną ze wspomnianych metod — surową gazolinę, którą trzeba poddać procesowi stabilizowania; polega on na rozdzieleniu jej na trzy zasadnicze frakcje: 1) ustabilizowaną benzyne

lekką, zawierającą węglowodory przeważnie C₅—C₉, 2) gazol składający się z węglowodorów C₃—C₄ (propan i butan), a utrzymywany w stanie ciekłym tylko pod zwiększonym ciśnieniem, 3) gaz trwały, złożony głównie z metanu i etanu. Wszystkie te produkty posiadają wysokie walory użytkowe i technologiczne. Tak więc gaz ziemny stał się obecnie głównym źródłem propanu i butanu, tj. gazolu produkowanego obecnie na największą skalę przemysłową; coraz większe ilości wysokooktanowej benzyny (lotniczej) uzyskuje się dziś z przeróbki gazu ziemnego; dodatek gazoliny do benzyn samochodowych pochodzących z destylacji ropy naftowej poprawia ich współczynnik lotności i podnosi liczbę oktanową. Ponadto gaz ziemny stał się stopniowo pierwszorzędnym surowcem wyjściowym do produkcji wodoru, syntetycznego amoniaku, etylenu, alkoholu i rozlicznych pochodnych. Metan zaś stanowiący podstawowy składnik suchego gazu ziemnego względnie gazu odgazolinowanego, a sporadycznie dostarczany również z niektórych szybów węglowych (np. w Anglii), znalazł współcześnie szerokie zastosowanie jako surowiec chemiczny. Tak np. na drodze termicznego rozkładu, operując temperaturą ok. 1500°C, w czasie rzędu 0,01 sek., uzyskuje się z metanu acetylen, przy ok. 30% wydajności teoretycznej; przemysłowej o wiele większe znaczenie uzyskała produkcja wodoru z metanu, z tym, że mogą tu być zastosowane różne metody. Tam, gdzie nie zależy na szczególnie wysokim stopniu czystości wodoru, można posłużyć się bardzo prostą metodą pirolitycznego rozkładu metanu lub gazu ziemnego w generatorach gazu wodnego będących w ruchu. Wodór o wyższym stopniu czystości uzyskuje się z metanu (a również z gazów porafinacyjnych naftowych i in.) przeprowadzając termiczny rozkład w specjalnych komorach w 1500—1600°C. W tych wypadkach z 1 obj. CH₄ wytwarza się 2 obj. wodoru. Stosuje się jednak i inne zasady technologiczne przemiany metanu, mianowicie ostrożne utlenianie C do CO i skonwertowanie CO parą wodną; wówczas każda objętość CH₄ daje w rezultacie 3 obj. wodoru. Wreszcie w niektórych krajach (np. w USA) produkcję wodoru do wszelkich celów chemicznych oparto głównie na katalitycznej przemianie metanu lub innych węglowodorów w obecności nadmiaru pary wodnej⁵. W procesie tym zachodzą dwie odmienne reakcje: utlenianie i konwersja:



W rezultacie z jednej objętości CH₄, poza wydzielanym z układu CO₂, uzyskuje się sumarycznie 4 obj. wodoru. Ta rywalizacja efektywności wodorowej różnych metod jest odbiciem faktu, że opłacalność takich procesów, jak synteza węglowodorów, alkoholi, jak uwodornienie paliw stałych i ciekłych, zależy przede wszystkim od kosztów własnych produkcji wodoru. Istotnie też wodór — obok etylenu stanowiącego dziś podstawowy surowiec tzw. petrochemii — zajął kluczową pozycję wśród materiałów wyjściowych całej nowoczesnej chemii przemysłowej. Jemu więc należy obecnie poświęcić nieco więcej uwagi.

3. Wodór

Pod wieloma względami wodór zajmuje całkiem odrębne stanowisko w grupie gazów technicznych. Każde porównawcze zestawienie z węglowodorami gazowymi podkreśla odmienną ich cechy charakterystycznych wodoru. Najbardziej uproszczone przegląd tych wartości w ujęciu liczbowym podano w tabl. III-1.

Tablica III-1

Cechy charakterystyczne wodoru w porównaniu z węglowodorami gazowymi⁶

	Wodór	Metan	Etylen	Acetylen
Gęstość (powietrze = 1)	0,069	0,554	0,967	0,898
Ciężar właściwy g/l	0,090	0,716	1,251	1,161
Maksymalna szybkość spalania (w identycznych warunkach fizycznych), cm/sek				
a) z powietrzem	267	35		
b) z tlenem	890	330		
Wartość opałowa (dolna):				
kcal/kmol	57 590	191 290	318 490	302 240
kcal/Nm ³	2 570	8 550	14 320	13 600
kcal/kg	28 570	11 930	11 360	11 620

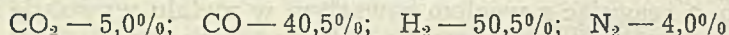
Wodór zmieszany z tlenem tworzy gaz piorunujący, a przepuszczany pod ciśnieniem przez silnie ogrzane naczynia żeliwne lub stalowe dyfunduje łatwo, a reagując z węglem zawartym w metalu wywołuje zjawisko groźnej w skutkach korozji. Te trudności ograniczały przez długi okres czasu stosowalność wodoru. Na ogół produkowano go w niewielkich ilościach albo przez działanie kwasów (H_2SO_4) na metale (Zn), albo za pomocą okresowego i dwustopniowego procesu, polegającego na reakcji utleniania rozdrobnionego żelaza parą wodną w zamkniętych retortach ogrzanych do wysokiej temperatury. Elektrolityczna metoda produkcji wodoru była znana, ale ze względów ekonomicznych tylko wyjątkowo była stosowana.

Nagły wzrost zapotrzebowania na wodór wywołany początkowo przez syntezę amoniaku, a następnie spotęgowany na skutek realizacji metody Bergiusa uwodornienia paliw stałych i ciekłych oraz innych metod, jak synteza metanolu, utwardzanie tłuszczów, ciśnieniowa rafinacja wodorem olejów naftowych itp., stał się podniętą do stworzenia szeregu nowych, znacznie sprawniejszych i doskonalszych metod wytwórczych. Już w pierwszej syntezie amoniaku przeprowadzonej w fabryce w Oppau wprowadzono pewną nowość: posługiwano się wodorem wydzielonym z gazu wodnego poprzez głębokie ochłodzenie gazu i skroplenie wszystkich zanieczyszczeń; ten system pracy jako mniej ekonomiczny zastąpiono nieco

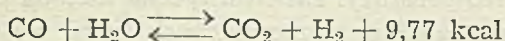
później przez konwersję gazu wodnego, a doświadczenia zdobyte w pierwszym okresie syntezy przeniesiono na gaz koksowniczy, z którego od lat dwudziestych bieżącego wieku wydzielano wodór bądź to metodą Clau-
 dea, bądź też metodą Lindego-Bronna. W dalszej ewolucji stare metody
 wytwórcze utraciły praktycznie całe znaczenie, a ich miejsce zajęły me-
 tody nowe, oparte na następujących założeniach technologicznych: a) katali-
 tyczna konwersja gazu wodnego z parą wodną; b) sprężenie, oziębienie
 i rozdzielanie gazów pochodzenia węglowego; c) katalityczno-termiczny
 rozkład węglowodorów w obecności pary wodnej; d) elektroliza; e) ciśnie-
 niowa redukcja żelaza (metoda Franckego-Messerschmitta) oraz f) rozkład
 żelazokrzemu.

W okresie początkowego rozwoju syntezy amoniaku prawie wszystkie
 fabryki europejskie produkowały wodór na podstawie katalitycznej kon-
 wersji gazu wodnego. Później opinie fachowe podzieliły się. Gdy jedni
 podtrzymywali tezę, iż wodór uzyskany metodą konwersyjną jest najtań-
 szy i wystarczająco czysty, a jego produkcja jest w zasadzie ilościowo
 nieograniczona, to drudzy udowadniali, że wodór wytwarzany z nadmiaru
 gazu koksowniczego jest nie tylko tańszy (zwłaszcza gdy praca użyta na
 sprężenie gazu może być następnie wykorzystana w syntezie NH_3), ale
 ponadto zawiera minimalne ilości niepożądanego w tej syntezie CO , a uzy-
 skana ubocznie frakcja etylenowa (zawierająca ok. 42% C_2H_4) ma dużą
 wartość technologiczną. Nie rozstrzygając tego uzależnionego od warun-
 ków lokalnych sporu trzeba podkreślić, iż metoda konwersyjna dopro-
 wadzona do wysokiego stopnia sprawności dominuje nadal w Europie.

Średni skład chemiczny gazu wodnego, wytwarzanego w dużych i no-
 woczesnych generatorach, jest następujący:



Tak znacznych ilości CO nie można — jak to się czyni z gazami zanieczy-
 szczonymi w nieznanym stopniu przez CO — wyflukiwać ciekłym i prze-
 chłodzonym azotem. W tym wypadku stosuje się natomiast, w zależności
 od dalszych założeń technologicznych, całkowitą lub częściową konwersję
 katalityczną tlenku węgla⁷ według schematu

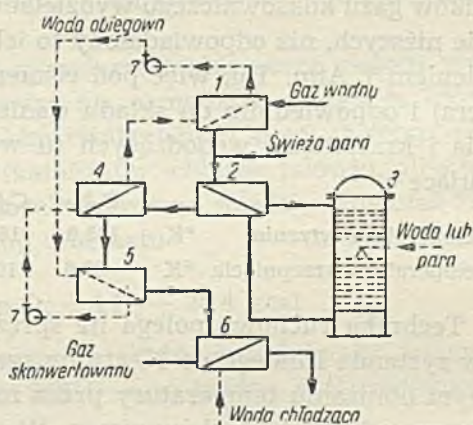


Analiza stanu równowagi tej odwracalnej reakcji wskazuje, że praktycz-
 nie należy pracować w możliwie niskich temperaturach, a więc przy sto-
 sowaniu bardzo aktywnych katalizatorów. Są nimi np. Fe_2O_3 lub ZnO ,
 aktywowane chromem (Cr_2O_3) lub torem; przy takich katalizatorach (lub
 pokrewnych) proces konwersyjny przebiega bardzo sprawnie. Sporadycz-
 nie stosowano również węgiel aktywny. Ponadto wydajność wodoru —
 przy zachowaniu niezmienniej temperatury i tego samego katalizatora —
 zależy od ciśnienia cząstkowego pary wodnej i dwutlenku węgla. Aby więc
 uniknąć stosowania znacznie większego nadmiaru pary wodnej, procesu kon-
 wersyjnego nie forsuje się zbyt daleko, zachowując w przetworzonym
 gazie ok. 3% CO . W razie technologicznej konieczności można jednak

ilość CO obniżyć bardzo poważnie, prowadząc konwersję dwustopniowo: w pierwszym stopniu doprowadza się zawartość CO do ok. 3%; po usunięciu CO₂ w płuczkach ciśnieniowych powtarza się konwersję w stopniu drugim, redukując w ten sposób zawartość CO do minimum. Warto też zaznaczyć, że jakkolwiek reakcja konwersji nie zależy od ciśnienia, w praktyce przemysłowej stosuje się często ciśnienie podwyższone, uzyskując korzystniejsze warunki ruchowe (wydzielenie CO₂, syntezy ciśnieniowe) oraz lepsze wyniki cieplne. Nieco dokładniejszy wgląd w przebieg tego procesu, stosowanego od dawna również przez wytwórnie polskie, podano na rys. III-1.

Gas wodny, oczyszczony od H₂S, wchodzi do wieży 1, zraszanej wodą gorącą (75°C) z obiegu, w celu pobrania części niezbędnej do reakcji pary wodnej; dodatkowe zasilenie świeżą parą wodną otrzymuje gas w drodze do wymiennika ciepła 2. W wymienniku tym gas wodny z parą przegrzewa się, a równocześnie opuszczający piec kontaktowy gorący skonwertowany gas ulega ochłodzeniu. Przegrzany gas wchodzi od góry do konwertora 3; tu przetłacza się go w dół przez perforowane skrzynie z katalizatorem (np. Fe₂O₃ + Cr₂O₃). W temp. powyżej 375°C następuje reakcja konwersji.

Ciśnienie robocze procesu nastawia się według jednego z dwóch sposobów: albo 1,1 ata, albo 13—26 ata. Reakcja ta jest egzotermiczna, a znaczniejsze podwyższenie temperatury wpływa na obniżenie wydajności wodoru; toteż w miarę konieczności pomiędzy skrzynie z granulowanym katalizatorem wstrzykuje się pewną ilość wody kondensacyjnej lub pary. Skonwertowany gas oziębia się systematycznie aż do temperatury otoczenia przepuszczając go przez wymienniki ciepła 2 i 4 oraz przez oddzielacze części pary wodnej 5 zasilane ochłodzoną wodą obiegową, a wreszcie przez urządzenie chłodnicze końcowe 6. Wodę obiegową wprawiają w ruch pompy 7. W instalacjach bezciśnieniowych na każdy 1Nm³ konwertowanego gazu wodnego trzeba doprowadzić 0,4—0,5 kg świeżej pary, a w systemie ciśnieniowym zapotrzebowanie spada o ok. 25%. Gas wychodzący z konwertorów oczyszcza się w ciśnieniowych płuczkach wodnych, połączonych zwykle z turbinami Peltona lub Francisa. Zatrzymane przez te płuczki i następnie wydzielone zanieczyszczenia zawierają średnio 92% CO₂ i 5% H₂; resztę stanowi azot z małymi ilościami CO. Ze 100 obj. surowego gazu skonwertowanego uzyskuje się ostatecznie ok. 70 obj. gazu oczyszczonego.



Rys. III-1. Schemat ruchowy konwersji gazu wodnego

Drugą szeroko stosowaną w światowej technice przemysłowej metodą jest wydzielanie wodoru z gazu koksowniczego, a ostatnio również z gazów resztkowych z procesów uwodornienia, z syntezy węglowodorów, z krakowania itp. Według opublikowanych informacji w okresie przed drugą wojną światową ok. 30% sumarycznego zapotrzebowania wodoru do syntezy NH_3 pokrywano właśnie na tej drodze. Gaz koksowniczy zawiera średnio 40—50% obj. wodoru; przez sprężenie, oziębienie i kondensację frakcyjną gazu można wydzielić wodór w stanie wysokiej czystości. Temperatury wrzenia i krzepnięcia składników tej mieszaniny gazowej (wyrażone w stopniach $^{\circ}\text{K}$) są dość korzystnie zróżnicowane, aby uzyskać zamierzony efekt. Ochładzanie musi być jednak prowadzone stopniowo, gdyż niektóre składniki mogłyby wydzielić się w postaci stałej. Jest też rzeczą oczywistą, że wobec małego ciśnienia cząstkowego poszczególnych składników gazu koksowniczego wydzielać się one będą w temperaturach znacznie niższych, niż odpowiadałoby to ich temperaturom krzepnięcia pod ciśnieniem 1 Atm. Tak więc pod ciśnieniem 12 atn (systemy Lindego, Messera) i odpowiednim do składu ciśnieniu cząstkowym temperatury wrzenia i krzepnięcia wchodzących tu w rachubę gazów trwałych są następujące⁸:

		C_2H_6	C_2H_4	CH_4	CO	N_2	O_2	H_2
Temperatura wrzenia,	$^{\circ}\text{K}$	145,0	154,0	126,0	79,0	79,0	70,0	29,0
Temperatura krzepnięcia	$^{\circ}\text{K}$	89,6	103,8	90,7	68,2	63,2	54,8	14,1

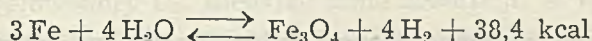
Technika ruchowa polega na sprężeniu surowego gazu koksowniczego (w systemie Lindego do 12 atn, w systemie Claude'a do 25 atn) i stopniowym obniżaniu temperatury przez rozprężanie, przy stosowaniu wysokosprawnych wymienników zimna. W odpowiednich płuczkach gaz uwalnia się od reszty takich zanieczyszczeń, jak CO_2 i H_2S ; po oziębieniu do temp. -10°C wydziela się benzen i homologi oraz prawie całą zawartość pary wodnej; w temp. -45°C usuwa się resztę wody, a w granicach temp. od -110 do -150°C następuje upłynnienie C_3H_6 , C_2H_4 i C_2H_6 . Po wydzieleniu tych składników obniża się temperaturę aż do -190°C , a wówczas skrapla się frakcja metanowa. Resztę gazu przemywa się ciekłym i schłodzonym (w systemie Claude'a do temp. -205°C) azotem. W rezultacie pozostaje wodór z niedużą domieszką zanieczyszczeń (np. CO — 0,005% początkowej objętości). Jeżeli dąży się do zwiększenia wydajności wodoru, to gaz koksowniczy poddaje się czasem uprzedniemu skrakowaniu, zwykle z dodatkiem pary wodnej.

Trzecią metodą produkcji wodoru stosowaną na skalę wielkoprzemysłową (np. w USA) jest termiczny albo katalityczno-termiczny rozkład węglowodorów (np. gazu ziemnego, metanu) w obecności pary wodnej. Zagadnienie to omówiono już poprzednio.

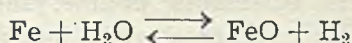
Natomiast tam, gdzie z jednej strony prąd elektryczny jest tani (siły wodne), a ponadto siłownia energetyczna posiada niewykorzystane duże szczyty, z drugiej zaś strony importowany koks jest drogi i trudniej do-

stępny lub gdzie zjawiają się szczególne wymagania technologiczne co do czystości wodoru, można odwołać się do metody elektrolitycznej. Przemysłowo znalazły zastosowanie różne systemy elektrolizerów: z diafragmą, tzw. bipolarne (np. systemu Pechkranza) lub bez diafragmy, tzw. unipolarne. Elektrolitem są tu roztwory NaOH lub KOH (300 g/l) w wodzie destylowanej, uzupełnianej stale z postępowaniem procesu. Temperatura robocza waha się ok. 75—80°C, napięcie wynosi 2,1—2,3 V. W rezultacie otrzymuje się wodór zanieczyszczony niewielką ilością tlenu i tlen z zawartością 0,3—0,1% obj. wodoru. Na wytworzenie 1 Nm³ H₂ i 0,5 Nm³ O₂ zużywa się przy prawidłowym ruchu 5,0—5,3 kWh. W razie potrzeby można oczywiście otrzymać oba gazy z elektrolizy wody, tj. wodór i tlen praktycznie w stanie chemicznie czystym. Resztki tlenu usuwa się z wodoru katalitycznie (rozdrobiona miedź) w temperaturze słabego czerwonego żaru, a wodór eliminuje się z tlenu w temp. ok. 350°C w obecności palladu.

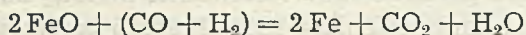
Wreszcie pewne znaczenie zyskały sporadycznie różne inne metody wytwarzania wodoru. Można tu wspomnieć np. o metodzie Bergiusa, która polega na działaniu wody pod wysokim ciśnieniem (150 at) w temp. ok. 340°C albo na bardzo czysty węgiel (katalizator: chlorek talowy), albo na rozdrobione żelazo (katalizator: chlorek żelazawy, miedź). Wówczas zachodzi energicznie reakcja, np. według schematu



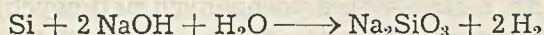
W metodzie Franckego-Messerschmitta na rozżarzony kontakt żelazny kieruje się przegrzaną do temp. ok. 800°C parą wodną pod ciśnieniem 8 atn, a wtedy zachodzi reakcja:



utlenione żelazo redukuje się następnie za pomocą gazu wodnego:



W procesie tym pracującym okresowo stosowane są różne katalizatory (braunsztyń, wypalki pirytowe itp.). Zwykle po fazie wodorowej, trwającej ok. 15 min, następuje faza regeneracyjno-redukcyjna, absorbująca ok. 8 min czasu. Również działając ługiem sodowym na wysokoprocentowy żelazokrzem w temp. 80—90°C można uzyskać wodór według następującego równania:



Wymagania formułowane przez oddziały odbierające wodór są oczywiście w najwyższym stopniu uzależnione od charakteru dalszego procesu wytwórczego. Prawie z reguły wymaga się usunięcia nieorganicznych i organicznych związków siarki. Wymagania jakościowe w stosunku do wodoru przeznaczonego do uwodorniania paliw stałych nie są duże. Często wy-

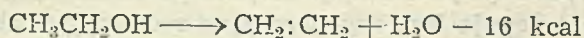
starcza najprostsze oczyszczenie gazu w skrzyniach z wapnem lub w zwykłych skruberach zraszanych roztworem NaOH. Jeżeli wymagany jest wyższy stopień czystości wodoru, a następne operacje mieć będą charakter wysokociśnieniowy, to celowe jest przemywanie gazu w skruberach wodnych ciśnieniowych (20—30 at). Wodór stosowany do redukcji metali powinien być wolny od gazowych związków węgla; z wodoru przeznaczonego do syntezy amoniaku należy usunąć dość dokładnie CO, O₂, H₂O, natomiast N₂ nie jest w tym wypadku uważany za balast. Wreszcie gdy idzie o uwodornienie tłuszczów jadalnych, stosuje się wodór jak najczystszy, możliwie elektrolityczny, a w każdym razie wolny od związków siarki, tlenku węgla i tlenu. Średnia procentowa zawartość H₂ w wodorze produkowanym przemysłowo różnymi metodami jest następująca⁹:

1. Wodór z rozkładu węglowodorów na rozżarzonej koksie (np. w generatorach)	80,0—82,0
2. Wodór z rozkładu węglowodorów w urządzeniach specjalnych	94,0—96,0
3. Wodór z katalitycznej konwersji gazu wodnego	96,0—97,0
4. Wodór z gazu koksowniczego (przez kondensację frakcyjną)	97,0—97,5
5. Wodór otrzymany metodą Franckego-Messerschmitta i pokrewnymi metodami	99,5—99,7
6. Wodór elektrolityczny	99,6—99,8

4. Etylen

Dwa węglowodory nienasycone: etylen i acetylen, łącznie z homologami reprezentują tę grupę nowych, gazowych i wysoko reaktywnych surowców, które ostatnio wywarły szczególnie silny wpływ na kierunek rozwoju nowoczesnej chemii przemysłowej. Poprzez reakcje chlorowania, uwodornienia, uwodnienia, utleniania, polimeryzacji, kondensacji, cyklizacji itd. prowadzą one do uzyskania wielu bardzo cennych materiałów wyjściowych, o szerokiej skali użytkowej i przetwórczej.

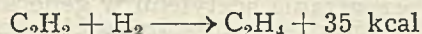
Etylen początkowo produkowano technicznie metodą katalitycznego odwadniania etanolu. Mianowicie pary tego alkoholu przepuszczano nad tlenkiem glinowym, a wówczas w temp. 300—400°C zachodziła reakcja według schematu



Obecnie metoda ta oceniana jest — w warunkach pokojowych — jako nieekonomiczna. W krajach rozporządzających dużymi ilościami etylenu z innych źródeł (np. z krakowania pochodnych naftowych) założenia technologiczne zostały nawet wręcz odwrócone; np. w USA powyżej 60% sumarycznej ilości alkoholu etylowego wytwarza się z etylenu, co umożliwiło bardzo wydatne obniżenie ceny alkoholu¹⁰.

Najpoważniejsze ilości węglowodorów olefinowych, a w tym i etylenu, uzyskuje się dziś jako produkt uboczny przy krakowaniu cięższych pochodnych naftowych. Ponadto źródłem etylenu może być częściowe

uwodornienie katalityczne acetyleny w temperaturze ok. 270°C w obecności palladu osadzonego na żelu kwasu krzemowego, w myśl równania



przy czym ciepło reakcji odprowadza się za pomocą okresowego zasilania reaktora gorącą wodą pod ciśnieniem 8 at.

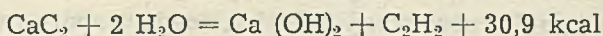
Obok wymienionych procesów wytwórczych rozwinięto w ostatnich dziesięcioleciach na skalę przemysłową i inne metody, polegające w zasadzie na wydzielaniu etylenu z gazów koksowniczych, z gazów resztkowych różnych syntez, z gazów powstających przy produkcji acetyleny metodą łukową itd. poprzez skraplanie i rozfrakcjonowanie metodą Lindego.

Wobec nieustannego wzrostu znaczenia etylenu zastosowano ostatnio bardzo interesującą pod względem technologicznym metodę tzw. hyper-sorpcji¹¹ do rozdzielania niskoprocentowych mieszanin węglowodorów gazowych zawierających między innymi etylen. Adsorbentem jest w tym wypadku węgiel aktywny, rozdrobniony i spadający stale w kolumnie w przeciwnym kierunku do ruchu gazów węglowodorowych, płynących do góry pod ciśnieniem ok. 50 at. Silnie oziębiony węgiel aktywny adsorbuje wszystkie węglowodory C_2 — C_4 ; ale w dolnej, ogrzewanej części kolumny następuje silna desorpcja węglowodorów C_3 i C_4 , które płynąc ku górze w środkowej, chłodniejszej części kolumny wypierają z powierzchni węgla aktywnego węglowodory C_2 , ulegając same adsorpcji. W specjalnej kolumnie rektyfikacyjnej frakcjonuje się następnie węglowodory C_2 , tj. etylen i etan, uzyskując w wyniku końcowym etylen 93-proc.

W warunkach specjalnych — np. wojennych, przy trudnościach dostawy itp. — w rachubę mogą jednak wchodzić i mniej ekonomiczne metody pracy. Tak np. w Niemczech pod koniec drugiej wojny, produkcja etylenu wynosząc przeszło 200 tys. t rocznie pochodziła z następujących źródeł: 46% przypadło na metodę acetylenową, 22% uzyskiwano z procesów krakowania, 18% otrzymywano przy przerobieniu etanolu, 8% oparto na metodzie rozkładu gazu koksowniczego w aparatach Lindego i 6% wytworzono innymi metodami. Ale — według stanu z 1939 r. — koszt własny etylenu uzyskanego ubocznie przy krakowaniu produktów naftowych był o połowę niższy niż etylenu otrzymanego przez uwodornienie acetyleny, a tym bardziej od etylenu wytworzonego przez odwodnienie etanolu.

5. Acetylen

Przez długi okres czasu acetylen był związany nawet pojęciowo z karbidem. Do 1925 r. w praktyce przemysłowej i technicznej nie stosowano innej metody produkcji C_2H_2 jak rozkład większych lub mniejszych porcji granulowanego karbidu znacznym nadmiarem wody. Zachodzi wówczas następująca reakcja:



Z rozwojem stosowalności acetyleny jako surowca chemicznego ujawniły się duże niedogodności tej metody. Wobec niebezpiecznych konsekwencji miejscowego przegrzania acetyleny w generatorze produkcja musiała być stosunkowo powolna, a duże ilości półciekłego szlamu o przykłej woni powodowały niemałe trudności dla zakładów przetwórczych. Usprawniono więc metodę karbidową, przeciwstawiając procesowi mokremu — proces suchy. Istota nowości polegała na tym, że drobny lub nawet pylisty karbid wprowadzano systemem ciągłym do górnej części wysokiego generatora (wytwornicy), gdzie przy ruchu obrotowym i za pomocą zgarzniaczy karbid przesuwają się powoli z górnych talerzy w dół; równocześnie na każdy kilogram karbidu wstrzykuje się dyszami ciężarowo równą ilość wody w postaci mgły, tj. o 0,5 kg więcej niż teoretycznie wymaga rozkład 1 kg CaC_2 . Przy tej ilości wody rozkład karbidu zachodzi do końca, a wywiązane w reakcji ciepło powoduje odparowanie całego nadmiaru wody, tak że z dolnej partii wytwornicy odbiera się suchy, spylony i stosunkowo dość czysty wodorotlenek wapniowy. Uzyskany w ten sposób acetylen musi być jednak poddany procesowi dokładnego oczyszczania: początkowo przez przemywanie rozcieńczonym kwasem siarkowym, następnie silnie rozcieńczoną wodą chlorową i wreszcie roztworem wodorotlenku sodowego.

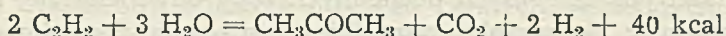
Współcześnie istnieją jednak dwie dodatkowe metody produkcji acetyleny nie związane z karbidem; i choć — w przeciwstawieniu do metod otrzymywania z karbidu — nie można przy ich pomocy uzyskać acetyleny o dużym stężeniu to jednak dla wielu celów przemysłowych posiadają one niemałe znaczenie. Tak więc operując cyrkulującymi gazami, zawierającymi w większych ilościach węglowodory, przeprowadzić można w wysokiej temperaturze łuku elektrycznego znaną zresztą od dawna reakcję polegającą na rozbiciu cząsteczki np. metanu



W ciągu całych dziesięcioleci nie korzystano praktycznie z tej reakcji, gdyż w wytworzonej bardzo wysokiej temperaturze łuku acetylen ulegał rozpadowi na pierwiastki, a wydzielona sadza uniemożliwiała w końcu kontynuowanie ruchu. Trudności te opanowano następnie przez przeprowadzanie rozcieńczonego azotem gazu przez piec elektryczny ruchem spiralno-stycznym przy olbrzymiej szybkości liniowej przepływu ok. 1000 m/sek; natychmiast po opuszczeniu reaktora gorący gaz wchodzi do specjalnej komory, w której pod działaniem rozpylonej wody obniża się temperaturę do ok. 150°C, a więc grubo poniżej granicy rozkładu gazów. Przemysłowo znalazły zastosowanie duże piece łukowe (7,8 kV i ok. 900 A) z tym że ok. 50—60% energii elektrycznej może być przekształcone w energię chemicznie użyteczną. Jest też rzeczą znaną, że acetylen w wysokich temperaturach ulega skomplikowanym procesom kondensacyjnym. Toteż i w tym wypadku utworzony acetylen zawiera sporo zanieczyszczeń,

jak dwuacetylen (rozkładający się samorzutnie), etylo-, metylo-, fenylo- i winyloacetylen, allilen, cyjanowodór, benzen, naftalen, nieco sadzy i in., których usunięcie jest dość skomplikowane. Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się stosując płuczki ciśnieniowe (ciśnienie ruchowe ok. 18 atn). Zużycie energii na 1 kg wytworzonego tą metodą acetylenu wynosi przy przerobie gazu ziemnego ok. 11 kWh, a przy przerobie gazów z procesu uwodornienia ok. 8,5 kWh.

Drugą, lecz jeszcze nowszą metodą jest tzw. tlenowa metoda produkcji acetylenu, która polega na częściowym i ostrożnym spalaniu CH_4 pochodzącego z różnych mieszanin gazowych, np. z gazu koksowniczego. Z takiego gazu wydziela się cytowaną już metodą Lindego (albo pokrewną) wodór z domieszką azotu, kierując go do syntezy amoniaku; CO poddaje się konwersji, a po oddzieleniu CO_2 skonwertowany gaz dołącza się do tej samej syntezy. Metan zaś z niedomiarem tlenu, stosując bardzo znaczne prędkości przepływu, kieruje się do specjalnych palników, gdzie w wyższej temperaturze zachodzi częściowo pożądana reakcja. Gorące produkty reakcji ochładza się niezwłocznie wodą do temp. 80—90°C. Ostatecznie stężenie acetylenu nie jest duże (8—9%); gaz ten, po oczyszczeniu, ale łącznie z parą wodną przetwarza się bezpośrednio w piecach kontaktowych (katalizator ZnO , temperatura robocza 400°C) na aceton wg reakcji



W Niemczech w okresie wojny i konieczności wytwarzania dużych ilości zamiastek kauczuku produkowano rocznie ok. 440 mln Nm^3 acetylenu, w tym 86% w oparciu o przeróbkę karbidu i 14% dwoma innymi metodami¹².

6. Inne gazy techniczne

Jeszcze kilka innych gazów technicznych zyskało w ostatnich kilku dziesięcioleciach niemałe znaczenie jako surowce chemiczne. Przede wszystkim trzeba wymienić azot, który poprzez szereg syntez zrewolucjonizował od podstaw stary przemysł związków azotowych. W praktyce przemysłowej uzyskuje się azot do syntez względnie do oczyszczania innych gazów technicznych metodą skroplenia i rozdzielania powietrza. Produkcja ta jest funkcyjnie związana z wytwórczością tlenu, a w sporadycznych wypadkach wydziela się również niektóre z gazów szlachetnych, przede wszystkim argon, hel, neon i krypton. Inną metodą produkcji azotu jest spalanie czystego wodoru w powietrzu i usuwanie utworzonej w reakcji pary wodnej.

Również tlenek węgla wytwarzany w bardzo znacznych ilościach w procesach generatorowych, wielkopieczowych, w piecach karbidowych itd. zyskuje coraz większe znaczenie w technice przemysłowej. Zarówno bezpośrednio, jak i pośrednio — przez proces konwersyjny — uczestniczy on w wielkich syntezach nieorganicznych i organicznych. Wreszcie i osta-

tnie ogniwo utlenienia węgla — dwutlenek węgla, odgrywające dość znaczną rolę w procesach nieorganicznych, wciągnięte zostało obecnie jako surowiec do niektórych procesów przetwórczych w organicznej chemii przemysłowej.

Rozdział II

PETROCHEMIA

1. Wiadomości ogólne

Gdyby mogła istnieć porównawcza skala pomiarowa przewrotu dokonanego w ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci w ramach całej technologii chemicznej, to czołowe miejsce w takim zestawieniu przypadłoby niewątpliwie ropie naftowej, jej pochodnym i produktom związanym z nią genetycznie. Wszystko bowiem w tej dziedzinie uległo radykalnej zmianie i głębokiemu przewartościowaniu.

Przesunęła się gwałtownie lokalizacja światowych zapasów ropy w przetrzeniu; wprost bezprzykładnie uwielokrotniła się produkcja ilościowo; skala wartości poszczególnych pochodnych ropy odwróciła się, a równocześnie podniosły się wysoko wszystkie wymagania jakościowe w stosunku do tych produktów; zmieniły się cele i założenia technologiczne, zróżnicowały się wszechstronnie nowe metody przetwórcze, a ewolucja szybko przesunęła dominujący akcent produkcyjny ropy z materiału oświetleniowego, przez paliwa silnikowe i smary na całe grupy podstawowych surowców nowoczesnej chemii organicznej. Dawne wyobrażenie, że każda ropa zawiera jakościowo ściśle określone frakcje i składniki o ustabilizowanych własnościach fizycznych i chemicznych, w dokładnie oznaczonych ilościach, należy już do nieaktualnej przeszłości. Obecnie charakter chemiczny surowca nie decyduje samodzielnie ani o technice przetwórczej ropy naftowej, ani tym bardziej o ilości i jakości uzyskanych z niej produktów. Czas zmienił rolę: chemia i mechanika przetwórcza dopasowane zostały świadomie i celowo do nowo powstającego zapotrzebowania i do nowych wymagań jakościowych. Wpływy postronne, powodujące ciągłość zmian w metodach produkcji paliw ciekłych i smarów pochodzenia naftowego, w wykorzystaniu tworzących się w tych procesach gazów węglowodorowych, w wydzielaniu coraz liczniejszych grup nowych materiałów wyjściowych dla niepaliwowego przemysłu chemicznego docierały z wszystkich stron. Silniki różnego typu: niskoprężne (gaźnikowe), wysokoprężne, odrzutowe wymagają paliw ciekłych o bardzo różnych właściwościach. Wprowadzenie do użytku maszyn szybkobieżnych, aparatów operujących często wysokimi temperaturami i ciśnieniami albo wysoce reaktywnymi gazami, a wreszcie pojawienie się urządzeń technicznych służących do wytwarzania energii atomowej musiało oczywiście wy-

wołać rewolucję w zakresie produkcji smarów pochodzenia naftowego i nienaftowego. Ponadto wszystkie nowoczesne i postępowe tendencje przenikające całą technologię chemiczną, opierającą się na metodach termicznych, fizykochemicznych, katalitycznych, czysto chemicznych itd. stały się częścią składową również przemysłu naftowego. W rezultacie tematyka technologiczna nafty wypełniała się wciąż nowymi zadaniami i nowymi rozwiązaniami technicznymi.

Nie wchodząc na razie w szczegóły można stwierdzić, że najbardziej prymitywna, okresowa i uciążliwa destylacja mająca na celu przede wszystkim „odbenzynowanie“ ropy, co było synonimem uszlachetnienia pozostałości zawierającej najcenniejszą wówczas frakcję naftową, zadowalała jako metoda przetwórcza aż do początkowych lat bieżącego wieku; w następnym dziesięcioleciu produkcja lekkich i cięższych paliw silnikowych umocniła swoje znaczenie, nie przekraczając jednak ilościowo 10—15% ciężaru surowca. Od tego czasu, przy ciągłym rozwoju wydobycia surowej ropy i doskonaleniu się techniki motoryzacyjnej, zrealizowano stopniowo na skalę coraz bardziej wielko-przemysłową dwie ważne nowości: system okresowy przeróbki ropy zastąpiono systemem ciągłym, a równocześnie w celu zwiększenia uzysku wyżej oktanowych paliw typu benzynowego poczęto wprowadzać powszechnie do rafinerii metody termicznego krakowania surowca lub jego czystych pochodnych. Ta nowa i sprawna technika przetwórcza zaspokoili wymagania paliwowe i chemiczne na okres zaledwie lat kilkunastu. W latach trzydziestych zanotowano dalsze przełomowe osiągnięcie: wprowadzono wówczas do praktyki przemysłowej selektywny w skutkach i subtelnie reagujący sposób krakowania katalitycznego, w różnych odmianach wykonawczych. Wspomniane osiągnięcia — dawniejsze i najnowsze — zezwoliły na parokrotne zwiększenie uzysku benzyny i gazołiny w stosunku do ilości przetworzonego surowca oraz na wybitne podwyższenie ich własności przeciwstukowych. Po upływie kilku lat i te tak skuteczne osiągnięcia okazały się niedostateczne i to głównie z punktu widzenia jakościowego. Toteż zastosowano wiele nowych pomysłów racjonalizatorskich, nowych i wysoce pomysłowych metod zmierzających do przebudowy strukturalnej cząsteczek różnych węglowodorów gazowych na cząsteczki większe i cięższe, zgodnie z wymaganiami i potrzebami współczesnej techniki motoryzacyjnej. Ostatecznie cały dokonany postęp w tej dziedzinie znalazł wymowne odbicie w fakcie, że nakłady inwestycyjne na porównawczą jednostkę przerobu ropy naftowej w latach 1910—1950 wzrosły przeszło 18-krotnie¹³, a produkcja benzyn mogła w zasadzie przekraczać i w sporadycznych wypadkach istotnie znacznie przekraczała 50% w stosunku do przerobionego surowca. Równocześnie rozwiązany został w najszerszej mierze czołowy postulat motoryzacyjny, podkreślający konieczność dysponowania paliwem wysokooktanowym względnie wysokocetanowym.

Ten wciąż przyspieszany rozwój racjonalizatorski miał jednak i ten

skutek, że zaciemnił nieco obraz walorów poszczególnych metod pracy oraz utrudnił dokładne i przejrzyste sklasyfikowanie nowych procesów. Za pomocą tych samych urządzeń można tu rozwiązywać bardzo różnorodne zadania technologiczne i odwrotnie stosując najrozmaitsze metody pracy i odmienne instalacje można zmierzać do identycznego rezultatu końcowego. Rozważając więc uszeregowane w ten czy w inny sposób zagadnienia technologiczne nafty nie można zapominać, że różnorodne reakcje chemiczne, różne założenia produkcyjne realizowane w oparciu o różne środki operacyjne zazębiają się wciąż o siebie. Prawie każda metoda przeróbki ropy i jej pochodnych powiązana jest współcześnie z procesem lżejszego lub silniejszego krakowania, czyli takiego rozkładu termicznego produktów, w którym cząsteczki cięższe, poprzez różnorodne i skomplikowane reakcje chemiczne pierwotne i wtórne ulegają w znacznej części rozbiciu na cząsteczki prostsze, lżejsze i lotniejsze. Jest to bowiem droga, która nie tylko zapewnia podwyższenie wydajności frakcji lekkich (benzynowych) z ropy, ale również wpływa decydująco na podniesienie liczby oktanowej benzyny. Jednakże krakowanie połączone jest często z izomeryzacją, uwodornieniem lub polimeryzacją, polimeryzacja i uwodornienie z alkilowaniem, odwodornienie z aromatyzacją itp. Wszystko to — łącznie z długim szeregiem zmiennych parametrów ruchowych, wywierających szczególnie silny i konkretny wpływ na rezultaty termicznej przeróbki tak skomplikowanej mieszaniny związków organicznych, jaką jest ropa naftowa — spowodowało, że ta część technologii rozszerzyła wybitnie obszar swoich zainteresowań, a więc, że tematyka ta stała się obecnie bardzo rozległa i zróżnicowana. W tych warunkach trzeba świadomie ograniczyć analizę do najważniejszych zjawisk, do nowych i przełomowych osiągnięć i zdobyczy, wysuwając na plan pierwszy trzy grupy zagadnień o dalekosiężnym znaczeniu przemysłowym: zagadnienie paliw silnikowych, zagadnienie chemicznych materiałów wyjściowych pochodzenia naftowego oraz zagadnienie smarów.

Skłonność paliw ciekłych do wysoce niepożądanego tzw. detonacyjnego spalania w silnikach (stukania) wiąże się przede wszystkim z chemiczną budową węglowodorów i jest oznaczana wskaźnikowo liczbą oktanową; dla paliw stosowanych do napędu różnych silników wysokoprężnych, niegaźnikowych, np. typu dieslowskiego, miarodajna jest liczba cetanowa, ustalana według umownie przyjętych wzorców. Nie wchodząc obecnie w szczegóły tego ważnego i dość złożonego zjawiska¹⁴ należy stwierdzić, że im wyższą, tj. im bliższą lub nawet przewyższającą 100 liczbę oktanową posiada dane paliwo typu benzynowego, tym równiej i spokojniej, tym wydawniej i dłużej pracować będzie silnik gaźnikowy. Otóż dla nowoczesnych, wysokoprężnych silników liczba oktanowa benzyn uzyskiwanych bezpośrednio z destylacji ropy, a wynosząca w niekorzystnych przypadkach 20—40, średnio zaś nie przekraczająca 50—55 jest stanowczo za niska¹⁵. Toteż benzyny takie muszą być przetwarzane różnymi metodami,

tak by ich liczba oktanowa nie spadała znacznie poniżej np. 70, a w określonych wypadkach — np. gdy idzie o większość normalnych, nieodrzuconych silników lotniczych — by osiągała granice od 90 do powyżej 100. Ale obok tego postulatu jakościowego wszechstronny rozwój motoryzacji sformułował również i postulat ilościowy. Idzie więc o takie pokierowanie chemią i technologią przerobu ropy naftowej, aby uzyskać możliwie najwyższe wydajności wysokooktanowanych paliw ciekłych typu benzynowego. Trzecim zasadniczym celem technologicznym jest postulat racjonalnego wykorzystania węglowodorowych frakcji gazowych oraz substancji odznaczających się wysokim stopniem lotności do przeróbki i produkcji zarówno wysokogatunkowych paliw ciekłych, jak też i licznych materiałów surowcowych czy wyjściowych, stosowanych dziś tak szeroko w chemii przemysłowej. Te frakcje gazowe, służące do niedawna jako odpadkowe paliwo w procesach rafineryjnych lub pokrewnych, stały się ostatnio najcenniejszym surowcem w licznych procesach przetwórczych. Jak dalece sytuacja w tej dziedzinie uległa zmianie można wywnioskować na podstawie następujących faktów:

Na początku lat trzydziestych te uboczne produkty gazowe, powstające przy przerobie ropy i jej pochodnych, nie były jeszcze statystycznie wyodrębniane; ale już w 1949 r. np. w USA samego tylko propanu i butanu w stanie skroplonym wytworzono nie mniej niż 6 mln. t. Z węglowodorów parafinowych wytwarza się obecnie wysoce reaktywne substancje, nitroparafiny; chloro- i bromopochodne lekkich węglowodorów służą do metylowania czy etylowania wielu związków organicznych, a ponadto do produkcji np. doskonałych rozpuszczalników oraz etylocelulozy, następnie czteroetylnego ołowiu lub bromku etylenu, tj. dodatków przeciwstukowych do niektórych benzyn; sześciochloroetan zyskał znaczenie jako namiastka kamfory, a katalityczne i częściowe utlenianie parafin prowadzi do otrzymania kwasu octowego, wyższych kwasów tłuszczowych itd. Najważniejszą zdobyczą jest jednak to, że niższe węglowodory parafinowe, w szczególności gaz ziemny i gazy powstające przy przerobie produktów naftowych mogą być obecnie przetwarzane bądź to na acetylen, bądź też na olefiny — jak etylen i najbliższe homologi — które stały się punktem wyjścia dla lawinowego rozwoju wielu syntez organicznych. Takie węglowodory z grupy olefin, jak etylen, propylen i butyleny, stosuje się obecnie na wielką skalę do wytwarzania alkoholi, kwasów, wielu rozpuszczalników, wysokogatunkowych smarów syntetycznych, kauczuku syntetycznego itd. Różne tworzywa sztuczne, jak opanol, vitanex, izolen, są produktami polimeryzacji izobutyleny w obecności fluorku borowego; w rozwijającej się szybko i wszechstronnie produkcji tworzyw sztucznych znalazły zastosowanie takie pochodne, jak np. chlorek winylu ($\text{CH}_2 : \text{CHCl}$), asymetryczny dwuchloroetylen ($\text{CH}_2 : \text{CCl}_2$), a od 1943 r. czterofluoroetylen ($\text{CF}_2 : \text{CF}_2$). Ostatnio zaś podjęto usiłowania, by na podstawie tych materiałów wyjściowych wytworzyć kwas adypinowy i sześciometylenodwuaminę, ważne

półprodukty do fabrykacji poliamidów (nylon, stylon, perlon). Podobnych przykładów w tej dziedzinie można oczywiście przytoczyć znacznie więcej. Trzeba natomiast stwierdzić za W. Świątosławskim¹⁶, że na takiej właśnie podstawie: „powstał nowy fragment technologii chemicznej, zwany petrochemią, a który zajmuje się przebudową ropy i jej pochodnych na wszelkiego rodzaju produkty chemiczne, należące do wszystkich klas i grup związków organicznych“.

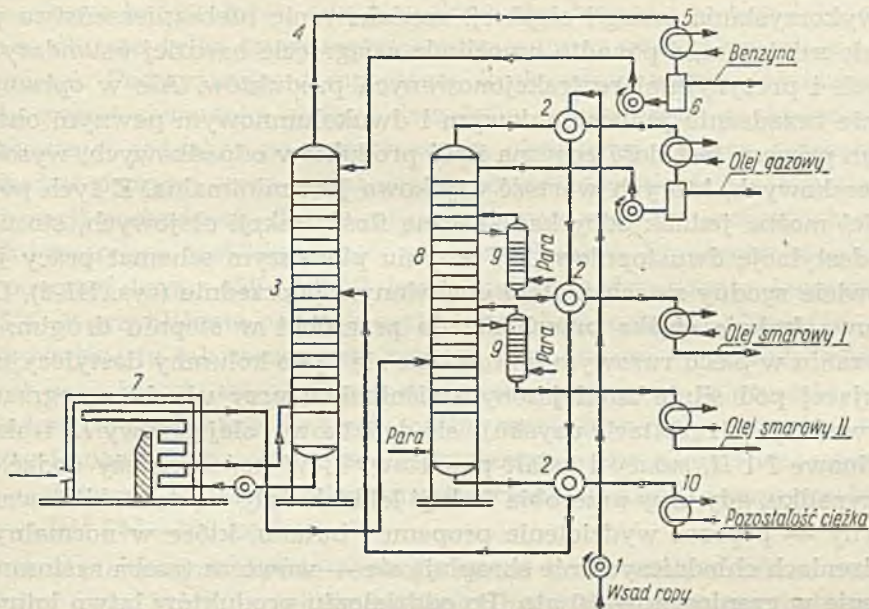
2. Ropa naftowa

Wszystkie wielokrotnie i autoratywnie ogłaszane przewidywania co do granic możliwej do osiągnięcia maksymalnej produkcji ropy naftowej i co do bliskiego terminu wyczerpania głównych jej zasobów nie znalazły dotychczas realnego potwierdzenia. W przeliczeniu na wartości kaloryczne współczesna produkcja ropy łącznie z gazem ziemnym zbliża się już do granicy reprezentowanej przez światowe wydobycie węgla kamiennego i stanowi rzadki rekord eksploatacyjny; zarazem okazało się konieczne coraz częstsze korygowanie ustalonych uprzednio zasobów ropy w złożach¹⁷, gdyż oceny były z reguły za niskie i niedokładne. Niemniej jednak trzeba stwierdzić, że zapotrzebowanie na produkty naftowe typu benzynowego wzrasta nadal nieco intensywniej niż intensywnie wzrastające wydobycie i przerób ropy naftowej. Względna równowaga utrzymuje się głównie dzięki ciągłemu postępowi technologicznemu w zakresie wykorzystania nie tylko samej ropy, ale i gazów ziemnych oraz innych gazów pochodzenia naftowego do przerobu na paliwa silnikowe. Natomiast metody upłynniania paliw stałych względnie syntetyzowania paliw ciekłych — stanowiące tak ogromne osiągnięcie technologiczne — w sumarycznym pokryciu światowego zapotrzebowania na paliwa silnikowe nie odgrywają dotychczas poważniejszej roli. Zdecydowana przewaga należy nadal do produktów naftowych.

Przełomowym faktem w technologii ropy naftowej było wprowadzenie do przemysłu w połowie lat dwudziestych nowego systemu destylacji ciągłej, przy zastosowaniu podwyższonego ciśnienia i ogrzewania w tzw. piecach rurowych. Ciągłą destylację ropy naftowej prowadzi się często przy zastosowaniu metody jednostopniowej, dwukolumnowej (rys. III-2). Mechanizm pracy ruchowej jest tu w zasadzie następujący:

Podgrzaną surową ropę przeprowadza się w razie potrzeby przez ciśnieniowe zbiorniki osadowe, w których w ciągu ok. 1 godz. wydzielają się: woda, sole i stałe zanieczyszczenia. Tak przygotowany ładunek surowca przetłacza się pompą 1 pod ciśnieniem kilku atmosfer, kolejno przez szereg wymienników ciepła 2, w których stopniowo podgrzewa się on coraz mocniej. Następnie podgrzaną ropę wprowadza się do pierwszej kolumny frakcyjnej 3, w której reguluje się ciśnienie według wymagań stawianych benzynie destylacyjnej. Z reguły ciśnienie to jest niższe od początkowego, tj.

tego, pod którym ropa wpływa do kolumny. Wówczas składniki najlżejsze, benzynowe, odpływają z górnej części kolumny przewodem 4 przez chłodnicę 5 do ruchowego zbiornika benzynowego 6. Odbenzynowana reszta ścieka w dół pierwszej kolumny 3, skąd tłoczy się ją pompą do rurowego pieca grzewczego 7. Część ogrzanej tu ropy może być obiegowo wprowadzona



Rys. III-2. Przebieg destylacji ciągłej ropy naftowej systemem jednostopniowym, dwukolumnowym

z powrotem do dolnej przestrzeni kolumny 3, gdy zachodzi potrzeba podniesienia w niej temperatury; główną jednak ilość surowca z temp. ok. 380—400°C wprowadza się do drugiej kolumny frakcyjnej 8, gdzie przy doprowadzeniu przegrzanej pary wodnej zachodzi właśnie rozdzielenie ropy na frakcję. Ta kolumna może być połączona z dwoma (lub więcej) kolumnami pomocniczymi 9 w celu zwiększenia selektywności frakcjonowania. Górą kolumny 8 odchodzą pary najbardziej lotnego oleju gazowego, dążąc przez wymiennik ciepła 2 i chłodnicę do odpowiedniego zbiornika. Produkty cięższe (olej smarowy I i II) przez zasilane przegrzaną parą kolumny pomocnicze odpływają do własnych wymienników, chłodnic i zbiorników. Wreszcie z samego dołu kolumny 8 przez wymienniki ciepła i chłodnice 10 ściekają produkty wysokocząsteczkowe, jako pozostałość podestylacyjna.

W praktyce przemysłowej pracują również urządzenia bardzo proste, posiadające tylko jedną kolumnę frakcyjną, przy ciśnieniach rzędu kilkunastu atmosfer. Trzeba jednak stwierdzić, że system dwukolumnowy jest bardziej precyzyjny i w porównaniu z jednokolumnowym posiada pewne ważne zalety. Oddzielając bowiem frakcje najlżejsze jeszcze przed wprowadzeniem ropy do pieca rurowego można stosować niższe ciśnienia przy

wyższej wydajności frakcji ciekłych i przy tworzeniu się niedużej ilości gazów trwałych. W porównaniu z dawną metodą destylacji okresowej lub nawet ciągłej z kotłów opisany system ciągły zapewnia znaczne zintensyfikowanie przerobu przy usunięciu bardzo uciążliwej pracy fizycznej, wyraźne ograniczenie natężenia procesów rozkładowych, wyższy współczynnik wykorzystania energii cieplnej, zredukowanie niebezpieczeństwa pożaru do minimum, a ponadto umożliwia osiągnięcie bardziej ustandaryzowanych i precyzyjniej rozfrakcjonowanych produktów. Ale w opisanym właśnie urządzeniu jednostopniowym i dwukolumnowym pewnym obciążeniem procesu jest dość znaczna ilość produktów odpadkowych, wysokocząsteczkowych, których wartość użytkowa jest minimalna. Z tych pozostałości można jednak odzyskać znaczną ilość frakcji olejowych, stosując tzw. destylację dwustopniową. W stopniu pierwszym schemat pracy jest całkowicie zgodny ze schematem omówionym poprzednio (rys. III-2). Odpadkowa frakcja ciężka przechodzi do przeróbki w stopniu drugim; po podgrzaniu w piecu rurowym wprowadza się ją do kolumny destylacyjnej, pracującej pod silnie zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu przegrzanej pary wodnej. W rezultacie uzyskuje się dodatkowo: olej gazowy II, frakcje parafinowe I i II, smary i asfalt ponaftowy¹⁹. W końcu należy dodać, że w przypadku, gdy przy przerobie frakcji lekkich dąży się do stabilizowania benzyny — poprzez wydzielenie propanu i butanu, które w normalnych urządzeniach chłodniczych nie skraplają się — wówczas trzeba zastosować ciśnienie w granicach 6—10 atn. Po oddzieleniu produktów łatwo lotnych w temperaturze otoczenia uważa się benzyny za ustabilizowane.

3. Procesy krakowania ropy i jej pochodnych

Współcześnie wszystkie pochodne ropy naftowej: ciekłe i gazowe podaje się z reguły reakcjom krakowania. W procesie takim operuje się zwykle temperaturami od 400 do 600°C, ciśnieniami wahającymi się w bardzo szerokich granicach oraz często różnymi katalizatorami i dlatego jest on w praktyce dość skomplikowany. Różne bowiem węglowodory zawarte w pochodnych naftowych podlegają w różnych granicach temperatury najpierw rozkładowi, a następnie łącznie z produktami pirolizy dalszym reakcjom wtórnym. Tak więc parafiny, stanowiące w wielu ropach jeżeli nie wyłączną, to przynajmniej główną grupę składową, pod wpływem wyższej temperatury i ciśnienia rozpadają się na lżejsze węglowodory nasycone, parafinowe i na węglowodory nienasycone, olefinowe. Olefiny te w temperaturze powyżej 550°C ulegają reakcjom wtórnym, przekształcając się w węglowodory naftenowe i aromatyczne oraz w koks. Wpływ parametrów ruchowych jest w tych procesach dość znaczny. Tak np. operując stosunkowo niskimi temperaturami i wysokimi ciśnieniami powoduje się pękanie długich łańcuchów parafinowych przeważnie w środku; natomiast krótkie łańcuchy w temperaturach wysokich i przy niskich ciśnie-

niach odrywają zwykle ogniwa końcowe. W niektórych ropach znajdują się w dużych ilościach nie parafiny, ale nafteny; w warunkach termicznych właściwych dla krakowania, cząsteczki najlżejsze ulegają szybko rozkładowi, cząsteczki 5-członowe są najodporniejsze, a 6-członowe oddzielają wodór i przechodzą w węglowodory aromatyczne. Te ostatnie stosunkowo bardzo łatwo odrywają łańcuchy boczne i to tym łatwiej, im one są dłuższe; tylko grupy metylowe związane są szczególnie silnie z pierścieniami. Podwyższając temperaturę krakowania można też stwierdzić stały wzrost zawartości olefin i dwuolefin w benzynach pochodzenia parafinowego; jednakże po przekroczeniu określonej granicy temperatury zachodzić poczyna coraz wyraźniej proces odwodornienia i następnie aromatyzacji pochodnych. Temperatura odgrywa więc we wszystkich zabiegach i metodach krakowania rolę pierwszoplanową. Empirycznie ustalono, że powyżej temp. 450—500°C każde dalsze podwyższenie temperatury o 15°C w przybliżeniu podwaja szybkość reakcji rozkładu. Ciśnienie — nie odgrywające tu tak zasadniczej roli jak temperatura — powoduje jednak dosyć poważne skutki: pod jego wpływem tworzy się w procesie więcej pożądaných produktów ciekłych, wyżej cząsteczkowych, natomiast mniej gazów i koksu. Sumarycznie proces krakowania jest silnie endotermiczny; w przybliżeniu na każdy kilogram utworzonej benzyny i gazu trzeba doprowadzić 250—300 kcal.

Już w pierwszym okresie rozwoju metod krakowania ustalono dwa zasadnicze cele, które na tej drodze mogą być z powodzeniem realizowane. Metodami krakowania zmierzano więc:

1) do przebudowy cięższych i mniej użytecznych frakcji naftowych — poczynając od oleju gazowego, a kończąc na wysokocząsteczkowych pozostałościach destylacyjnych ropy — na benzyny i oleje lżejsze;

2) do przebudowy cięższych, typowo parafinowanych, mniej lotnych i niskooktanowych benzyn na paliwo zasobniejsze w węglowodory nienasycone i aromatyczne oraz izoparafiny, a więc na produkty reaktywniejsze i o wyższej liczbie oktanowej.

Do osiągnięcia obu tych celów wystarczał w zasadzie zabieg ściśle pirolytyczny, który stał się istotnie podstawą rozwoju różnych metod krakowania termicznego pochodnych ropy, a przede wszystkim benzyn.

Z upływem czasu, pod naporem nowych, znacznie wyższych wymagań motoryzacyjnych, przy współdziałaniu twórczych koncepcji naukowych i racjonalizatorskich oraz pod wpływem nagromadzonych doświadczeń technicznych, cele technologicznej przeróbki poczęły się uzupełniać i zmieniać, a środki operacyjne różnicować. Prosty zabieg termiczny nie zaspakajał już wszystkich wymagań i potrzeb. Przede wszystkim więc łącznie z rozwojem lotnictwa poczęło silnie wzrastać zapotrzebowanie na benzyny specjalne, coraz wyżej oktanowe; aby dojść do tego celu należało często prowadzić proces krakowania dwustopniowo, poddając daną frakcję przed głębokim skrakowaniem przemianie wstępnej w warunkach łagodniej-

szych. Równocześnie metody te poczęto stosować do wytwarzania węglowodorów olefinowych lub nawet aromatycznych, przeznaczonych do dalszej przeróbki chemicznej. Usiłowania podjęte w celu przeprowadzenia nienasyconych węglowodorów gazowych w wysokooktanowe paliwa ciekłe wykazały, że trzeba odwołać się w tym wypadku do pomocy szeregu innych operacji fizykochemicznych. W ten sposób poczęły powstawać nowe metody kompleksowe, łączące w jeden system procesy krakowania z uwodornieniem, z odwodornieniem, z cyklizacją, z polimeryzacją, z częściowym utlenianiem węglowodorów itp. Zarazem niektóre cele przetwórcze lub paliwowe wymagały produktów o ściśle określonym składzie chemicznym, a więc albo o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych czy izozwiązków, albo też z możliwie całkowitym eliminowaniem szeregu drobnych zanieczyszczeń, jak np. związków siarki. W rezultacie na marginesie procesów krakowania produktów naftowych wyrosły, a następnie rozwinęły się w skali wielkoprzemysłowej przeróżne metody uzupełniające, pomocnicze i wtórne, o celach węższych lub szerszych, jak reformowanie (reforming), poliforming, hydrofining, jak izomeryzacja czy alkilowanie itp.

W tych warunkach same kryteria stosowane do sklasyfikowania tych różnorodnych i różnicujących się nadal metod krakowania nie mogły być oczywiście ustalone całkowicie jednoznacznie. Jeżeli — jak to czynią niektórzy — głównym probierzem systematyki ma być materiał wyjściowy i założenia fizykochemiczne, to wówczas można rozróżnić:

a) metody przetwarzania ciężkich olejów naftowych w fazie ciekłej na paliwa typu benzynowego, zwykle przez krakowanie krótkotrwałe w stosunkowo niskich temperaturach (425—475°C);

b) metody przetwarzania frakcji średnich w fazie mieszanej ciekłoparowej, dostosowując zarówno poziom temperatury (500—600°C), jak i ciśnienia ruchowe (rzędu kilkudziesięciu atmosfer) do wymagań przetwarzanego surowca;

c) metody przetwarzania produktów lekkich (benzyny) w fazie parowej, pod niskimi ciśnieniami i w bardzo wysokich temperaturach, dochodzących do 650°C.

Najczęściej jednak za podstawę podziału metod przetwórczych przyjmuje się zarówno cel, do którego się zmierza, jak też i główne parametry ruchowe. Z tych punktów widzenia można sformułować następujący schemat: 1) krakowanie termiczne, w którym rozróżnia się procesy prowadzone pod wysokimi lub niskimi ciśnieniami; oraz 2) krakowanie katalityczne przy zastosowaniu katalizatorów nieruchomych albo ruchomych, albo wreszcie pyłowych (system fluidyzacyjny). Ponadto każda grupa krakowania termicznego może być rozbita na odpowiednie podgrupy¹⁹.

Gdyby jednak podjąć próbę scałkowania przynajmniej wszystkich głównych procesów stosowanych współcześnie w przemyśle przetwórczo-naftowym, to należałoby przyjąć prowizorycznie następującą systematykę, wie-

dząc, że w przyszłości będzie ona uzupełniona dalszymi nowościami i osiągnięciami:

A. Krakowanie właściwe: 1. Krakowanie termiczne; 2. Krakowanie katalityczne; 3. Reformowanie katalityczne;

B. Metody kombinowane mierzące zarówno do podwyższenia liczby oktanowej paliw typu benzynowego, jak i do ich rafinacji;

C. Metody typu kondensacyjnego mierzące do przetwarzania niskocząsteczkowych surowców gazowych pochodzenia naftowego na wysokooktanowe paliwa ciekłe;

D. Metody typu konwersyjnego mierzące do przerobu gazu ziemnego i produktów naftowych na materiały wyjściowe dla przemysłu organicznego (omawiane w innych, samodzielnych rozdziałach niniejszej książki).

Przed przejściem do zanalizowania najistotniejszych osiągnięć w zakresie krakowania należy jeszcze zwrócić uwagę na kilka reguł ogólnych, o niemałym znaczeniu praktycznym:

1. Substancje pozostające w tym samym szeregu węglowodorowym ulegają skrakowaniu tym łatwiej i szybciej, im wyższy jest ich (średni) ciężar cząsteczkowy; Z. Tomasiak przytacza, że np. olej gazowy wymaga dwa razy dłuższego okresu czasu do skrakowania (z zachowaniem tych samych warunków ruchowych) niż pozostałość ropna, a nafta pięciokrotnie dłuższego okresu czasu niż ta sama ilość oleju gazowego.

2. Przy stosowaniu systemu recyrkulacji odbenzynowanego surowca dochodzi się do efektów granicznych krakowania; produktami końcowymi są: oleje opałowe, benzyna i gazy trwałe.

3. Ilościowo frakcja benzynowa wzrasta w tym przypadku bardzo poważnie, dochodząc sporadycznie do 85% ilości materiału wyjściowego, ale liczba oktanowa takiej benzyny jest normalnie dość niska.

4. Olej opałowy wychodzący z obiegu, po utracie na rzecz benzyny bardziej reaktywnych składników, jest już substancją wysoce odporną na wpływy temperatury, o niskiej liczbie cetanowej.

Uwagi te mają szczególne znaczenie dla ściśle termicznych metod krakowania, stosowanych w przemyśle naftowym już od czterdziestu kilku lat. Pierwsze okresowe lub półciągłe metody ruchowe (np. Burtona-Clarka) przeważnie zastąpiono metodami nowszymi, z reguły ciągłymi. W typowym urządzeniu służącym do tego celu przepompowuje się surowiec przez wymienniki ciepła, po czym w kolumnie frakcyjnej odbiera się destylaty najlżejsze. Tak „odbenzynowany“ materiał pompa ciśnieniowa łącznie z olejem cyrkulującym podaje do pieca rurowego; po nagraniu do temp. ok. 500°C i pod ciśnieniem ok. 50 at materiał wyjściowy wtłacza się do komory reakcyjnej, gdzie zapoczątkowane w piecu rurowym reakcje krakowania dobiegają do końca. Przereagowaną ciecz wprowadza się następnie do komory drugiej (parownicy), gdzie przy zmniejszeniu ciśnienia do kilku atmosfer następuje gwałtownie odparowanie wszystkich lotniejszych skła-

dników; w ten sposób rozdziela się mieszaninę produktów na destylat, zawierający obok gazów benzynę i olej cyrkulacyjny oraz na ściekającą w dół komory ciężką pozostałość. Pary uwolnione od gazów przechodzą poprzez wymienniki ciepła do kolumny rozdzielającej, a pozostałość ciężka służy albo za olej opałowy, albo też przechodzi do następnej kolumny rozpylającej, gdzie przy zmniejszeniu ciśnienia prawie do atmosferycznego następuje dalsze wydzielenie olejów lżejszych. Jako przeciętne wyniki ruchowe notuje się tu uzysk na 100 części przetworzonej ropy 64% paliwa silnikowego (surowej benzyny), 29% oleju opałowego oraz 7% gazów trwałych (łącznie ze stratami). Ta ostatnia pozycja w różnych urządzeniach i warunkach ruchowych waha się nawet do 12—13%. W tej grupie urządzeń rozpowszechnione są obecnie następujące metody:

a) wysokociśnieniowe w fazie ciekłej: Ellis (temp. 480—500°C, ciśn. 50—70 at), Dubbsa²⁰, W. M. i R. Crossów, Holmesa-Manleya, Kollego (bez komory reakcyjnej), Winklera-Kocha, Carburol i in.;

b) na granicy dwu faz (cieczy i pary), np. metoda de Floreza (temp. 560°C, ciśn. 14 at);

c) w fazie parowej, w wysokich temperaturach (powyżej 500°C) i pod niskim ciśnieniem (metoda TVP, tj. True-Vapor-Phase, Gyro i in.). Otrzymuje się benzyny o znacznie lepszych właściwościach przeciwstukowych (l. okt. ok. 85), z dużą zawartością węglowodorów nienasyconych oraz ubocznie dużą ilość gazów krakowych, stanowiących obecnie cenny surowiec do syntez organicznych. Ujemną cechą tego systemu jest stosunkowo niższa wydajność benzyn oraz wydzielenie się koksu w aparaturze.

Pewną odmianą urządzeń i metod termicznych jest tzw. krakowanie utleniające, opracowane i zastosowane w Związku Radzieckim. Normalnie w procesach krakowania doprowadza się ciepło metodą przeponową. Oczywiście, iż potrzebną ilość ciepła do uruchomienia endotermicznej reakcji krakowania można również uzyskać bezpośrednio przez spalanie części krakowanego surowca. Konsekwencją takiego zabiegu będzie jednak to, że w surowej benzynie znajdują się w ilości 3—4% takie związki tlenowe, jak aldehydy, kwasy, fenole itp., które trzeba z niej usunąć. Stanowi to pewne obciążenie procesu. Metoda ta stała się jednak szczególnie cenna i interesująca wówczas, gdy w Związku Radzieckim podjęto próby podziemnego krakowania utleniającego, mianowicie w takich złożach ropy naftowej, które doszły do stanu bliskiego eksploatacyjnemu wyczerpaniu. Temperatura i tworzące się obficie gazy krakowe powodują wyciskanie przepadających zwykle resztek ropy z piaskowca, podwyższając jednocześnie zawartość frakcji lekkich w tej ropie.

Dwudziestoletnia praktyka przemysłowa krakowania termicznego, niezależnie od jego pozytywnych rezultatów i osiągnięć, nauczyła z całą wyrazistością, iż technologiczne warunki tego procesu są tak dalece ostre, iż muszą powodować szereg wysoce ujemnych i niepożądanych konsekwencji. Do analogicznego wniosku prowadziły również doświadczenia z zakresu

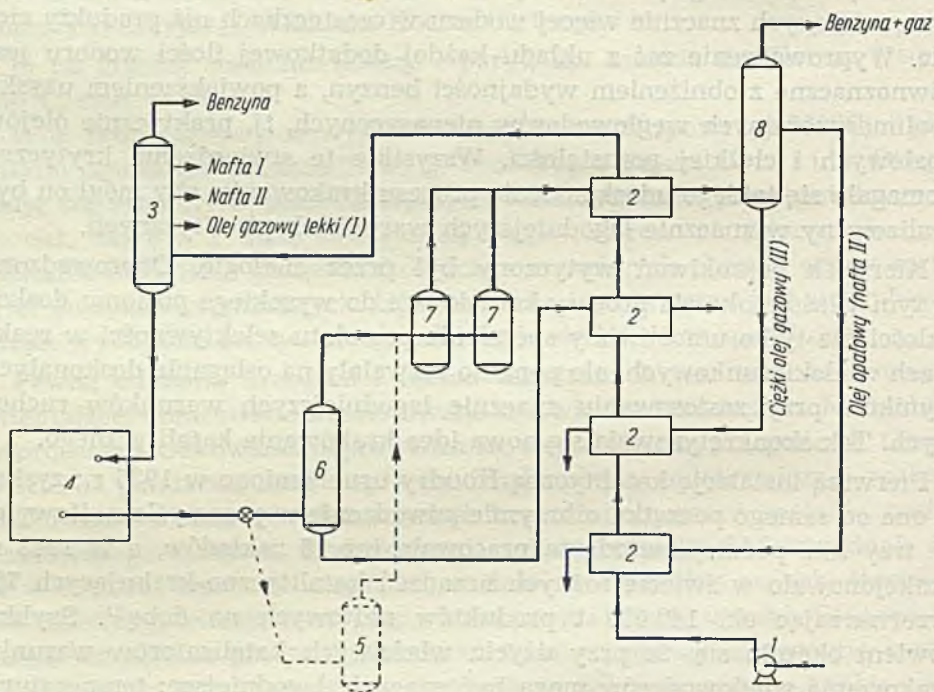
pirolizy węgla. Rozwinięte do połowy lat trzydziestych metody wytłewania węgla oraz badania fizykochemiczne dotyczące procesów koksowania wykazały, jak silnie destrukcyjnie działa temperatura powyżej 450—500°C na strukturę wielkocząsteczkową takich substancji organicznych, jak drewno i celuloza, węgiel i smoły węglowe, ropa naftowa i tłuszcze względnie ich pochodne. Przy krakowaniu ciśnieniowym, realizowanym w fazie ciekłej lub mieszanej, temperatury przekraczają często 500°C; przy krakowaniu w fazie parowej systemem bezciśnieniowym lub średniociśnieniowym temperatury z reguły wahają się powyżej 560°C, a w sporadycznych wypadkach przekraczają 600°C. W tych warunkach wielokrotne pękanie długich łańcuchów parafinowych jest dość gwałtowne i przypadkowe, powodując dwie ujemne konsekwencje: z jednej strony powstające węglowodory nienasycone ulegają szybko polimeryzacji, tworząc tzw. pozostałości ciężkie; z drugiej zaś strony tworzą się znaczne ilości gazów trwałych, wiążących znacznie więcej wodoru w cząsteczkach niż produkty ciekłe. Wyprowadzenie zaś z układu każdej dodatkowej ilości wodoru jest równoznaczne z obniżeniem wydajności benzyn, a powiększeniem uzysku spolimeryzowanych węglowodorów nienasyconych, tj. praktycznie olejów opałowych i ciężkiej pozostałości. Wszystkie te stwierdzenia krytyczne domagały się takiego udoskonalenia procesu krakowania, aby mógł on być realizowany w znacznie łagodniejszych warunkach pirolitycznych.

Kierunek poszukiwań wytyczony był przez analogię. Doprowadzone w tym właśnie okresie procesy kontaktowe do wysokiego poziomu doskonałości nie tylko umożliwiały spełnienie postulatu selektywności w reakcjach wielokierunkowych, ale ponadto zezwalały na osiąganie doskonałych wyników przy zastosowaniu znacznie łagodniejszych warunków ruchowych. Tak skonkretyzowała się nowa idea krakowania katalitycznego.

Pierwszą instalację katalityczną Houdry uruchomiono w 1936 r.; zyskała ona od samego początku olbrzymie powodzenie w przemyśle naftowym. W trzy lata później metodą tą pracowało już 15 zakładów, a w 1943 r. funkcjonowało w świecie różnych urzędzeń katalityczno-krakujących 75, przetwarzając ok. 140 000 t produktów naftowych na dobę²¹. Szybko bowiem okazało się, że przy użyciu właściwych katalizatorów warunki krakowania węglowodorów mogą być znacznie łagodniejsze: temperatury wahają się w niezbyt szerokich granicach ok. 450°C i mogą być łatwiej regulowane i stabilizowane, ciśnienia nie przekraczają normalnie kilku atmosfer, a szybkość procesu rozkładowego jest wielokrotnie większa niż w przypadku krakowania termicznego. W procesach katalitycznych powstaje wprawdzie nieco więcej koksu, ale jego osadzanie się ma miejsce tylko w określonych częściach aparatury, umożliwiającymi łatwe usuwanie tego produktu ubocznego; powstający natomiast przy tym rozkładzie w większej ilości wolny wodór działa uwodorniająco na produkty krakowania. Sama możliwość realizowania tego procesu w niższych temperaturach powoduje szereg dodatnich konsekwencji: frakcja gazowa jest tu nie

tylko ilościowo mniejsza, ale i jakościowo odmienna; zamiast metanu i etanu zjawiają się w większych ilościach takie związki, jak propylen, butan i butylen, ważne obecnie surowce chemiczne; olej opałowy w zasadzie nie tworzy się, gdyż węglowodory nienasycone nie ulegają polimeryzacji, lecz uwodornieniu, a w rezultacie powstawania większej ilości izozwiązków i węglodorów aromatycznych liczba oktanowa benzyny kształtuje się szczególnie korzystnie²².

Wielką zaletą pionierskiej metody Houdry, za którą przyszły niebawem i inne metody krakowania katalitycznego, było to, że w tej samej aparaturze można było prowadzić różne procesy przetwórcze: krakowanie ropy lub jej destylatów, redukowanie stopnia lepkości olejów, reformowanie benzyn, polimeryzowanie butylenu w fazie ciekłej, a nawet odsiarczenie gazów. Najprostszy schemat takiej instalacji przedstawiono na rys. III-3.



Rys. III-3. Proces katalitycznego krakowania produktów naftowych metodą Houdry

Oczyszczony surowiec (ropę naftową) przetłaczają pompy 1 przez szereg wymienników ciepła 2 o kolejno wzrastającej temperaturze, wprowadzając go do kolumny rektyfikacyjnej 3. Tu następuje oddzielenie produktów lżejszych, a mianowicie od góry kolumny benzyny, a z półek kolumny nafty I i II oraz oleju gazowego I. Cięższe pozostałości kieruje się bezpośrednio do pieca ruchowego 4, ogrzewając je pod ciśnieniem kilku atmosfer do temperatury 450—470°C. W dalszych dyspozycjach ruchowych mogą wchodzić w rachubę dwie możliwości:

1. Wydziela się ciężką smołę ponaftową jako produkt uboczny, a bardziej lotne składniki po rozprężeniu w parownicy 6 wprowadza się do baterii pieców kontaktowych 7. Przereagowany przy współdziałaniu katalizatora materiał przechodzi przez właściwy wymiennik ciepła 2 i dostaje się do wieży frakcyjnej 8. Górną częścią wieży odchodzi benzyna lekka i gaz, a olej gazowy II i olej opałowy (w niedużych ilościach) odprowadza się przez wymienniki ciepła do odpowiednich zbiorników.

2. Proces prowadzi się tak, aby nie dopuścić do utworzenia się ciężkiej smoły ponaftowej. Te najtrudniej lotne składniki przeprowadza się rurociągami (na rys. III-3 linie kropkowane) do specjalnego, katalitycznego odparowacza 5, po czym łączy się je z resztą produktów w baterii pieców kontaktowych.

Właściwe urządzenie do krakowania metodą Houdry, łączone często w jednolity system przetwórczy z aparaturą destylacyjną dla ropy oraz polimeryzacyjną dla produktów gazowych, posiada zwykle na jednostkowy zespół ruchowy sześć pieców kontaktowych. Piece takie buduje się ze stali specjalnej o wymiarach: średnica 3,7 m i wysokość 9 m. W baterii 6-piecowej po dwa piece pracują kolejno przy następującym rozkładzie czasu: okres produktywny w cyklu trwa 10 min; wówczas w temp. ok. 450°C zachodzi reakcja katalityczna. Następne 20 min przeznaczone jest dla regeneracji katalizatora, polegającej na spaleniu osadzonego węgla przez przedmuchiwanie pieca gorącym powietrzem pod ciśn. 3,5 at. Na ten 20-minutowy okres przypadają kolejne czynności: nagrzewanie pieca do temperatury regeneracyjnej, tj. do 510°C w ciągu 5 min; właściwa regeneracja trwa 10 min i wreszcie w ciągu ostatnich 5 min obniża się poziom temperatury z powrotem do wymagań reakcyjnych. Przy dysponowaniu 6-pieczami rozkład taki umożliwia prowadzenie ruchu produkcyjnego systemem ciągłym. Katalizator, uwodniony krzemian glinowy o stosunku $Al : Si = 4 : 1$, umieszczony jest nieruchomo w piecu. Czasem dla podniesienia stopnia aktywności katalizatora dodaje się w niedużych ilościach sole Ni, Cu, Mn i in. W masę katalityczną wbudowuje się cały system rur grzewczych, przez które przepływa albo przegrzana para wodna, albo nawet stopiona sól w celu lepszego doprowadzania ciepła do katalizatora, będącego bardzo złym przewodnikiem. Z surowca parafinowego otrzymuje się tą metodą dobrą benzynę lotniczą zawierającą obok parafin, naftenów i olefin ok. 65% izoparafin. Benzyna taka jest wrażliwa na dodatek czteretylku ołowiu. Urządzenia Houdry stosuje się zwykle przy zaplanowanym dużym przerobie dobowym.

Od czasu drugiej wojny światowej do dużego znaczenia przemysłowego doszły i inne metody albo czyste katalityczne, albo katalityczno-termiczne i katalityczno-reformingowe, rejestrując w latach ostatnich coraz silniejsze tendencje rozwojowe. Dla całości obrazu można tu wymienić metody najważniejsze. Tak więc wg metody FCC (Fluid-Catalytic-Cracking) stosuje się katalizator o składzie 10,5% Al i 89,5% Si, rozdrobniony do wy-

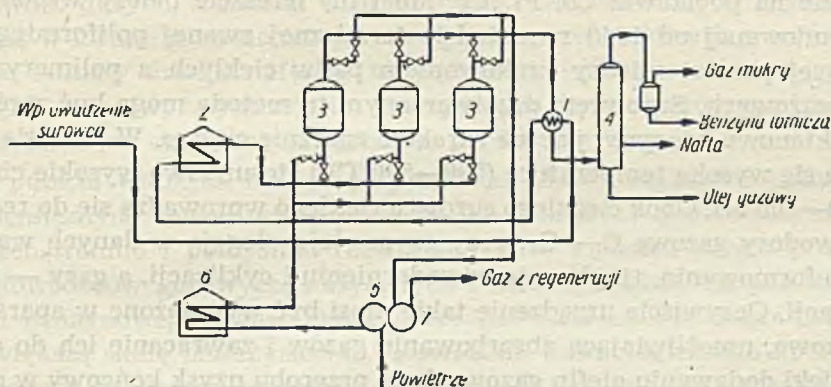
miarów mikronowych. Wg metody TCC (Thermoform-Catalytic-Cracking), operującej stosunkowo niskimi temperaturami (400—450°C), stosuje się katalizator granulowany i cyrkulujący, przy ciągłej jego regeneracji. Wg metody Cykloversion, uruchomionej pioniersko w 1943 r. zmierza się do zredukowania częstotliwości regenerowania katalizatora (jak w metodzie Houdry); temperaturę rozkładu podwyższono tu dość znacznie, zbliżając się pod tym względem do krakowania termicznego (540°C), ale do podgrzanego oleju dodaje się zastrzyk pary wodnej i taką mieszaninę pod ciśnieniem kilku atmosfer przeprowadza się przez piec kontaktowy. Obecność pary wodnej ma powodować zmniejszenie osadzania się węgla na katalizatorze (boksycie), tak że można pracować bez regeneracji przez parę godzin. Wreszcie wg metody Suspensoid realizuje się proces krakowania termiczno-katalitycznego. Stosuje się tu temperatury wysokie (570—600°C) i dość znaczne ciśnienia (25—35 at). Katalizator, np. ziemię białą, utrzymuje się jako zawiesinę w krakowanym surowcu, po odpowiednim zarobieniu w mieszalniku. Metodą tą posługiwano się w czasie wojny na dużą skalę do produkcji butylenu.

Pewną odmianą metod krakowania są tzw. procesy reformingowe termiczne lub katalityczne, o szerokiej skali odmian ruchowych i aparaturowych, o dość zróżnicowanej nomenklaturze technicznej. Wszystkie te procesy reformingu (reformowania) hydroformingu, poliformingu, hyperformingu, hydrogenacji i cyklizacji są w istocie rzeczy metodami krakowania albo benzyn o niskiej liczbie oktanowej, albo też benzyn cięższych i wyżej wrzących, a to w takich warunkach ruchowych, aby tworzyć się mogły w znacznie większych ilościach, obok innych lotniejszych związków, węglowodory aromatyczne, wpływające silnie na podwyższenie liczby oktanowej produktu. Tak więc w ramach procesów rozkładowych, typowych dla każdego krakowania, zachodzą tu dodatkowo i inne reakcje chemiczne polegające głównie na odwodornieniu węglowodorów parafinowych i nftenowych, na cyklizacji łańcuchów prostych lub rozgałęzionych, na polimeryzacji olefin gazowych, tworząc z tych metod ogniwa pośrednie pomiędzy zabiegami krakowania, a metodami otrzymywania ciekłych paliw silnikowych z węglowodorów gazowych. Tak np. metodami katalitycznego reformowania benzyn destylacyjnych, w szczególności frakcji wrzących w temperaturze powyżej 90°C, otrzymuje się współcześnie duże ilości toluenu i benzenu dla organicznych syntez chemicznych. Jedno z typowych urządzeń do katalitycznego reformowania benzyn przedstawiono na rys. III-4.

Surowiec benzynowy przepompowuje się ze zbiorników przez wymienniki ciepła 1 do pieca rurowego 2, skąd po ogrzaniu do temp. 450°C utworzone pary kieruje się do szeregu pieców kontaktowych 3. W piecach tych zachodzi pożądana reakcja, a skonwertowane, gorące pary prowadzi się poprzez wymiennik ciepła 1 do wieży frakcyjnej 4; tu oddzielają się substancje najlotniejsze, tj. gazy obciążone parami lekkiej benzyny (gaz mokry) od frakcji łatwiej skraplających się, ciekłych: benzyny, nafty i oleju

gazowego. Te ostatnie stanowią już surowe produkty, a mokry gaz idzie do dalszej przeróbki. Konieczna regeneracja katalizatora, na którym osadzają się substancje wysokocząsteczkowe, polega na przedmuchiwanym komór powietrzem, przetłaczanym za pomocą turbosprężarki 5, a ogrzany w piecu 6; gaz z regeneracji odprowadza się sprężarką 7.

Ostatnio na dużą skalę przemysłową rozwinięto tzw. metodę TCR (Thermoform-Catalytic-Reformig), która znalazła zastosowanie do aromatyzacji destylatów zasobnych w węglowodory naftenowe. Podobne cele zakładają



Rys. III-4. Schemat katalitycznego reformowania benzyny

również metody hydroformingu, nastawione na przerób benzyn o bardzo niskiej liczbie oktanowej na produkt o dużej zawartości węglodorów aromatycznych i wysokiej liczbie oktanowej. Istota rzeczy w tym procesie polega na odwodornieniu i cyklizacji węglodorów parafinowych w wysokiej temperaturze reakcji (480—540°C), w obecności — tak jak i w poprzednich przypadkach — katalizatora molibdenowego osadzonego na tlenku glinowym. Do reaktorów kontaktowych doprowadza się benzynę surową sprężoną łącznie z dużą ilością gazów obiegowych wodorowo-węglodorowych do 15—20 at, otrzymując w rezultacie ok. 75% stabilizowanej benzyny (w stosunku do surowej) z zawartością do 50% węglodorów aromatycznych o liczbie oktanowej ok. 80.

Jedną z pokrewnych metod aromatyzacji jest tzw. metoda DHD (Dehydrierung-Hoch-Druck), stosowaną dość szeroko w Niemczech w czasie drugiej wojny do katalitycznego (molibden) podwyższenia liczby oktanowej benzyny pochodzącej z procesów uwodornienia węgla i jego pochodnych. Operuje się tu wysokimi temperaturami (ok. 500°C) i wysokimi ciśnieniami (25—70 at), a cykl pracy — do przerwy wywołanej koniecznością regenerowania katalizatora zanieczyszczonego punktami rozkładu — trwa 120—240 godz.

W niektórych jednak wypadkach stosuje się znacznie ostrzejsze warunki konwersji węglodorów parafinowych, mianowicie wówczas, gdy idzie o uzyskanie szczególnie wysokiego stężenia węglodorów aromatycznych

do celów chemicznych względnie do produkcji wysokooktanowych dodatków do benzyn. Po ogrzaniu odpowiednich surowców, np. selektywnie wydzielanych i oczyszczanych heksanów, heptanów i oktanów, do temperatury powyżej 600°C w piecach rurowych, przy nieznacznie zwiększonym ciśnieniu i w obecności katalizatora uzyskuje się mieszaniny benzenu, toluenu i ksylenów o liczbie oktanowej powyżej 100. Podobnie wysokooktanowe benzyny (l. okt. 95—100) można uzyskać stosując w procesie reformingowym, zwanym hyperformingiem, aktywne katalizatory sporządzone na podstawie Co, Pt, Cr, Mo i in. Wreszcie należy wspomnieć o rozbudowanej od 1940 r. metodzie termicznej zwanej poliformingiem, tworzącej pomost między krakowaniem paliw ciekłych a polimeryzacją paliw gazowych. Surowcem przetwarzanym tą metodą mogą być zarówno niskooktanowe benzyny, jak też i frakcje znacznie cięższe. W procesie tym stosuje się wysoką temperaturę (530—590°C) i stosunkowo wysokie ciśnienie (70—105 at). Obok ciężkiego surowca ciekłego wprowadza się do reakcji węglowodory gazowe C₃—C₄, przy czym oleje ulegają w danych warunkach reformowaniu, tj. głównie odwodornieniu i cyklizacji, a gazy — polimeryzacji. Oczywiście urządzenie takie musi być wyposażone w aparaturę dodatkową, umożliwiającą absorbowanie gazów i zwracanie ich do obiegu. Dzięki dodawaniu olefin gazowych do przerobu uzysk końcowy w przeliczeniu na surowiec ciekły może przekroczyć 100%; produkt zawiera do 30% węglowodorów aromatycznych i posiada liczbę oktanową ok. 80.

4. Paliwa ciekłe uzyskane z węglowodorów gazowych

a. Ogólny przegląd metod otrzymywania

Reakcje gazowe stały się współcześnie dziedziną najbardziej wyłożonych prac naukowo-badawczych i epokowych osiągnięć technologicznych. One też otwały różnorodne perspektywy przetwórcze i dla petrochemii. Cały, wielki splot tych zagadnień wyrósł dość późno, bo dopiero w ostatnim ćwierćwieczu, gdy przy przerobie wielkich ilości ropy w rafineriach, a jej pochodnych w urządzeniach do krakowania, reformowania i stabilizowania, a częściowo również w procesach uwodorniania i syntezy węglowodorów powstawały ubocznie miliardy metrów sześciennych produktów gazowych, zużywanych początkowo w ramach danego procesu jako paliwo odpadkowe. Gazy te zawierają jednak bardzo cenne składniki węglowodorowe. Tak np. gazy z krakowania katalitycznego, albo gazy wydzielające się przy stabilizowaniu gazoliny, albo niektóre z frakcji gazolowych złożone są w przeważającej części z butanu i propanu, a gazy z termicznego krakowania w fazie parowej lub skroplony gaz syntinowy zawierają średnio 15—30% węglowodorów olefinowych. Gdy zaś w innych dziedzinach opanowano technikę operowania gazami, gdy rozwinięto reakcje gazowe termiczne, katalityczne i ciśnieniowe, wówczas radykalnej zmianie uległa również pozycja gazów „odpadkowych“, którymi w tak znacznych ilościach

dysonował przemysł przetwórczo-naftowy. Stały się one nagle poszukiwanymi i cennymi materiałami wyjściowymi zarówno w przemyśle syntez organicznych, jak i w produkcji wysokooktanowych syntetycznych paliw ciekłych. Aby jednak ta podstawowa tendencja mogła być w całej pełni zrealizowana na skalę wielkoprzemysłową, trzeba było rozwiązać uprzednio pewien zasadniczy dylemat technologiczny. Oto bowiem ujawniła się szybko duża dysproporcja w dysponowaniu surowcami gazowymi parafinowymi i olefinowymi. Pierwsze, mniej reaktywne, stały do dyspozycji w bardzo dużych, a czasem w praktycznie nieograniczonych ilościach, zarówno w formie gazu ziemnego, jak i gazów przemysłowych wszędzie tam, gdzie istniały źródła naftowe względnie zakłady przeróbki ropy; ilość drugich, w najwyższym stopniu reaktywnych, była ograniczona i funkcyjnie zależna od określonych procesów przetwórczych.

Z punktu widzenia interesujących w tej chwili zagadnień paliwowych i chemicznych można stwierdzić, że ten kompleks problematyki został wszechstronnie i pomyślnie rozwiązany, a w związku z tym przemiana węglowodorów gazowych, nasyconych i nienasyconych, na paliwa ciekłe typu benzynowego i gazolinowego zrealizowana została współcześnie na największą skalę przemysłową. Ta swoboda technologicznego operowania reakcjami gazowymi w zakresie węglowodorów oparta jest głównie na następujących procesach:

1. Za pomocą odwodorniania przemienia się węglowodory typu parafinowego w olefiny. Rozróżnia się przy tym odwodornianie zwykłe, zawsze katalityczne, a polegające na oddzieleniu wodoru bez rozrywania łańcuchów węglowych, oraz odwodornianie destruktywne, katalityczne lub niekatalityczne, a łączące zabieg odwodornienia z procesem krakowania (względnie aromatyzacji) surowca. Przemysłowo największe znaczenie zyskało odwodornienie propanu i butanu do propylenu i butylenu. Przykładowo można przytoczyć, że np. osuszony butan, pod ciśn. 0,7—4,0 atn ogrzewa się w piecu rurowym do temp. 530—590°C, a następnie kieruje się do komory reakcyjnej, wyposażonej w system pionowych rur, wypełnionych kontaktem. Przy jednorazowym przejściu przez reaktor ok. 30% butanu ulega odwodornieniu. Przy systemie cyrkulacyjnym metoda ta umożliwia otrzymywanie butylenu o stężeniu 75—80%. Mniej więcej co godzinę regeneruje się katalizatory gorącym gazem spalinowym z domieszką powietrza.

2. Przez polimeryzację olefin, np. propylenu i butylenu, otrzymuje się ciekłe węglowodory nienasycone, o dłuższych łańcuchach węglowych. Z tych ostatnich można uzyskać przez uwodornienie węglowodory nasycone typu gazolinowego, a więc wysokowartościowe paliwa silnikowe.

3. Stosując proces alkilowania wiąże się izoparafiny z węglowodorami nienasyconymi (olefinami) i uzyskuje węglowodory nasycone o dowolnie długim, prostym lub rozgałęzionym łańcuchu. Przykładową, a te-

chnicznie szczególnie ważną reakcją tego typu jest łączenie izobutanu z izobutylenem na izooktan.

4. Za pomocą pirolizy (nazywanej czasem w technologii „benzenową“) można przejść od olefin do węglowodorów aromatycznych. W tym przypadku surowiec gazowy pod ciśnieniem od kilku do kilkunastu atmosfer ogrzewa się w piecach rurowych do temp. 620—700°C, po czym wtłacza się go do nieogrzewanej komory reakcyjnej, wprowadzając tu równocześnie ochłodzone kondensaty z poprzedniej operacji, a to w celu obniżenia temperatury w reaktorze i zahamowania procesu głębszego, pirolitycznego rozkładu. Uzyskany produkt typu benzynowego po przeprowadzonej stabilizacji zawiera 20—30% benzenu, 20—25% toluenu i ma l. okt. 85—105.

5. Za pomocą szeregu innych operacji można przeprowadzić każdą zamierzoną przemianę jednej grupy węglowodorów gazowych pochodzenia naftowego i nienaftowego, na inną: tak więc węglowodory n-parafinowe konwertuje się na izoparafiny o wysokich własnościach przeciwstukowych; z węglowodorów parafinowych dochodzi się (w procesie „cyklozacji“) do cykloparafin, albo też do węglowodorów aromatycznych (w procesie „cyklizacji“); w Niemczech w okresie drugiej wojny opracowano specjalną metodę produkcji wysokooktanowych paliw ciekłych przez wysokociśnieniową katalityczną syntezę z gazu wodnego (mieszaniny $\text{CO} + \text{H}_2$); metodą tą poprzez izobutylen, następnie procesy polimeryzacji i uwodorniania zamierzono wytwarzać izooktan, izododekan itp. Praktycznie jednak w dziedzinie przerobu gazów pochodzenia naftowego na paliwa silnikowe szczególne znaczenie przemysłowe zyskały współcześnie dwie metody: polimeryzacji i alkilowania, którym należy poświęcić nieco więcej uwagi.

b. Polimeryzacja

Do produktów typu gazolinowego czy benzynowego, tj. do mieszanin węglowodorowych o średnim ciężarze cząsteczkowym, można dochodzić dwoma niezależnymi, a nawet wprost przeciwnymi drogami technologicznymi: 1) albo procesowi krakowania poddaje się wyższe węglowodory trudnoletne, a wówczas zachodzi rozkład pidolityczny na cząsteczki mniejsze i bardziej lotne, albo też odwrotnie 2) węglowodory gazowe, a więc niskocząsteczkowe łączy się metodami polimeryzacji w kompleksy o większym ciężarze cząsteczkowym odpowiadającym frakcji benzynowej. W ewolucji przemysłowej nie szło jednak o uświadomienie tej prostej zasady, ale o praktyczną możliwość zatrzymania każdego z tych procesów — zmierzających w zasadzie do konsekwencji krańcowych, tj. do gazów względnie do najcięższych polimerów — w połowie drogi, czyli w punkcie najkorzystniejszym dla konwersji i wydajności możliwie wysokooktanowych benzyn. To założenie technologiczne zrealizowano w obu przypadkach bądź to przez kombinację operacji termiczno-ciśnieniowych, bądź też przy

współdziałaniu katalizatorów, umożliwiającą selektywniejszy przebieg reakcji w łagodnych warunkach ruchowych.

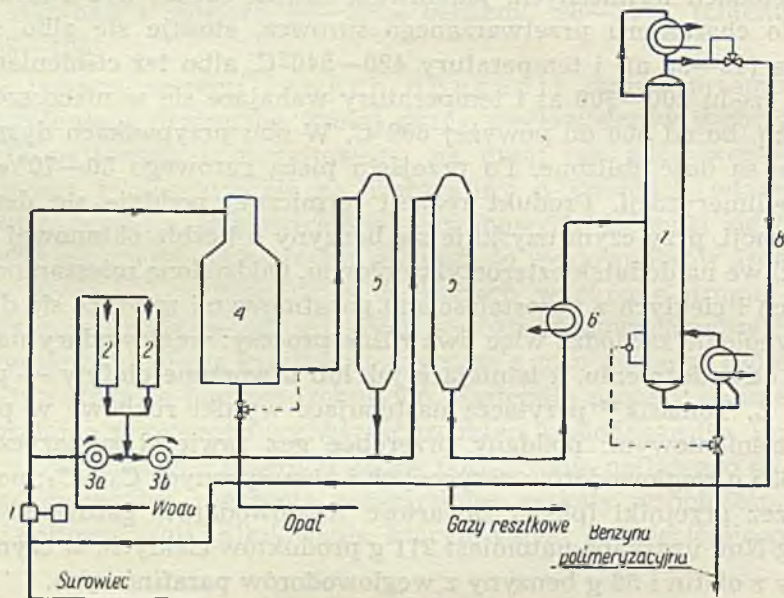
W procesach polimeryzacyjnych mających na celu produkcję benzyn surowcami wyjściowymi są: węglowodory nienasycone, najczęściej gazy z krakowania o możliwie dużej zawartości propylenu i butylenu, a stosunkowo małej zawartości węglowodorów parafinowych, wodoru i etylenu. W praktyce przemysłowej stosuje się dwie odmiany metod termiczno-ciśnieniowych i dwie odmiany metod katalitycznych. Metody termiczne odróżniają się przede wszystkim warunkami pracy, katalityczne zaś — jakością produkowanej benzyny.

W metodach termicznych, jakkolwiek zawsze muszą być one dostosowane do charakteru przetwarzanego surowca, stosuje się albo średnie ciśnienia (42—56 at) i temperatury 480—540°C, albo też ciśnieniami wysokiego rzędu 200—300 at i temperatury wahające się w nieco szerszych granicach, bo od 500 do powyżej 600°C. W obu przypadkach dyspozycje ruchowe są dość zbliżone. Po przejściu pieca rurowego 50—70% olefin ulega polimeryzacji. Produkt reakcji termicznej poddaje się destylacji i stabilizacji, przy czym uzyskuje się benzyny o liczbie oktanowej ok. 80, niewrażliwe na dodatek czteroetylku ołowiu. Oddzieloną mieszaninę olefin gazowych i ciekłych z pozostałościami parafinowymi zawraca się do obiegu. Równolegle zachodzą więc dwa różne procesy: węglowodory nasycone ulegają odwodornieniu, a istniejące już lub utworzone olefiny — polimeryzacji. Z. Tomasik²³ przytacza następujące wyniki ruchowe w procesie wysokociśnieniowym: poddany przeróbce gaz zawierał sumarycznie na 1 Nm³ 635 g węglowodorów nasyconych i nienasyconych C₃—C₄; po przejściu przez grzejniki (piece) zawartość węglowodorów gazowych spadła do 424 g/Nm³ uzyskano natomiast 211 g produktów ciekłych, w czym 155 g benzyny z olefin i 56 g benzyny z węglowodorów parafinowych.

Nowsze metody katalityczne, funkcjonujące znacznie sprawniej i taniej, a nie wywołujące niepożądanych reakcji ubocznych, zredukowały częściowo znaczenie metod termicznych. Katalityczna polimeryzacja węglowodorów gazowych rozwinęła się od 1933 r. na dużą skalę. Jako dobry katalizator znalazł zastosowanie kwas ortofosforowy, osadzony na pumeksie lub żelu kwasu krzemowego, a według zgłoszeń patentowych również i na węglu aktywnym; jako aktywatory stosuje się chlorki lub tlenki metali ziem alkalicznych oraz sole Zn, Cu, Ag i in. Aby zmniejszyć wymiary aparatury oraz przedłużyć okres aktywności katalizatora, stosuje się i w tym wypadku podwyższone a nawet wysokie ciśnienia, a wobec ulegania kwasu ortofosforowego w temperaturze powyżej 150°C odwodnieniu (do kwasu pirofosforowego względnie metafosforowego) dodaje się do przetwarzanego surowca ok. 10% wody. Schemat ruchowy takiej instalacji przedstawiono w uproszczeniu na rys. III-5.

Sprężarki 1 sprężają surowiec zawierający propylen i butylen (11—84 atn), który za pomocą pompy ciśnieniowej lewej 3a, łącznie z wodą kon-

densacyjną dodawaną z kalibrowanych zbiorników 2 przetłacza się przez piec rurowy 4. Mieszanka ta ogrzewa się tu do temp. ok. 245°C i wchodzi do komór reakcyjnych 5, gdzie przeciska się ją przez porowatą masę kontaktu, umieszczoną w długich pionowych rurach. Ponieważ reakcja polimeryzacji olefin jest egzotermiczna, komory reakcyjne otacza się płaszczem wodnym, funkcjonującym jako kocioł parowy i zarazem jako stabilizator temperatury. Po przejściu przez pierwszą komorę dodaje się do mieszanki gazów i par drugą porcję wody z kalibrowanego zbiornika 2 za pomocą prawej pompy 3b. Polimer powstający w komorach przeprowadza się przez podgrzewacz parowy 6 do kolumny stabilizacyjnej 7, skąd góra — w zależności od początkowego składu surowca — odpływają nie spolime-



Rys. III-5. Schemat procesu katalitycznej polimeryzacji olefin w instalacji komorowej

ryzowane olefiny z większą lub mniejszą zawartością węglowodorów parafinowych, a dołem ścieka ustabilizowana benzyna polimeryzacyjna. Nie spolimerizowane olefiny i parafiny albo zawraca się przewodem 8 do obiegu, albo jako gazy resztkowe wyprowadza się z układu i zużywa jako paliwo.

W procesie takim konwersja olefin gazowych (propylenu i butylenu) dochodzi do 95%, a liczba oktanowa²⁴ przekracza 80.

Szczególnością odmianą polimeryzacji katalitycznej jest tzw. polimeryzacja selektywna, stosowana w tych wypadkach, gdy idzie o paliwo dla wysoko-
prężnych silników lotniczych o l. okt. 90—100. Metoda ta polega w istocie rzeczy na uprzednim selektywnym wydzieleniu z surowca czystej mieszanki butanu i butylenu. Następnie butan poddaje się katalitycznemu skrakowaniu. Otrzymany w ten sposób butylen o dużym stopniu czystości

dimeryzuje lub trimeryzuje się do izooktylenu względnie izododekenu. Wreszcie w temp. 165°C, przy współdziałaniu katalizatora niklowego i pod ciśnieniem ok. 5 atn izooktylen poddaje się uwodornieniu do izooktanu o liczbie oktanowej teoretycznie równej 100, a praktycznie ok. 95. Zabieg ten, dający do dyspozycji bardzo cenny dodatek do benzyn lotniczych, jest jednak jako wielostopniowy technologicznie skomplikowany i dość kosztowny.

c. Alkilowanie

Chemizm procesów alkilowania, mający na celu produkcję benzyn wyskokoktanowych, a w szczególności tak wartościowych paliw ciekłych jak izooktan czy neoheksan, jest w zasadzie znacznie prostszy niż np. selektywna polimeryzacja; toteż alkilowanie rozwinęło się w ostatnich dwóch dziesięcioleciach do tego stopnia, iż obecnie jest główną metodą produkcji wyskokoktanowych benzyn względnie dodatków do benzyn lotniczych.

W praktyce przemysłowej zastosowanie znalazły zarówno metody alkilowania katalitycznego, jak i termicznego, operujące wysokimi ciśnieniami i temperaturami. Katalityczne metody alkilowania zmierzają do wiązania izoparafin, najczęściej izobutanu z olefinami, jak propylen, butylen, amylen i in., uzyskując nasycone wyższe izozwiązki, przede wszystkim czysty izooktan. Produkt alkilowania ma wysoką liczbę oktanową, a jako związek nasycony reaguje korzystnie na dodatek takiego środka przeciwstukowego jak czterotylek ołowiu. Dobrymi katalizatorami tych procesów są: kwasy siarkowy lub fluorowodorowy oraz chlorki glinowy, litowy itd. Alkilując przy użyciu stężonego (98-proc.) kwasu siarkowego przyjmuje się zwykle ilościowy stosunek kwasu do węglowodorów od 1 : 1 do 2 : 1. Początkowo olefiny ulegają w kwasie siarkowym związaniu, następnie zaś — przy ciągłym mieszaniu działa się nadmiarem np. izobutanu, zachowując określony stosunek cząsteczkowy izoparafin do olefin, np. jak 5 : 1. Reakcję alkilowania przeprowadza się przy nieznacznym ciśnieniu i w temperaturze niskiej, wahającej się możliwie ok. 5°C. W każdym razie stwierdzono, że im niższa będzie temperatura reakcji, tym wyższą osiągnie się jakość produktu alkilowania. Pewną trudność stanowi fakt, że reakcja ma charakter egzotermiczny; toteż niezbędne jest intensywne chłodzenie substratu, np. za pomocą odparowywania części łatwo lotnych węglowodorów. Alkilując przy użyciu HF jako katalizatora operuje się nieco wyższymi temperaturami (35—40°C), a ciśnienie musi być wystarczające do utrzymania mieszaniny w postaci ciekłej. W rezultacie po oczyszczeniu i stabilizowaniu otrzymuje się produkty alkilowania o liczbie oktanowej wahającej w granicach 91—94.

W czasie drugiej wojny rozwinęto również na dość znaczną skalę przemysłową katalityczne alkilowanie węglowodorów aromatycznych etylenem, propylenem lub butylenem, przy współdziałaniu kwasu fosforowego osadzonego na ziemi okrzemkowej jako katalizatora. W tym przypadku stosuje się niezbyt wysokie temperatury (ok. 250°C) i wyższe ciśnienia (np.

przy produkcji butylobenzenu 50 at.). Alkilowane węglowodory aromatyczne posiadają duże znaczenie dla syntezy kauczuku oraz jako wysoko-oktanowe dodatki do paliw.

Alkilowanie termiczne, np. izobutanu etylenem w temp. 500—510°C i pod ciśnieniem rzędu 300 at, doprowadziło do wytworzenia nowego syntetycznego paliwa ciekłego, neoheksanu, bardziej lotnego niż izooktan, co dla silników lotniczych posiada szczególną wartość. Proces przemysłowej produkcji neoheksanu (2,2-dwumetylobutanu²⁵) jest dwustopniowy, przy czym surowcami są izobutan i etylen. W stopniu pierwszym, w wysokiej temperaturze (790—800°C) i pod ciśnieniem tylko nieco wyższym od atmosferycznego, przeprowadza się krakowanie mieszaniny etan-propan w celu uzyskania etylenu. W stopniu następnym, w wymienionych warunkach ruchowych (temp. 510°C, ciśn. 210—350 at.), realizuje się alkilowanie izobutanu etylenem. Neoheksan jest paliwem o liczbie oktanowej ok. 95, silnie reagującym na dodatek czteroetylku ołowiu.

Metody alkilowania, jako operacje technologiczne prowadzące do syntezy benzyn z tych gazów, które dawniej uważane były za mało wartościowy odpadek licznych procesów organicznych, stworzyły nie tylko nowe i bardzo wydajne źródło produkcji paliwa ciekłego wysokooktanowego, a więc najbardziej poszukiwanego i cennego, ale przede wszystkim wciągnęły bezpośrednio do tej produkcji surowce parafinowe oraz etylen, podstawowy człon szeregu olefinowego. Toteż metody te, o dużych perspektywach rozwojowych, rozszerzyły bazę surowcową chemii i bazę produkcyjną paliw typu gazolinowego.

5. Izomeryzacja

W wyniku procesu katalitycznej izomeryzacji realizuje się dwa ważne zadania technologiczne: 1) przemieniając odpowiednie węglowodory parafinowe o prostych łańcuchach (n-związki) na izozwiązki o łańcuchach rozgałęzionych umożliwia się produkcję benzyn o wybitnych własnościach przeciwstukowych; 2) produkuje się na skalę przemysłową podstawowy materiał wyjściowy (izobutan) do omówionych właśnie reakcji alkilowania. Zestawiając liczby oktanowe obu grup węglodorów uzyskuje się bardzo wyraźny obraz celowości tego zabiegu.

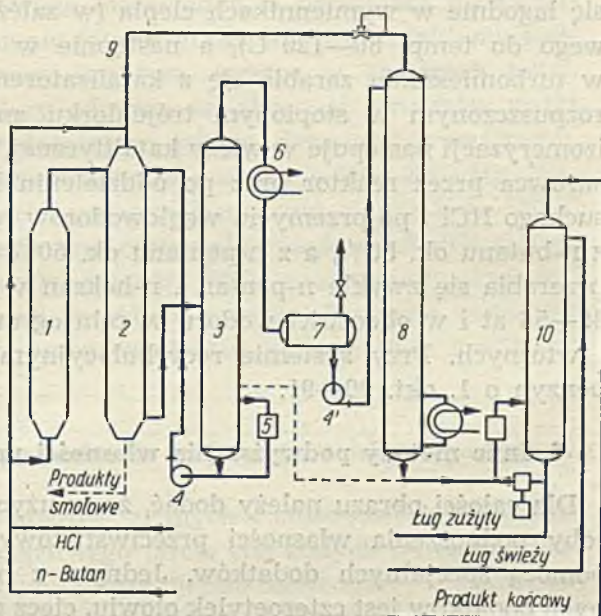
L. ckt.	butan	pentan	heksan	heptan	oktan
n-związku	91	64	59	0	—17
izozwiązku	99	91	75	93	100

Zabieg izomeryzacyjny może być prowadzony albo w fazie parowej, albo też w fazie ciekłej z tym, że w wykonaniu praktycznym proces ten łączy się najczęściej i bezpośrednio z wymianą atomu wodoru na alkil, przy współdziałaniu katalizatorów. Warunki izomeryzacji w fazie parowej są w wysokim stopniu uzależnione od charakteru katalizatora. Tak np. doświadczalnie ustalono, że stosując $AlCl_3$ jako kontakt izomeryzację n-butanu trzeba prowadzić w temp. powyżej 100°C i pod ciśnieniem ok. 35 at; ale w obecności $AlBr_3$ uzyskuje się ok. 80% izobutanu w temperaturze

pokojoyej i pod ciśn. 3 atn. Również n-pentan można konwertować na 2-metylobutan w temperaturze pokojowej przy stosowaniu jako kontaktu bromku glinowego.

Dotychczas opracowano kilka metod izomeryzacji węglowodorów normalnych, od butanu do oktanu, stosując chlorek glinowy jako kontakt, suchy gazowy chlorowódor jako promotor katalityczny oraz temperatury 120—150°C i ciśnienia ok. 10 atn (metoda Shell-Develop. Co). Do technologicznie najbardziej znanych należy metoda UOP (Univ. Oil Prod.) do izomeryzacji n-butanu, a w razie potrzeby i innych, wyższych, węglowodorów. Schemat tej metody uwidoczniono na rys. III-6.

Suchy i podgrzany n-butan (albo n-pentan, n-heksan, mieszanina n-związków) łącznie z suchym HCl rozdziela się gazociągami na dwa strumienie: jedna część wchodzi od dołu do zbiornika 1 zawierającego bezwodny rozdrobiony $AlCl_3$, którego pewną ilość gaz unosi ze sobą do reaktora 2; drugą część gazu kieruje się do tego samego reaktora bezpośrednio. Ustalając określony stosunek obu części gazów można utrzymać temperaturę reakcji na wymaganym poziomie. W reaktorze przetłacza się gazy i pary w kierunku z góry na dół poprzez warstwy rozdrobionego kwarcu, który działając jak filtr zatrzymuje znaczną część unoszonego, pylistego katalizatora; to ciągle doprowadzanie świeżego katalizatora do przestrzeni reakcyjnej ma na celu zachowanie pełnej aktywności kontaktu. Jednakże obok reakcji głównej, tj. izomeryzacji, zachodzą również reakcje uboczne, kondensacyjne; w rezultacie powstaje pewna ilość produktów smołowych, które usuwa się okresowo z dna aparatu. Lotne produkty reakcji odprowadza się natomiast do kolumny rozdzielczej 3, w której następuje wstępny proces segregacji i oczyszczania. W dole kolumny osadza się pewna ilość produktów cięższych z zawiesiną $AlCl_3$; z wyższego poziomu odciąga się przez grzejnik 5 węglowodory z zawartością pięciu i więcej atomów węgla w cząsteczce. Obie te grupy odpadków pompa 4 zawraca do reaktora 2. Wreszcie produkty najlotniejsze, odchodzące górną kolumny rozdzielczej przeciąga się pompą 4' przez wymienniki ciepła 6 i odстойnik 7 i wtłacza do wieży 8,



Rys. III-6. Izomeryzacja n-butanu metodą UOP

do wieży 8, w której następuje dalsze rozdzielanie i czyszczenie. Produkty końcowe wychodzą z kolumny 10.

której zadaniem jest wydzielenie suchego HCl. Chlorowódor, ewentualnie z dodatkiem świeżego kwasu, powraca przewodem 9 do reaktora. Po przemyciu ługiem w kolumnie 10 oczyszczone z grubsza izomery odprowadza się do przeróbki końcowej.

Proces izomeryzacji może być jednak realizowany równie dobrze w fazie ciekłej. Węglowodory z nieznacznym dodatkiem suchego HCl podgrzewa się łagodnie w wymiennikach ciepła (w zależności od surowca parafinowego do temp. 80—120°C), a następnie w autoklawach wyposażonych w turbomieszadła zarabia się z katalizatorem, np. z bezwodnym $AlCl_3$ rozpuszczonym w stopionym trójchlorku antymonu. Pożądana reakcja izomeryzacji następuje w wieży katalitycznej. Po jednorazowym przejściu surowca przez reaktor oraz po oddzieleniu katalizatora, po odzyskaniu suchego HCl i po przemyciu węglowodorów roztworem ługu uzyskuje się z n-butanu ok. 50%, a z n-pentanu ok. 60% izomeru. Metodą „Isomate” przerabia się zwykle n-pentan i n-heksan w temp. ok. 120°C, pod ciśn. 49—56 at i w obecności wodoru w celu ograniczenia reakcji pobocznych i wtórnych. Przy systemie recyrkulacyjnym dochodzi się w końcu do benzyn o l. okt. 90—91.

6. Inne metody podwyższania własności przeciwstukowych benzyn

Dla całości obrazu należy dodać, że w użyciu są również prostsze sposoby podnoszenia własności przeciwstukowych benzyn, mianowicie za pomocą specjalnych dodatków. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych dodatków jest czteroetylek ołowiu, ciecz gęstawa, bezbarwna i bardzo silnie toksyczna. Na dodatek tej substancji reagują korzystnie (tj. podwyższeniem własności przeciwstukowych) węglowodory (benzyny) parafinowe, naftenowe i aromatyczne z nasyconymi łańcuchami bocznymi. Odwrotnie, węglowodory nienasycone względnie aromatyczne z łańcuchami nienasyconymi obniżają własności przeciwstukowe po dodaniu czteroetylku ołowiu. Ogólnie można przyjąć jako regułę, że po dodatku czteroetylku podwyższają swoje własności przeciwstukowe gazoliny naturalne i benzyny destylacyjne posiadające strukturę zdecydowanie parafinową; natomiast benzyny krakowe po dodaniu czteroetylku reagują przeważnie słabo.

Ostatnio stosuje się na szerszą skalę dodawanie do benzyn lotniczych, w celu dalszego wzmocnienia właściwości przeciwstukowych, takich związków typu niewęglowodorowego, które same posiadają bardzo wysoką liczbę oktanową. Do tej grupy należą np.: alkohol izopropylowy o liczbie oktanowej ok. 110, eter izopropylowy o l. okt. 100—120 i in.

7. Rafinacja węglowodorów benzynowych

Benzyne zarówno destylacyjne, jak i krakowe zawierają w stanie surowym pewne ilości zanieczyszczeń, tj. związków siarki, azotu tlenu oraz substancje żywocotwórcze. Zredukowanie tych zanieczyszczeń ilo-

ściowo i jakościowo do minimum jest w wielu wypadkach koniecznością. W tym celu początkowo prawie wyłącznie stosowano metody rafinacji chemicznej. Zabiegi takie były jednak bardzo kłopotliwe, wielostopniowe i połączone z dużymi stosunkowo stratami surowca, a więc kosztowne, a ponadto w niektórych przypadkach niezupełnie skuteczne. Obecnie w technice rafinacji węglowodorów typu benzynowego stosuje się metodę ciągłą, jednostopniową i całkowicie niezawodną, a polegającą na katalityczno-ciśnieniowym uwodornieniu (hydrofining). Procesowi takiemu poddaje się zwykle cięższe benzyny krakowe, wrzące w granicach temp. 130—200°C, stosując katalizatory odporne na obecność związków siarki (i to działające albo silniej uwodorniająco, jak np. dwusiarczek wolframu, albo słabiej uwodorniająco) a zbudowane na podstawie Mo—Zn—Mg. Warunki pracy przy tych operacjach są następujące: temperatura 280—330°C i ciśnienie 10—50 at. W procesie tym osiąga się pożądany skutek rafinacyjny przy zachowaniu dobrych wydajności. W literaturze przytacza się²⁶ jako charakterystyczny przykład, że gdy w surowej benzynie zawartość siarki wynosiła 0,76%, to po przeprowadzeniu hydrofiningu spadła do 0,024%.

8. Zagadnienia smarów pochodzenia naftowego i nienaftowego

Istota wartości i działania smarów, znanych i stosowanych od bardzo dawna, polega na zamianie uciążliwego tarcia ciał stałych na energetycznie i materiałowo mniej kosztowne i łagodniejsze tarcie cieczy²⁷. Głównym źródłem smarów były początkowo oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce. Następnie produkcja wszelkiego typu smarów używanych w technice maszynowej i przemysłowej przesunęła się ze względów ekonomicznych na surowce pochodzenia naftowego. Ale wymagania co do jakości smarów uległy z biegiem czasu tak radykalnej ewolucji, że w konsekwencji najpierw w obrębie przemysłu naftowego metody wytwórcze smarów musiały być gruntownie zrewidowane i zmienione, a następnie trzeba było odwołać się do pomocy zupełnie nowych, nie stosowanych dotąd jako smary, materiałów organicznych i nieorganicznych.

Najogólniej można przypomnieć, że z lawinowo szybkim rozwojem mechanizacji i motoryzacji w czasach ostatnich wzrastały i różnicowały się wymagania co do jakości smarów. Przede wszystkim szło o to, by:

- 1) przy określonym stopniu lepkości smary zachowywały możliwie niską prężność par nawet w temperaturach podwyższonych;
- 2) w tych warunkach wykazywały jak najdoskonalszą odporność chemiczną, szczególnie na działanie czynników utleniających;
- 3) w swoich właściwościach były zawsze dostosowane do szczególnych zadań, którym miały służyć.

Inne bowiem typy olejów smarowych nadawały się np. do maszyn szybkoobrotowych, inne do maszyn ciężkich i powolnych, jeszcze inne do

części wystawionych na działanie bądź to wysokiej, bądź to niskiej temperatury itd. Wszystko to powodowało, że rozfrakcjonowanie surowca naftowego na oleje smarowe lub smary powstałe o pożądanych właściwościach stawało się na drodze zwykłej destylacji i rafinacji odczynnikami chemicznymi niedostateczne i coraz trudniejsze. Korzystając więc z doświadczeń nagromadzonych w innych działach przetwórstwa naftowego zastosowano i w tym przypadku metody ciągłe, polegające na przegrzewaniu pozostałości — po oddzieleniu benzyny, nafty i olejów gazowych — w piecach rurowych, prowadzeniu destylacji w próżni i ewentualnie przy użyciu pary wodnej. Otrzymane w ten sposób surowe smary rafinuje się za pomocą selektywnie działających rozpuszczalników (Część druga, rozdz. VI). Rezultaty osiągane przy takim systemie pracy były o tyle korzystne, że w niedługim czasie przeszło połowa produkowanych w świecie smarów pochodzenia naftowego korzystała z tej drogi.

Ewolucja nie zatrzymała się jednak w tym punkcie. Nowoczesna technika, operująca silnie reaktywnymi gazami, wysokimi ciśnieniami i temperaturami, posługująca się maszynami o wzrastającej ilości obrotów lub silnikami pracującymi w strefach bardzo zimnych itd., stawiała kategorycznie nowe żądania, które wywołały dalsze, zasadnicze zmiany w produkcji smarów.

Pierwszą nową grupę produktów o wysokich wartościach smarnych otrzymano na podstawie reakcji o charakterze polimeryzacji względnie kondensacji. Przykładowo można wymienić tu kilka technologicznie bardzo interesujących metod przetwórczych. Tak więc w Leuna-Werke polimeryzowano w obecności $AlCl_3$, w temp. ok. $110^\circ C$ i pod ciśn. 20—35 at czysty etylen, uzyskując wysokowartościowe smary; równie cenne produkty uzyskiwano przez polimeryzację albo wyższych olefin, albo tzw. kogazyny z syntezy Fischera i Tropscha, albo wreszcie przez kondensację chloropochodnych węglowodorów parafinowych (kogazyny) z naftalenem w obecności $AlCl_3$ (metoda H. Kőlbela). Skutecznym z punktu widzenia omawianej produkcji okazał się również proces kopolimeryzacji olefin z olejami smarowymi pochodzenia naftowego. Wreszcie pozytywne rezultaty osiągnięto przy działaniu cichych wyładowań elektrycznych w atmosferze wodoru pod zmniejszonym ciśnieniem na różne oleje mineralne lub tłuszczowe; przyjmuje się, że pod wpływem uderzeń elektronowych odrywa się początkowo atom wodoru z danej cząsteczki węglowodoru, a następnie wolne wartościowości ułatwiają budowę większych kompleksów, tworząc dobre produkty smarowe.

Drugą grupę nowych produktów odpowiadających smarom uzyskano przez estryfikację wyższych alkoholi; substancje te odznaczają się dużym stopniem odporności na utlenianie i niską temperaturą krzepnięcia. Takie właśnie smary produkuje się estryfikując np. alkohole oktylowe kwasami dwukarboksylowymi w obecności małych ilości katalitycznie działającego kwasu benzenosulfonowego.

Do grupy trzeciej można zaliczyć te produkty, w których podnosi się właściwości smarne za pomocą nowoczesnych metod przetwórczych. Materiałem wyjściowym są w tym wypadku smary pochodzenia bądź naftowego, bądź też prasmołowego (w szczególności prasmoły z węgla brunatnych) wymagające albo podwyższenia współczynnika lepkości, albo podniesienia stopnia odporności chemicznej; cel ten osiąga się za pomocą ich uwodornienia. Stosując przegrzanie do temp. 350—400°C oraz ciśnienie wodoru 200—300 at oleje przeprowadza się przez komory wypełnione katalizatorem molibdenowym lub wolframowym z dodatkiem takich aktywatorów, jak ZnO lub MgO. Urządzenia takie pracują zadowalająco.

W końcu, w czasach najnowszych, pojawiły się w użyciu dwie zupełnie nowe substancje nienaftowe jako smary specyficzne. Pierwszą grupę tych substancji stanowią tzw. silikony, polikondensaty alkilochlorosilanów, wykazujące bardzo małą zależność lepkości od temperatury, doskonałą odporność na tlen powietrza i bardzo niską temperaturę krzepnięcia, gdyż ok. —60°C²⁸. O związkach tego typu będzie jeszcze mowa w ostatniej części książki.

Inna problematyka w zakresie smarów powstała w związku z rozwojem techniki jądrowej; wymaga ona smarów znacznie odporniejszych na wysokie temperatury niż wymienione uprzednio związki organiczne, a równocześnie wytrzymujących wysokie ciśnienia i czasem bardzo znaczne szybkości obrotowe. Pozytywne rozwiązanie tego problemu ujawniono dopiero w 1954 r.²⁹. Zastosowano więc w tych przypadkach jako smar idealnie czysty dwusiarczek molibdenu z całkowitym powodzeniem. W sprawozdaniach podkreśla się, że własności smarne MoS₂ przypisać należy szczególnej budowie tego związku. Istota rzeczy ma polegać na tym, że z jednej strony w każdej cząsteczce jeden z atomów siarki przesuwają się wciąż ruchem ślizgowym dookoła cząsteczki, z drugiej zaś, że dwie cząsteczki siarczku zawsze tworzą łącznie bardzo płaskie, przesuujące się obok siebie płytki. Powstaje stan jakby upłynnienia zbliżający funkcyjnie ciało stałe do cieczy. MoS₂ wytrzymuje temperatury od —70°C do 1 200°C, nawet najwyższe ciśnienia przy 10—15 tys. obr./min, przy czym jest niemagnetyczny i chemicznie wyjątkowo odporny.

Kończąc ten — skomasowany i uogólniony — przegląd, nie można nie stwierdzić, że przemysł przetwórczo-naftowy w ciągu stosunkowo bardzo krótkiego okresu czasu przeżył prawie bezprzykładną w dziejach ewolucję rozwojową. Współcześnie, obok przemysłu węglowego, metalurgicznego i włókienniczego, stanowi on jeden z największych i kluczowych przemysłów świata; zaważył on na kierunku rozwojowym cywilizacji ludzkiej, na przyspieszeniu całego postępu technicznego, na fakcie udostępnienia energii mechanicznej w najbardziej odległych zakątkach kuli ziemskiej. Ponadto jednak stał się on czynnikiem aktywacji wielu innych procesów przemysłowych i technicznych. Ta właśnie rola przypadła mu w odniesieniu do nowoczesnej chemii przemysłowej. Gdy dociera się do

samych podstaw rozwojowych takich przełomowych produkcji, jak masy plastyczne, włókna syntetyczne, środki powierzchniowo czynne, jak dziesiątki wielkich syntez organicznych, jak setki chemicznych materiałów pomocniczych i półproduktów, wszędzie stwierdza się, że ich punkt startu technologicznego wiąże się ściśle z ropą naftową lub gazem ziemnym, a ich treść w dużej części zamyka się w ramach petrochemii.

Rozdział III

KARBOCHEMIA

1. Wiadomości ogólne

Drugim obok petrochemii działem organicznej technologii chemicznej, który w ostatnich dziesięcioleciach wypełnił się bogatą treścią i wielkimi osiągnięciami, jest chemiczna przeróbka węgla i jego pochodnych. Wspomniano już o tym znamienym fakcie, że w latach 1900—1950 r. wydajność termoenergetyczna węgla podniosła się czterokrotnie. Ale bez porównania silniej wzrosła w tym samym czasie wartość węgla jako surowca chemicznego, przy czym to co rozumie się dziś materiałowo i technologicznie pod tym pojęciem „surowiec“ jest całkowicie różne i dalekie od wyobrażeń, a jeszcze bardziej od praktyki z przed kilku dziesięcioleci. Gdyby za podstawę analizy i oceny przyjąć pierwsze lata bieżącego stulecia, to nawet te typy węgla kamiennych, które dziś w nowoczesnej klasyfikacji (PN-54/G-97002) podpadają pod nomenklaturę węgla „gazowych, gazowokoksowych i orto-koksowych” (oznaczane wskaźnikami 33—35), były praktycznie tylko w małej części wykorzystywane jako surowce chemiczne. Jeżeli uwzględni się, że właśnie w krajach o największym wydobyciu węgla — z wyjątkiem Niemiec — tylko znikomy procent węgla koksujących przetwarzano wówczas w piecach wyposażonych w urządzenia do wydzielania smoły, benzolu i amoniaku, to trzeba uznać, że rola węgla jako surowca chemicznego była jeszcze więcej niż skromna. Dopiero w drugim dziesięcioleciu bieżącego wieku tempo ewolucji poczęło się mocno przyspieszać. Wytłewanie węgla oraz ich uwodornianie przesunęło rolę surowcową również na węgle objęte wskaźnikami 31 i 32, to jest te, które stanowią najwyższy procent ogólnego wydobycia. Niebawem koks oraz gaz węglowy stały się poszukiwanymi surowcami, z którymi wiązały się tak potężne działy chemii przemysłowej, jak synteza amoniaku, produkcja wodoru, karbidu, cyjanoamidku wapniowego, acetylenu itd. Gdy wreszcie na zgazowaniu paliw stałych oparła się produkcja gazu syntezowego ze swoimi technologicznie dalekosiężnymi konsekwencjami, pod pojęcie „surowców chemicznych“ włączono nie tylko wszystkie typy, gatunki i sortymenty węgla kamiennych i ich pochodnych, ale również wysoko-

gatunkowe węgle brunatne, lignity, torfy i inne materiały bitumiczne. Tak więc w tym niedługim okresie naukowo przepracowano i technologicznie zrealizowano różne metody przetwórcze węgla, z których wyrosły duże i ważne, a częściowo zupełnie nowe przemysły chemiczne. Systematykę tych metod można ująć następująco:

I. Metody przemiany substancji węglowej korzystające wyłącznie z wewnętrznych zasobów materiałowych węgla a uruchamianie za pomocą czynników fizycznych, głównie ciepła:

1. Odgazowanie:

- A. Wytłewanie, tj. odgazowanie, przy którym temperatura graniczna wsadu węglowego nie przekracza 650°C .
- B. Odgazowanie średnotemperaturowe (końcowa temperatura procesu ok. 800°C).
- C. Odgazowanie wysokotemperaturowe:
 - a. Koksownictwo.
 - b. Gazownictwo.

2. Ekstrakcja rozpuszczalnikami organicznymi i nieorganicznymi, o ile rozpuszczalnik nie tworzy z cząsteczkami substancji węglowej nowych związków lub strukturalnych kombinacji chemicznych.

II. Metody przemiany substancji węglowej przy współdziałaniu zewnętrznych zasobów materiałowych węgla a uruchamiane za pomocą czynników fizycznych i chemicznych.

1. Zgazowanie:

- A. W technicznych urządzeniach generatorowych:
 - a. Produkcja gazu średniokalorycznego (do ok. 2600 kcal/Nm^3).
 - b. Produkcja gazu średniokalorycznego (do ok. 2600 kcal/Nm^3).
 - c. Produkcja gazu wysokokalorycznego (powyżej 2600 kcal/Nm^3).
- B. W urządzeniach techniczno-górnich:
Zgazowanie podziemne w złożach.
- C. W urządzeniach przystosowanych do nastawiania gazu na określony skład chemiczny:
Produkcja gazu syntezowego.

2. Uwodornienie:

- A. Destruktywne:
 - a. Jednofazowe.
 - b. Wielofazowe.
- B. Rafinacyjne

3. Utlenienie: (częściowe i łagodne)

do kwasów: tłuszczowych, benzenokarboksylowych, huminowych.

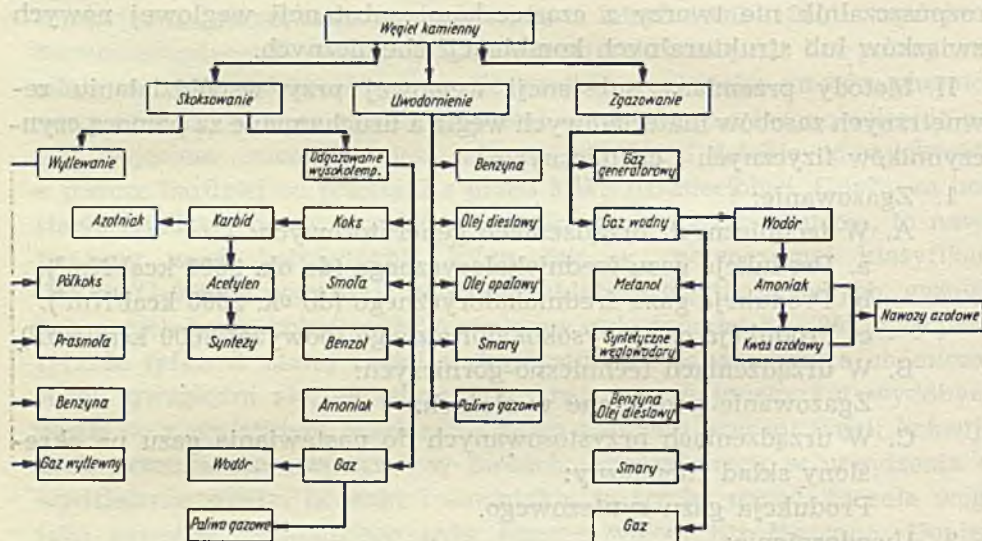
4. Ekstrakcja destruktywna, z czynnym współdziałaniem rozpuszczalnika w przemianie substancji węglowej.

III. Metody kombinowane przemiany substancji węglowej:

- 1. Odgazowanie i zgazowanie w jednolitym procesie technicznym.
- 2. Odgazowanie i uwodornienie niektórych pochodnych odgazowania.

3. Ekstrakcje i uwodornienie części lub całości ekstraktu.
4. Zgazowanie i konwersja CO w celu uzyskania mieszanin gazowych do syntezy, np. $3 \text{H}_2 + \text{N}_2$; $2 \text{H}_2 + \text{CO}$ itp.
5. Zgazowanie połączone z różnymi dodatkowymi procesami chemicznymi, metalurgicznymi itp.

Tak więc operując różnymi parametrami zarówno fizycznymi, jak i chemicznymi, tj. temperaturą, ciśnieniem, odcięciem od dostępu powietrza albo też odwrotnie działaniem powietrza, pary wodnej, tlenu, wodoru, dwutlenku węgla względnie kombinacją tych czynników, różnicując katalizatory, czas reakcji, ilość i charakter współreagujących mas, sposób doprowadzenia ciepła, rozdrobnienie, a wreszcie dostosowując do potrzeb i celu technicznego surowce o bardzo różnym stopniu reaktywności, aparaturę, dyspozycje ruchowe itd., uzyskuje się w rezultacie bardzo różne produkty pochodne, stanowiące dziś podwalinę wielu starych i nowych działów przemysłu organicznego. Sumaryczny obraz wykorzystania węgla kamiennego jako surowca przemysłowego przedstawiono na rys. III-7.



Rys. III-7. Wykres wykorzystania węgla kamiennego jako surowca chemicznego

2. Metody odgazowania

a. Charakterystyka procesu odgazowania

Proces pirolityczny, któremu poddaje się wszelkie paliwa stałe, jak drewno, torf, węgle brunatne i kamienne, przy odcięciu od dostępu powietrza, połączony z mniej lub więcej głęboką przemianą substancji organicznej i z rozdzieleniem produktów pirolizy na lotne i stałe, nazywa się **odgazowaniem**. Z punktu widzenia chemicznego przy odgazowaniu zachodzą dwa odmienne zjawiska:

1. Makrocząsteczki zwykle o ciężarze cząsteczkowym powyżej 5000, z których zbudowane jest paliwo, ulegają częściowo depolimeryzacji, a więc rozbiciu na produkty średnio- i niskocząsteczkowe; tak np. pochodne wysokotemperaturowego odgazowania węgla posiadają następujące ciężary cząsteczkowe: smoła (średnio) 300—400, surowy benzol ok. 100, metan 16, wodór 2. Ponieważ cały proces przemian korzystać może w układzie zamkniętym wyłącznie z własnych zasobów materiałowych, przeto wszystko co zyskują z czynników ruchliwszych, reaktywniejszych i lotniejszych (np. wodór) nowopowstające cząsteczki, to samo utracić muszą inne. W rezultacie, obok substancji lotnych, w procesie odgazowania formuje się pozostałość stała — półkoks, koks, węgiel drzewny itd. — bardziej odporna na działanie temperatury, cięższa i zbudowana z cząsteczek strukturalnie bardziej zhomogenizowanych niż surowiec wyjściowy.

2. W procesie tym następuje ciągłe przesuwanie się proporcji wodoru, azotu, tlenu i siarki w stosunku do elementarnego C wśród wszystkich pochodnych pirolizy, tak że w końcu nie pozostaje nic z początkowej struktury chemicznej odgazowanego materiału. Stwierdzono ponadto, że dla każdego surowca istnieje pewna określona temperatura, w której rozpoczyna się widoczny rozkład substancji, połączony z wydzielaniem się gazów i produktów smołowych. Po przekroczeniu tej granicy, dalszy wzrost temperatury powoduje bardzo istotne zmiany ilościowe i jakościowe w całym układzie. Równowaga przesuwa się na ogół w ten sposób, że z podnoszeniem się temperatury wzrasta wydajność gazu, liczba gazowa, zawartość benzenu w surowym benzolu, zawartość naftalenu i paku w smole oraz udział wodoru i związków siarki w gazie; zmniejsza się natomiast wartość opałowa gazu oraz zawartość węglowodorów ciężkich i amoniaku w gazie, wydajność smoły, a w niej ilość fenoli, wydajność surowego benzolu, a w nim zawartość toluenu i wyższych homologów.

Tak więc proces odgazowania paliw jest procesem niejednorodnym, w którym w granicach temp. 350—1350°C następuje nieustanna zmiana ilościowa i jakościowa wszystkich wyników w obrębie każdej grupy pochodnych gazowych, wodnych, olejowych, półstałych i stałych. Świadomość tego stanu rzeczy — zarówno w nauce, jak i w technice — istniała od bardzo dawna. Niemniej jednak praktyczne konsekwencje w zakresie chemii przemysłowej wyciągnięto z tych faktów dopiero stosunkowo niedawno, różnicując procesy odgazowania na wytłewanie i odgazowanie wysokotemperaturowe.

b. Wytłewanie

Pierwsze próby przemysłowego wytłewania węgla kamiennych podjęte na początku bieżącego wieku nie zdołały ugruntować rozwoju tego przemysłu. Szczególnie w Niemczech, usiłujących zastępować pochodnymi prasmusy w czasie pierwszej wojny światowej deficytowe produkty naftowe (paliwa silnikowe, smary), wytłewanie węgla, pomimo całego szeregu

pomysłowych rozwiązań technicznych, znalazło się po wojnie w fazie wyraźnej recesji. Wielkie zakłady wytlewania zbudowane po wojnie w Niemczech i w USA uległy demontażowi i likwidacji. Jedynie podjęta jeszcze przed I wojną inicjatywa angielska, kładąca nacisk (w tzw. metodzie Coalite) nie na produkty smołowe, ale na koks wytlewny (półkoks) jako paliwo bezdymne stosowane głównie w zakresie gospodarstwa domowego, utrzymała nieco silniejszą, a w każdym razie trwalszą pozycję. Technologia wytlewania, przystosowana od dawna do przerobu drewna oraz specjalnego gatunku węgla brunatnych, tzw. żywicznych, występujących w Niemczech i dość szybko wyczerpanych, natrafiła bowiem przy adaptowaniu jej do węgla kamiennego na znaczne trudności. Poddając przeróbce węgle koksujące otrzymywało się wprawdzie prawidłowo uformowany i doskonałe porowaty półkoks; był on jednak zbyt kruchy, aby mógł odpowiadać w pełni wymaganiom hutnictwa i metalurgii. Produkcja wysokokalorycznego gazu wytlewnego nawet w najkorzystniejszym wypadku nie przekraczała 30% wydajności gazu w koksowniach lub w gazowniach. W tych warunkach nie można było znaleźć dostatecznego uzasadnienia gospodarczego dla przerobu i tak deficytowych węgla koksowniczych i gazowniczych metodą wytlewania. Wprawdzie węgle płomienne i gazowo-płomienne mogły być przetwarzane tą metodą dając trzykrotnie wyższy uzysk prasmoły niż ilości smoły uzyskiwane przy odgazowaniu wysokotemperaturowym, ale bardzo znaczną część prasmoły stanowiły oleje kwaśne, w szczególności wyższe fenole, na które wówczas nie było jeszcze większego zapotrzebowania. Ponadto i część węglowodorowa prasmoły była na ogół trudniejsza do przerobu i oczyszczenia niż odpowiednie frakcje naftowe. Wreszcie uzyskiwany z tych węgla półkoks był w większości wypadków mało wartościowy i sypki. Wszystkie te momenty były hamulcami rozwoju techniki wytlewania w ciągu dwu dziesięcioleci po pierwszej wojnie światowej.

Jednakże pod koniec lat trzydziestych i w latach czterdziestych sytuacja w tej dziedzinie uległa zupełnie radykalnej zmianie: przemysł wytlewania węgla zregenerował i rozwinął się szybko na dużą skalę, usamodzielniając się w końcu całkowicie. Powody tego zwrotu w ewolucji były natury zarówno technologicznej, jak i ekonomicznej. Z jednej strony więc wypracowano w tym czasie nowe rozwiązania aparaturowe i ruchowe, o wiele sprawniejsze i opanowujące przynajmniej główne z ujawnionych trudności; stało się to możliwe przy wykorzystaniu wielu nowych doświadczeń i osiągnięć technologii paliwowej; z drugiej zaś strony silne impulsy rozwojowe przejawiały się po rozszerzeniu bazy surowcowej wytlewania na węgle brunatne i po stwierdzeniu, że dla produktów wytlewania nowoczesna technika znajduje szerokie i korzystne zastosowania.

Sama istota procesu wytlewania polega na tym, że w porównaniu z gazownictwem i koksownictwem odgazowanie prowadzi się w znacznie niższej temperaturze końcowej, a więc w warunkach znacznego ograniczenia

wszelkich wtórnych reakcji rozkładowych. W zasadzie końcową temperaturę wsadu węglowego doprowadza się do tego poziomu, przy którym praktycznie ustaje wydzielanie się par smołowych. Tę granicę dla węgla kamiennych można ustalić na ok. 650°C. W konsekwencji wszystkie produkty wytłewania różnią się jakościowo i ilościowo bardzo znacznie od analogicznych pochodnych odgazowania wysokotemperaturowego. Najbardziej charakterystyczne różnice występują przy porównaniu prasmoły ze smołą koksowniczą. Wobec powstrzymania wtórnych procesów rozkładowych ilość uzyskanej prasmoły jest 2—3-krotnie większa niż smoły. Różnice jakościowe są jeszcze większe. Prasmoła, pochodząca nawet z przerobu węgla kamiennych, zawiera sporo związków alifatycznych, w tym pewną ilość parafin stałych, oraz obok związków hydroaromatycznych i niektórych aromatycznych, przede wszystkim znaczne ilości fenoli i innych związków tlenowych. Natomiast jest ona prawie całkowicie wolna od związków aromatycznych wielopierścieniowych, jak naftalen lub grupa związków antracenowych, które charakteryzują smoły wysokotemperaturowe. Skład chemiczny półkoku wskazuje zaś wyraźnie, że osiągnięto stadium pośrednie pomiędzy węglem surowym a koksem (tabl. III-2).

Tablica III-2

Porównawczy skład węgla, półkoku i koku w przeliczeniu na substancję bezwodną i bezpopiołową

	Węgiel kamienny	Półkoks	Koks wysokotemperaturowy
C, % wag.	85,0	90,0	97,0
H „	5,5	3,0	0,5
N „	1,0	1,0	1,0
O „	8,5	6,0	1,5
Wartość opałowa kcal/kg	8 170	7 940	7 960
Zawartość części lotnych, %	32,5	6,0	2,5

W procesie wytłewania obok odmiennych warunków ruchowych również i jakość przetwarzanego surowca wywiera bardziej zasadniczy wpływ na ilość i jakość produktów niż w operacjach wysokotemperaturowych, niwelujących silnie specyficzne cechy materiału wyjściowego. Toteż systematykę procesów wytłewania można w zasadzie oprzeć na różnych założeniach, wysuwając na plan pierwszy albo kryteria materiałowe, albo ruchowe. Zwykle za podstawę klasyfikacyjną przyjmuje się sposób doprowadzenia ciepła do urządzenia i wówczas rozróżnia się następujące rodzaje ogrzewania:

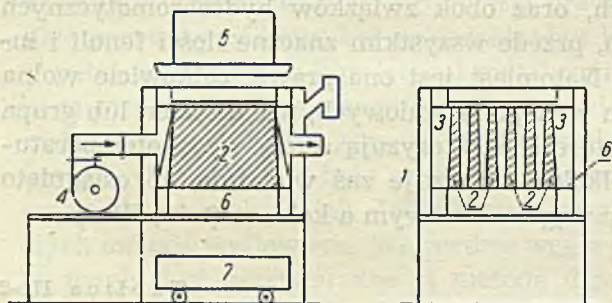
1. Pośrednie, tj. przeponowe. Przepony takie mogą być albo ceramiczne (np. piece Didiera, Koppersa, C. Otto, Rolle-Simonisa i in.) albo stalowe (np. piece konstrukcji Krupp-Lurgi, Brennstoff-Technik).

2. Bezpośrednie, tj. za pomocą przepływających względnie recyrkulujących przez wsad węglowy gorących, beztlenowych gazów (np. piece lub szyby konstrukcji Lurgi, Koller-gas, Kulczyński-Lurgi itd.).

3. Kombinowane, tj. łączące oba systemy ogrzewania.

Przykładowo wybrane spośród najszerszej stosowanych w przemyśle wytelnym schematy ruchowe umożliwiają bliższe poznanie założeń technologicznych, stosowanych w tym procesie. Jednym z takich urządzeń są piece konstrukcji Krupp-Lurgi (rys. III-8).

Duży, ceramiczny blok piecowy 1 ma np. sześć (lub więcej) komór wytelnych 2 o ścianach stalowych i wspólnym zamknięciu górnym i dolnym. Wymiary komór są następujące: długość do 4 m, wysokość do 2 m,



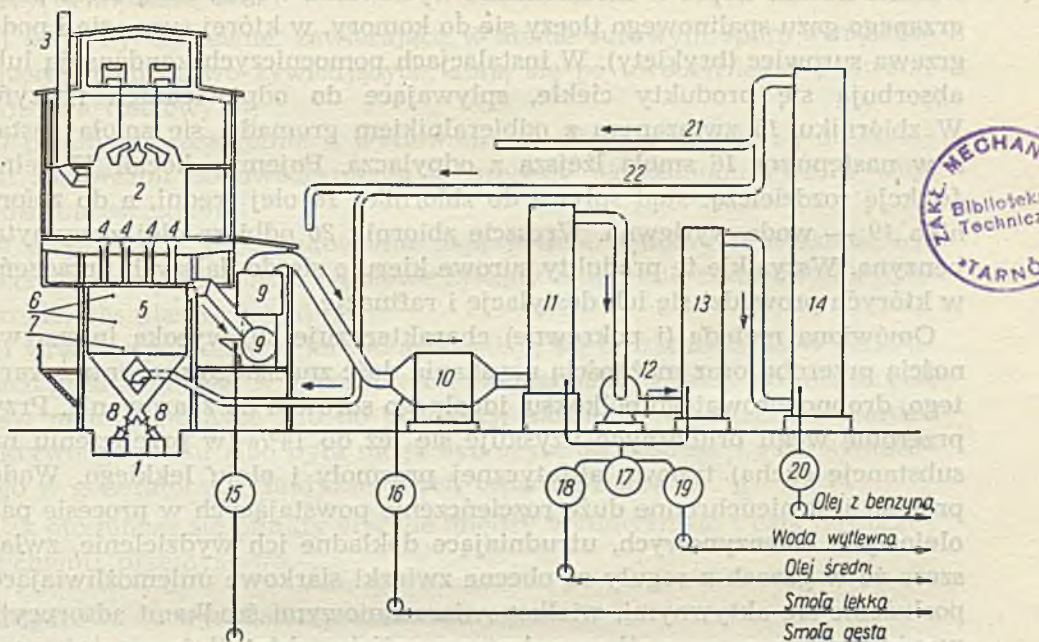
Rys. III-8. Szkic instalacji systemu Krupp-Lurgi do wytlewania węgla w komorach stalowych

szerokość 85—120 mm. Kanały grzewcze 3 znajdują się pomiędzy komorami stalowymi. Dmuchawa 4 tłoczy gorące, obiegowe gazy spalinowe; przy wejściu do kanałów grzewczych temperatura gazów wynosi ok. 650°C; na przeciwległym końcu komory gazy opuszczające piec mają temp. 550—600°C. Ten spadek temperatury wyrównuje się stale przez spalanie części gazu wytelnego i usuwanie z obiegu odpowiedniej ilości gazu ochłodzonego. Napełnianie komór węglem odbywa się grawitacyjnie z zasobnika wagonowego 5. Po zakończeniu procesu, trwającego w tym urządzeniu w zależności od przetwarzanego surowca nawet do 6 godz, otwiera się zamknięcie dolne 6, a półkoks spada do odpowiednich zbiorników 7, w których zostaje zgaszony strumieniem wody. Przerób dobowy bloku o 6 komorach wynosi 12—24 t węgla. Z górnej części komór odprowadza się produkty lotne do chłodziń i aparatów kondensacyjnych względnie absorpcyjnych.

Na rys. III-9 przedstawiono schemat instalacji szybowej do wytlewania węgla brunatnych i niektórych węgla kamiennych metodą Lurgi. Założenia technologiczne są w tym przypadku krańcowo odmienne od omówionej poprzednio instalacji systemu Krupp-Lurgi. W piecu szybowym, bezprzeponowym, przeznaczonym głównie do wytlewania brykietów węgla brunatnych ogrzewanych za pomocą gazowego nośnika ciepła, idzie przede wszystkim o ilościowo wielki i sprawny przerób, o uzyskanie wartościowego półkoku oraz frakcji olejowych, kosztem zarówno pogorszenia jakości prasmoły, jak i rozcieńczenia gazów wytelnych składnikami niepal-

nymi (gazami spalinowymi). Jednostka ruchowa tego typu może przetwarzać nawet do 500 t brykietów lub węgla na dobę³⁰.

Podstawową częścią urządzenia jest piec wielostrefowy 1; górna jego część stanowi pojemną komorę 2, w której gazy spalinowe o temp. ok. 250°C suszą i podgrzewają węgiel względnie brykiety, a następnie obciążone parą wodną odpływają wprost do komina 3. Komora ta połączona jest



Rys. III-9. Instalacja szybowa do wylewania węgla brunatnych i niektórych węgli kamiennych metodą Lurgiego za pomocą gazowego nośnika ciepła

odpowiednio wąskimi kanałami międzystrefowymi 4 z właściwą komorą wylewną 5; kanałami tymi, stanowiącymi zarazem zamknięcie oporowe dla gazów i par powstających w procesie, przesuwają się podsuszony surowiec do komory wylewnej, która funkcyjnie podzielona jest na dwie strefy: strefę wylewania 6 i strefę chłodzenia półkoks 7. Przy przepływie gorącego gazu (600—700°C) w strefie pierwszej realizuje się właściwy proces przetwórczy. Otwierając zawory 8 wyprowadza się co pewien czas gotowy półkok z pieca. Natomiast gazowy nośnik łącznie z utworzonym gazem wylewnym, parami smołowymi i benzynowymi przepływa kolejno przez odbieralnik i chłodnik wstępny 9, elektrostatyczny odpyłacz smołowy 10, chłodnik drugi 11, ssak gazowy 12, chłodnik końcowy 13 i skruber olejowy 14 mający za zadanie absorpcję par benzynowych.

Ostatecznie uwolniony od wartościowych produktów ubocznych, ochłodzony i czysty gaz rozdziela się na dwie zasadnicze części. Część pierwsza odprowadzana gazociągiem 21 jako gaz nadmiarowy służy za paliwo w brykietowni, w destylarniach i rektyfikacjach produktów olejowych oraz

ewentualnie w kotłowni; drugą płynącą przewodem 22 wykorzystuje się do kilku celów w samym procesie: jedna część zimnego gazu służy do ochładzania półkoku w dolnej strefie komory wylewnej. Po takiej wymianie ciepła gaz ten skierowuje się do umieszczonych pomiędzy piecami komór palnikowych, w których spalając część gazu wylewnego podwyższa się ponownie temperaturę gazu obiegowego do 600—700°C. Jest to właśnie nośnik ciepła w mechanizmie wylewania węgla. Inną część podgrzanego gazu spalinowego tłoczy się do komory, w której suszy się i podgrzewa surowiec (brykiety). W instalacjach pomocniczych kondensują lub absorbują się produkty ciekłe, spływające do odpowiednich naczyń. W zbiorniku 15 związanym z odbieralnikiem gromadzi się smoła gęsta, a w następnym 16 smoła lżejsza z odpylacza. Pojemny kocioł 17 pełni funkcję rozdzielczą: stąd spływa do zbiornika 18 olej średni, a do zbiornika 19 — woda wylewna. Wreszcie zbiornik 20 odbiera olej z wymytą benzyną. Wszystkie te produkty surowe kieruje się do dalszych urządzeń, w których prowadzi się ich destylację i rafinację.

Omówiona metoda (i pokrewne) charakteryzuje się wysoką intensywnością przerobu oraz możliwością uzyskania dość znacznego procentu zwartego, drobnoporowatego półkoku, idealnego surowca do zgazowania. Przy przerobie węgla brunatnych uzyskuje się też do 14% (w przeliczeniu na substancję suchą) typowo alifatycznej prasmoły i oleju lekkiego. Wadą procesu jest nieuchronne duże rozcieńczenie powstających w procesie par olejowych i benzynowych, utrudniające dokładne ich wydzielenie, zwłaszcza że w gazach z reguły są obecne związki siarkowe uniemożliwiające posłużenie się aktywnymi, wielkopowierzchniowymi środkami adsorpcyjnymi. Uzyskany gaz wylewny jest oczywiście także silnie rozcieńczony i niskokaloryczny. Wreszcie jakość prasmoły ulega pewnemu pogorszeniu (tabl. III-3).

Tablica III-3

Porównanie cech prasmoły uzyskiwanej przy wylewaniu tych samych węgla brunatnych różnymi metodami³¹

Cechy jakościowe prasmoły	Ogrzewanie przeponowe wsadu	Ogrzewanie bezpośrednie wsadu
Gęstość (20°C)	1,024	1,061
Temperatura krzepnięcia, °C	7,5	27,0
Lepkość (50°C), °E	2,5	13,7
Części nierozpuszczalne w benzynie, %	18,7	38,8
Suma frakcji olejowych, %	79,8	50,8
Pak (temperatura mięknięcia 70°C), %	20,2	49,2
Konsystencja	rzadko-płynna	gęsta

Przy ogrzewaniu nośnikiem gazowym procesy rozkładowe zostały więc wzmocnione, a część frakcji benzynowej pozostaje w gazie. Niemniej jednak z różnymi udoskonaleniami zarówno konstrukcyjnymi (piece tune-

lowe), jak i ruchowymi (np. zastąpienie powietrza tlenem) obie zasadnicze grupy metod wytlewania stosowane są coraz szerzej w przemyśle do przerobu węgla brunatnych, kamiennych, łupków bitumicznych (np. estońskich), a nawet torfów i drewna. Nowe możliwości i potrzeby techniczne stały się bowiem silnym bodźcem rozwojowym, powodując nadal liczne zgłoszenia racjonalizatorskie i patentowe w tej dziedzinie. Najogólniej należy tu wskazać, że:

1) benzyny wytłewne, zawierające w stanie surowym sporo związków nienasyconych, łatwo żywicyjących, stają się po uwodornieniu paliwami bardzo wartościowymi;

2) prasmoły, szczególnie z wytlewania węgla brunatnych, są doskonałymi surowcami do uwodornienia w procesie jednostopniowym, a więc bardzo uproszczonym;

3) oleje lekkie po skrakowaniu dają paliwa o dobrych własnościach przeciwstukowych, a oleje fenolowe zyskały olbrzymie zastosowanie przy wyrobie mas plastycznych;

4) wreszcie półkoksy w kawałkach nadają się do zgazowania w generatorach gazu wodnego, w generatorach na gaz ssany, a także do niektórych celów metalurgicznych lub do produkcji karbidu; w postaci zaś bardzo reaktywnego mialu albo pyłu mogą być użyte do produkcji gazu syntezowego w generatorach fluidyzacyjnych typu Winklera²².

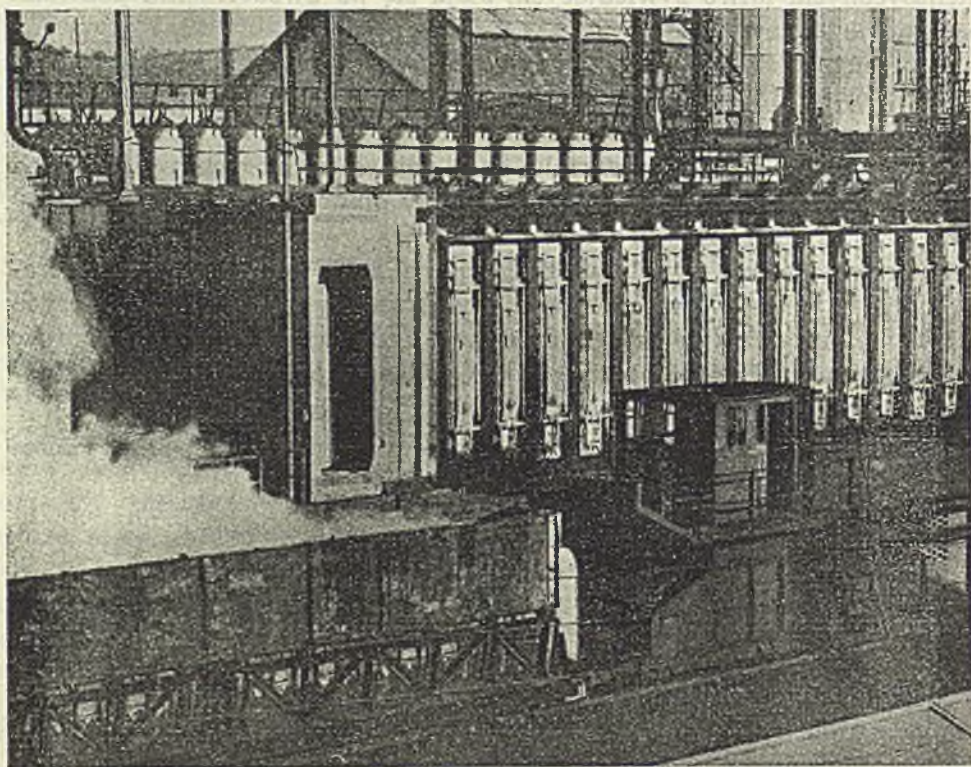
Tak oto mnożą się punkty styczne między wytlewaniem i całą nowoczesną chemią przemysłową.

c. Odgazowanie wysokotemperaturowe

Zarówno gazownictwo, jak i koksownictwo, stosujące wysokotemperaturowe odgazowanie węgla kamiennych, mają już za sobą długą, przeszło stoletnią tradycję rozwojową. Podstawowe rozwiązania technologiczne w obu przemysłach dotyczące z jednej strony konstrukcji piecowych i urządzeń do wydzielania produktów ubocznych, z drugiej zaś — problematyki związanej z ogólną gospodarką, a w szczególności z regeneracją ciepła, następnie z oczyszczaniem i rozprowadzaniem gazu na duże odległości, nie mówiąc już o głębokiej ewolucji celów gazownictwa od instytucji usługowej w zakresie oświetlenia do najszerzej pojętych zadań centrali ciepłych, należą do aktywów bilansowych końca XIX i początków XX stulecia. Sytuacja tych gałęzi przemysłu przetwórczo-węglowego jest więc wyraźnie inna niż wytlewania. Niemniej jednak i w tej dziedzinie na postępie technicznym w okresie ostatnich dziesięcioleci zaważyły te same prawa i te same tendencje rozwojowe, które są dominującą cechą całej nowoczesnej chemii przemysłowej.

Cyfry porównawcze ilustrują to twierdzenie wymownie. Przede wszystkim więc przejawia się tu stały i wszechstronny wysiłek zwiększenia sprawności przetwórczej. Tak np. pojemność pieca koksowniczego w latach 1900-nych nie przekraczała 6—8 t, a okres odgazowania jednej szarzy

trwał do 36 godz; obecnie pojemność dużych pieców dochodzi do 30 t, a okres koksowania skrócił się równocześnie do 14—24 godz. Współczesne koksownictwo dysponuje wielką różnorodnością konstrukcji piecowych. Najczęściej są to piece komorowe poziome, przy czym długość komory do- sięga 12 m, wysokość waha się od 4 do 6 m, a szerokość ok. 450 mm; 20—60 takich komór łączy się w baterię piecową (rys. III-10). Napełnianie poszczególnych pieców koksowniczych surowym węglem odbywa się zwy- kłe od góry systemem zasypowym przez 4—5 otworów, umieszczonych



Rys. III-10. Bateria pieców koksowniczych od strony wyladowania koksu

w powale komory; w przypadku jednak, gdy surowiec nie zapewnia uzysku dostatecznie zwartego i mocnego koksu hutniczego, wtedy przygotowany system ubijania wsad węglowy włącza się do komory przez drzwi pieca. Komory ogrzewa się przeponowo stosując prawie wyłącznie pionowe kanały grzewcze po obu bokach pieca koksowniczego, przy czym każda z baterii posiada własny system opalania, wspólne odprowadzenie gazów spalinowych z umieszczonym pod piecem urządzeniem regeneracyjnym dla ciepła odlotowego i dla przegrzania powietrza oraz wspólną aparaturę pomocniczą.

Podobną, a nawet jeszcze głębszą ewolucję przeszło w tym czasie gazownictwo. Od małych retort pracujących okresowo, a wymagających du-

żej obsługi i uciążliwej pracy fizycznej, nowoczesne gazownictwo doszło do pieców i retort wielkoprzestrzennych, do systemów ciągłych, gdzie całe baterie obsługuje załoga złożona z kilku fachowych pracowników wykonujących raczej prace nadzorcze i sterownicze. Odgazowanie węgla w retortach i komorach pionowych, pracujących systemem ciągłym, zapewniło ponadto podwyższenie wydajności produktów ubocznych, przy zachowaniu niezmiennej jakości gazu i smoły węglowej.

Również gospodarka cieplna w tych przemysłach przeszła wielką ewolucję. Na odgazowanie 1 kg węgla w piecach starego typu zużywano 1200—1500 kcal, tj. ok. 20% wartości cieplnej surowca, co praktycznie odpowiadało całej produkcji gazu koksowniczego. Obecnie na tę samą ilość surowca wystarczy 550—650 kcal. Ponieważ z 1 t suchego węgla uzyskuje się w koksowniach 300—340 Nm³ gazu o wartości opałowej ok. 4200 kcal/Nm³, czyli średnio 1 340 000 kcal w 320 Nm³ gazu, przeto do opalania pieców komorowych wystarczało już 46% wytworzonego gazu, a 54% pozostawało jako nadmiar do dyspozycji koksowni. Fakt ten miał dalekosiężne konsekwencje techniczno-gospodarcze. Na tej bowiem podstawie koksownie zgrupowane w okręgach węglowych przetworzyły się w wielkie centrale gazownicze, rozprowadzające gaz opałowy sieciami o długości nieraz wielu tysięcy kilometrów. Tak np. w Niemczech takie centrale dostarczyły w 1930 r. innym przemysłom 2,3 mld Nm³ gazu, a w 1942 r. już 13,2 mld Nm³. Niebawem zaś gaz koksowniczy włączony został do rzędu czołowych surowców chemicznych i obecnie — jak to już zaznaczono poprzednio — na podstawie metod termicznych, katalitycznych lub frakcyjnego skraplania służy on w dużych ilościach do produkcji wodoru względnie gazu syntezowego.

Również w wielu innych kierunkach przejawiały się podobne, nowe tendencje. Przykładowo można przytoczyć, że w gazownictwie wprowadzając tzw. ruch mokry, czyli łącząc odgazowanie ze zgazowaniem przez wykorzystanie ciepła rozżarzonego koksu do rozkładu pary wodnej bezpośrednio w retortach, podniesiono uzysk gazu mieszanego, tj. węglowego i wodnego, do 600 Nm³ na tonę przerobionego węgla. Ponieważ dalsze zwiększenie uzysku gazu na tej drodze spowodowałoby obniżenie wartości gazu, przeto równocześnie rozwinięto szeroką akcję na rzecz ustabilizowania jakości paliwa gazowego, oddawanego do publicznego użytku³³. Stopniowo podobna akcja normalizacyjna objęła i inne produkty, wytwarzane w gazowniach i koksowniach.

Wreszcie wobec bardzo silnego rozwoju koksownictwa w wielu krajach, powodującego stopniowo wzrastające trudności w dostawie najważniejszego surowca, tj. węgla orto-koksowego, trzeba było z konieczności dopuścić do przerobu i mniej odpowiednie typy węgla. Należy uznać za duże osiągnięcie technologiczne, że przez kombinację różnych typów węgla silniej i słabiej spiekających, dostępniejszych niż węgle orto-koksowe, spreparowano mieszanki wsadowe dające koks odpowiadający nawet bardzo

wysokim wymaganiom hutniczym. W ten sposób zaś podstawowa baza surowcowa jednego z najważniejszych działów przemysłu chemicznego została wybitnie rozszerzona. W przemyśle koksowniczym — w przeliczeniu na suchy węgiel — uzyskuje się średnio obok 76% koksu, 16,8% gazu (336 Nm^3 z 1 t węgla) i ok. 2,5% wody pogazowej, również nieco więcej niż 1% surowego benzolu, 0,2% amoniaku i ok. 3,5% smoły. Skład chemiczny czystej, organicznej substancji koksu wysokotemperaturowego, niezależnie od użytego surowca, waha się stosunkowo w bardzo wąskich granicach: jako średni skład elementarny można przyjąć: C — 97,0%; H_2 — 0,5%; O_2 — 0,5%; N_2 — 1,0%; S — 1,0%. Najszerze zastosowanie tego produktu wiąże się z metalurgią, a w szczególności z własnościami redukcyjnymi koksu. Odkąd jednak rozwinęła się na skalę wielkoprzemysłową wytwórczość karbidu, koks stał się również tym materiałem wyjściowym, który karbochemię związał silnie z całą nowoczesną chemią przemysłową. Poprzez acetylen, przy włączeniu szeregu procesów przetwórczych, droga rozpoczynająca się w koksowniach kończy się na tak ważnych i nowych działach chemii stosowanej, jak acetoceluloza, włókna sztuczne, masy plastyczne, kauczuk syntetyczny itd.

Podobne związki — istniejące zresztą od dawna z przemysłami syntezy organicznej — pogłębiły się ostatnio bardzo znacznie i w odniesieniu do produktów ubocznych wysokotemperaturowego odgazowania.

d. Produkty uboczne odgazowania

Ciągła zmienność metod wytwórczych i założeń ruchowych, zmienność zapotrzebowania i wymagań jakościowych, szybka zmienność potencjałów ilościowych — tak notoryczna w obrębie chemii przemysłowej — może być raz jeszcze sprawdzona i potwierdzona praktycznie na przykładzie produktów ubocznych przemysłu przetwórczo-węglowego.

Tak np. jeszcze pod koniec ubiegłego wieku forsowano w przemyśle nowe, termicznie dość kosztowne metody przeróbki węgla (system Monda) w celu podwyższenia uzysku amoniaku. W koksownictwie wypróbowywano różne metody pośrednie, półpośrednie, bezpośrednie, okresowe lub ciągle wiązania amoniaku do siarczanu amonowego. I choć wydzielanie NH_3 jest do pewnego stopnia koniecznością technologiczną w procesach wysokotemperaturowego odgazowania węgla, to jednak produkcja ta w porównaniu z olbrzymią wytwórczością syntetycznych związków azotowych nie tylko utraciła na znaczeniu w sensie ilościowym (w 1914 r. NH_3 produkowany ubocznie w gazowniach i koksowniach stanowił przeszło 38% sumarycznej światowej produkcji związków azotowych, obecnie mniej niż 10%), ale również przestała być ekonomicznie tak atrakcyjna jak dawniej. Zużycie surowego benzolu³⁴ zmieniło ostatnio bardzo radykalnie swój kierunek: przesunięcie od paliwa silnikowego do surowca chemicznego ma charakter prawie totalny. Fenol, uzyskiwany przy przerobie smoły węgl-

wej początkowo w ilościach przekraczających popyt, dziś pokrywa znikomo małą część ogólnego zapotrzebowania, pomimo wielkiego rozwoju przeróbki smoły. Metody syntetyczne, odwodorniania albo też krakowania czy reformowania pochodnych naftowych stały się nowymi i to bardzo poważnymi dostawcami różnych związków aromatycznych, np. toluenu³⁵.

Niemniej surowy benzol i smoła węglowa z koksowni i gazowni są nadal źródłem, z którego przemysł chemiczny dawniejszy i najnowszy czerpie wielką ilość różnorodnych materiałów wyjściowych. W tabl. III-4 podano

Tablica III-4

Przykładowy i porównawczy skład chemiczny (w % wag.) wysokotemperaturowej smoły węglowej

Składnik	Smoła	
	z koksowni	z gazowni
Benzol 90-proc.	0,040	0,145
Toluen techniczny	0,043	0,211
Solwentnafta I	0,159	0,507
Solwentnafta II	0,255	0,860
Żywice kumaronowe	0,346	0,208
Benzol ciężki	0,189	0,915
Kwas benzoesowy	0,039	0,051
Fenol	0,412	1,159
Krezole	1,164	2,455
Ksylenole	0,028	0,065
Zasady pirydynowe	0,087	0,248
Zasady organiczne wysokowrzące	0,065	0,117
Zasady chinolinowe	0,166	0,286
Naftalen	5,856	6,705
β -Metylnaftalen	0,331	0,554
Acenaftalen	1,437	1,294
Fluoren	1,489	1,398
Tlenek dwufenylenu	0,539	0,243
Fenantren	3,787	1,490
Antracen	1,104	0,442
Karbazol	0,966	0,466
Dwufenyl	0,155	0,160
Piren	0,163	—
Oleje smołowe	19,559	21,404
Pak	59,794	56,656
Straty (gazy)	1,827	1,979
Razem	100,0%	100,0%

niewo bardziej zróżnicowany skład chemiczny smoły węglowej wysokotemperaturowej³⁶; należy jednak podkreślić, że i w tym przypadku nie tylko takie pozycje, jak „zasady organiczne wysokowrzące“ czy „oleje smołowe“, ale i pozycje chemicznie zdefiniowane wyraźnie reprezentują

przeważnie wieloskładnikowe mieszaniny, które dopiero na drodze żmudnej przeróbki dają związki bardziej jednorodne i czyste.

Na ogół smoły pochodzenia koksowniczego są chemicznie i fizycznie bardziej jednolite niż smoły pochodzenia gazowniczego. W każdym jednak razie smoły różnego pochodzenia mogą wykazywać dość znaczne różnice jakościowe, gdyż poważny wpływ na ich skład wywierają wszystkie parametry ruchowe, a przede wszystkim: temperatura w tzw. przestrzeni podsklepieniowej, obecność lub nieobecność pary wodnej w strefach reakcyjnych, szybkość odpływu części lotnych, katalityczne oddziaływanie składników surowca, a nawet charakter urządzeń piecowych, w których przeprowadza się proces odgazowania³⁷. Jako ogólną zasadę można przyjąć, że im niższa będzie temperatura szczytowa odgazowania, tym niższy będzie ciężar właściwy uzyskiwanej smoły, tym mniejsza będzie zawartość naftalenu, antracenu i paku, tym większy będzie udział związków niearomatycznych w smole. Ze wzrostem temperatury powyżej 700°C sumaryczna wydajność smoły poczyną silnie zmniejszać się, przede wszystkim na korzyść produktów gazowych.

Aby z tak złożonego chemicznie produktu, jakim jest smoła węglowa, uzyskać przydatne surowce i materiały wyjściowe dla przemysłu organicznego, trzeba surową smołę rozfrakcjonować na substancje bardziej proste i bardziej jednorodne. Zadanie to wykonywano dawniej metodami dość prymitywnymi, okresowymi, czasem w obrębie samych koksowni lub gazowni. Nowoczesne, samoistne destylarnie smoły wyposażone są z reguły w duże instalacje, pracujące systemem ciągłym, o zdolności przetwórczej rzędu np. 500 t surowca na dobę. Przejęta od przemysłu naftowego zasada pieców rurowych i kondensacji frakcyjnej w określonych, wąskich granicach temperatur umożliwiła z jednej strony odbiór bardziej czystych i znormalizowanych produktów, z drugiej zaś zredukowanie do minimum przejawów wtórnego, termicznego rozkładu surowca. W praktyce przemysłowej istnieje obecnie szereg rozwiązań konstrukcyjnych o nieco odmiennych założeniach ruchowych — np. w zakresie wykorzystania ciepła, stosowania ciśnień itd. — lub też o odmiennym aparaturze (metody Raschiga, Rütgersa, Pintscha, Hirda, Koppersa, Wiltona i in.). W zasadzie jednak schemat ruchowy nowoczesnej destylacji ciągłej przy zastosowaniu pieców rurowych da się zobrazować w sposób następujący: Odwodnioną z grubsza smołę podgrzaną w wymiennikach ciepła tłoczy się początkowo przez pierwszy system grzejników rurowych, utrzymując temp. ok. 150°C i ciśnienie 2—3 atn. W komorze destylacyjnej, związanej z tym systemem ogrzewania, następuje odparowanie olejów lekkich i reszty wody. Pary te kondensuje się, a następnie rozdziela się olej od wody w separatorach. W wymianie przeciwprądowej ciepła ze ściekającym pakiem z końcowej przeróbki, podgrzana wyżej smoła oddestylowuje część oleju średniego, który po ochłodzeniu ulega kondensacji. Resztę zgęstniałej smoły przetłacza pompa cyrkulacyjna przy ciśnieniu ok. 6 atn przez drugi system grzej-

ników rurowych, w których smoła przy bardzo szybkim przepływie podgrzewa się do temp. 350—360°C. W drugiej kolumnie destylacyjnej następuje wreszcie rozprężenie gorącej smoły, powodując bardzo silne odparowanie wszystkich części olejowych. Odpływające pary poddaje się kolejnej kondensacji frakcyjnej, a gorący pak o konsystencji nastawianej według zapotrzebowania za pomocą poziomów temperatury ścieka do odpowiednich zbiorników oddając po drodze część ciepła przetwarzanej smoły.

Oczyszczone pochodne smoły węglowej znajdują wspólnie coraz szersze zastosowanie w różnych działach przemysłu organicznego. Przykładowo można przytoczyć, że: ogromne ilości naftalenu zużywa się do produkcji bezwodnika ftalowego i licznych półproduktów organicznych (np. β -naftolu); antracen jest materiałem wyjściowym do fabrykacji antrachinonu; acenaften i karbazol znalazły zastosowanie przy wyrobieniu barwników kadziowych względnie siarkowych oraz niektórych mas plastycznych. Zasady pirydynowe w stanie wysokiej czystości zajmują wspólnie wyjątkowo ważną pozycję; są bowiem poszukiwanym materiałem, służącym do produkcji witamin, kwasów nikotynowego i izonikotynowego, kardiamidu, rimifonu, niektórych narkotyków itd. Sama produkcja witamin pochłania w latach ostatnich przeszło połowę sumarycznej ilości pirydyny. Frakcje: pikolinowa, lutydynowe, wysokowrzących zasad smołowych itp. stały się również ważnymi surowcami, a w związku z tym podjęto usiłowania zmierzające do wymycia z gazu węglowego (koksowniczego) pikolin znajdujących się w nim we względnie znacznie większych ilościach. Również akrydyna ma pewne zastosowanie w preparatyce farmaceutycznej. Dość poważne ilości benzenu (ok. 50 tys. t rocznie) pochłania wytwórczość kumenu (izopropylobenzenu), na którym oparto m. in. nową metodę wytwarzania fenolu i acetonu³⁵. Potężnie wzrosło zapotrzebowanie na fenol; w 1944 r. wytwórnie fenoplastów zużyły przeszło dwie trzecie fenolu produkowanego syntetycznie i wydzielanego ze smoły. Podobnie i ksylenole znalazły ostatnio zastosowanie do wyrobu mas plastycznych, a ponadto są używane bezpośrednio jako rozpuszczalniki i plastyfikatory.

Z tego przeglądu zastosowania składników smołowych — od frakcji najlżejszych aż do paku — widać, jak zdumiewająco wielką liczbę cennych i użytecznych produktów uzyskuje się z wysokotemperaturowej smoły węglowej.

Wydzielanie surowego benzolu z gazu węglowego, zawierającego 25—40 g węglowodorów szeregu benzenowego w 1 Nm³ może być w zasadzie zrealizowane na podstawie różnych metod. Teoretycznie najskuteczniejsze byłyby metody polegające bądź to na wymrażaniu węglowodorów, bądź też na adsorpcji; jednakże obie te metody są w praktyce przemysłowej tylko wyjątkowo stosowane. Metoda wymrażania jako połączona ze sprężaniem gazu jest dość kosztowna i praktykowana w wypadku, gdy gaz koksowniczy mając służyć do produkcji gazu syntezowego względnie wodoru musi być i tak sprężany i rozdzielany w bardzo niskich temperaturach;

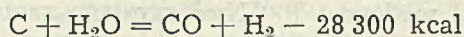
metoda adsorpcyjna zaś ze względu na posługiwanie się albo drogim węglem aktywnym, albo żelazem kwasu krzemowego wymaga w pierwszym przypadku bardzo dokładnego oczyszczenia gazu od siarkowodoru, par smołowych, naftalenu itp., a w drugim — oczyszczenia i uprzedniego osuszenia gazu. Toteż najczęściej stosuje się metodę absorpcji węglowodorów olejem płuczkowym, pochodzenia smołowego lub naftowego, metodę prostą pod względem instlacyjnym i ruchowym. Początkowo wymywanie benzolu nie było zbyt dokładne; stopniowo jednak przy zastosowaniu właściwych olejów płuczkowych, a często i większego ciśnienia uzyskano zadowalające rezultaty, pozostawiając w 1 m³ przemytego gazu koksowniczego mniej niż 1 g benzolu³⁹. Przerabiając benzol na technicznie czysty benzen używa się jako produkt uboczny wyżej wrzące węglowodory aromatyczne, które poddane rafinacji przez uwodornienie w fazie gazowej (hydrofining) dają wysokooktanowe paliwa silnikowe.

W dalszych rozdziałach tej pracy wypadnie jeszcze powracać do tego punktu wyjściowego wielu działów przemysłu organicznego, którym są uboczne produkty odgazowania.

3. Zgazowanie paliw stałych

Trzy podstawowe cechy charakteryzują omówiony właśnie proces pirolitycznego odgazowania: zachodzi on przy odcięciu dostępu powietrza, w dużej i zwartej masie paliwa stałego a towarzyszące mu reakcje chemiczne są wyraźnie jednokierunkowe, tj. należą do rzędu nieodwracalnych. Natomiast proces zgazowania, tj. proces przemiany substancji organicznej paliwa stałego na gaz palny, odwrotnie charakteryzuje się tym, że: 1) dochodzi do skutku przy określonym ilościowo dostępie czynnika gazyfikującego, a więc przede wszystkim tlenu powietrza albo też pary wodnej, dwutlenku węgla lub kombinacji tych czynników; 2) rozgrywa się nie w masie paliwa, ale wyłącznie na powierzchni, tj. na granicy dwu faz stałej i gazowej; 3) zachodzące przy tym reakcje należą do typowo odwracalnych. Konsekwencje technologiczne tego stanu rzeczy są duże. Przede wszystkim powoduje to specjalne wymagania jakościowe co do samego paliwa stałego nadającego się do zgazowania. Powinno ono posiadać więc jak najbardziej rozwiniętą, stale dostępną powierzchnię zetknięcia z fazą gazową; nie może ulegać ani spiekaniu, ani zbrylaniu w generatorach, powinno zawierać możliwie mało części mineralnych, odpornych natomiast na wysokie temperatury, a więc trudnotopliwych. Aby zaś dostęp czynnika gazyfikującego był łatwy i równomierny, a czas zetknięcia wystarczający dla przebiegu najpowszechniejszej z pożądanych reakcji, wymaga się, by uziarnienie paliwa było jednolite, niezbyt drobne, a warstwa jego w generatorze dość wysoka. Analizując założenia ruchowe generatorów konwencjonalnych dochodzi się do stwierdzenia, że w procesie tym trzeba poszukiwać punktu optymalnego, oscylującego pomiędzy krańcowo

sprzecznymi wymaganiami. Tak więc w pewnych fragmentach produkcji gazu wodnego pożądanym byłoby paliwo jak najbardziej reaktywne, w innych zaś — jak najmniej reaktywne; zmierzając np. do zintensyfikowania sprawności przerobu oraz przesunięcia równowagi reakcji odwracalnych w pożądanym kierunku (tworzenie się CO, wysoki stopień rozkładu pary wodnej, obniżenie ilości CO₂) należy utrzymywać w generatorze możliwie wysoką temperaturę; ale dyspozycja taka powoduje niebezpieczeństwo przekroczenia punktu topliwości popiołu, co spowodowałoby groźne zaburzenia ruchowe, które sporadycznie doprowadzały nawet do wybuchów i zniszczenia instalacji. Stosując jako czynnik gazyfikujący powietrze operuje się reakcją wybitnie egzotermiczną, zezwalającą na pracę systemem ciągłym, ale otrzymuje się gaz stosunkowo niskokaloryczny, rozcieńczony dużą ilością azotu, a zarazem wyprowadza się z układu duże ilości niewykorzystanego ciepła. Inaczej przedstawia się sprawa przy zastąpieniu powietrza parą wodną. Wówczas nie tylko usuwa się z produktu wysoce uciążliwy balast, jakim jest azot, i otrzymuje się paliwo gazowe znacznie wyżej kaloryczne, ale ponadto ogranicza się niebezpieczeństwo stopienia popiołu. Proces ten, prowadzący do powstawania gazu wodnego i przedstawiany schematycznie równaniem



składa się w rzeczywistości z dwu odrębnych i samodzielnych przemian: z rozkładu 22,4 Nm³ pary wodnej, pochłaniającego 57 600 kcal, oraz z reakcji spalania C do CO, połączonego z wydzielaniem 29 300 kcal. Cały proces jest więc sumarycznie silnie endotermiczny i wymaga doprowadzenia teoretycznie (bez uwzględnienia strat cieplnych) 28 300 kcal na 12 kg C (tj. 30% wartości opałowej surowca). Ten stan rzeczy spowodował, że proces produkcji gazu wodnego wykształcony został w praktyce technicznej jako okresowy, dwuetapowy, w którym na przemian następuje najpierw akumulowanie w generatorze — przez spalanie części koksu powietrzem — takiej ilości ciepła, która jest niezbędna do przeprowadzenia reakcji endotermicznej, a następnie wykorzystanie nagromadzonego w rozżarzonej koksie ciepła do rozkładu pary i produkcji gazu wodnego. A więc i w tym przypadku pasywa procesu są duże i łatwo dostrzegalne. Z powodu samej okresowości produkcji powstawać muszą duże straty w materiale, w ciepłe i w sprawności przetwórczej. Prawie połowa zużytego sumarycznie koksu przypada na okres rozżarzania, tj. akumulowania ciepła⁴⁰; ta sama czynność — redukująca okres produktywny generatora — absorbuje ok. 33% czasu ruchu instalacji. Ale komplikacje ruchowe konwencjonalnego urządzenia do okresowej produkcji gazu wodnego nie wyczerpują się na tym⁴¹. Wymagając bowiem dość skomplikowanej aparatury, produkcja gazu wodnego opiera się na stosunkowo wąskiej bazie surowcowej (mało reaktywny, sortowany, kawałkowy koks metalurgiczny lub gazowniczy) i w rezultacie stałego wyczerpywania akumulatora ciepła

oraz obniżania się temperatury w strefie reakcyjnej nie zabezpiecza nawet jednolitego składu chemicznego gazu. Ostatecznie w obu zasadniczych przypadkach, tj. gazyfikowania za pomocą powietrza lub pary wodnej (względnie kombinacji tych metod) w rachubę wchodził najcenniejszy surowiec, wysokotemperaturowy koks, a każde uruchomienie lub odstawienie takiej instalacji połączone było z nieuniknionymi stratami. Choć więc urządzenia generatorowe stopniowo doszły do wysokiej doskonałości i sprawności technicznej, choć rozporządzały zmechanizowanym, samoczynnym wprowadzaniem paliwa i wyprowadzaniem żużla, rusztami wszelkiego typu łącznie z niezawodnie pracującym rusztem obrotowym oraz dokładnie przepracowanym systemem gospodarki cieplnej itd., to jednak aż po lata dwudzieste bieżącego wieku nie przewyciężyły nakreślonych ogólnie trudności i pasywów ruchowych. Stało się to dopiero w latach następnych, pod wyraźnym naporem nowych konieczności technologicznych.

Właśnie w latach dwudziestych tempo rozwoju syntez chemicznych zaczęło wzmacniać się gwałtownie. Jeżeli zaś zważy się, że na wytworzenie 1 t metanolu trzeba zużyć 2600 Nm³ gazu wodnego (względnie mieszaniny CO + H₂), że do wyprodukowania 1 t syntetycznego amoniaku trzeba dostarczyć 2100 Nm³ wodoru i 700 Nm³ czystego azotu, a dla uzyskania 1 t węglowodorów, syntetyzowanych metodą Fischera i Tropscha — 6000 Nm³ mieszaniny CO + H₂, jeżeli zważy się ponadto, że z rozwojem tych metod powstały pojedyncze fabryki wytwarzające nawet do 1700 t NH₃ na dobę, to staje się jasne, że fakty te musiały wywołać nowe i zupełnie odmienne wymagania jakościowe i ilościowe w stosunku do procesów gazyfikowania paliw stałych. Do motywów natury technologicznej dołączały się również motywy ekonomiczne. Powodzenie syntez zależy w najwyższym stopniu od kosztu własnego 1 Nm³ wodoru względnie mieszaniny gazowej. W tych właśnie okolicznościach skryształizowały się nowoczesne postulaty w odniesieniu do procesów zgazowania. Początkowo szły one w trzech następujących kierunkach:

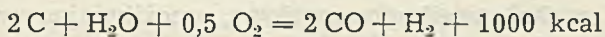
1. Uwielokrotnienie sprawności przetwórczej generatorów, a przede wszystkim zastąpienie metod okresowych produkcji gazu wodnego metodami ciągłymi w celu sprostanienia ilościowym wymaganiom syntezy.

2. Nastawienie produkcji gazu generatorowego lub wodnego na: a) możliwie najwyższą zawartość tlenu węgla i wodoru, b) pożądaną proporcję składników CO do H₂ i H₂ do N₂, c) pożądaną poziom kaloryczności.

3. Rozszerzenie bazy surowcowej zgazowania, w szczególności zaś zastąpienie drogiego, grubego koksu materiałem tańszym i bardziej dostępnym. W rachubę mogły tu wchodzić: antracyt, półkoksy, węgle kamienne i brunatne, brykiety, miał węglowy, węgle odpadkowe o dużej zawartości części mineralnych, a w szczególności pył węglowy oraz nie nadające się do eksploatacji górniczej podziemne złoża węglowe, co wskaźnikowo mo-

gło obniżyć koszt własny gazu syntezowego w stosunku do przeróbki koksu nawet o kilkadziesiąt procent.

Decydującym momentem dla rozwiązania postulatów sformułowanych w punkcie 1 i 3 było wprowadzenie tlenu jako czynnika gazyfikującego; postulaty zawarte w punkcie 2 pomyślnie zrealizowano przez zastosowanie reakcji konwersji względnie ciśnienia i tlenu. Znaczenie wprost przełomowe w technice zgazowania miało wprowadzenie mieszanki tlenowo-parowej. Z jednej strony fakt zastąpienia powietrza tlenem spowodował nowe trudności i wywołał nową problematykę technologiczną: strefa reakcyjna w generatorze — przy tak znacznym zmniejszeniu ilości czynnika gazyfikującego — ulegnie zwężeniu, a równocześnie jej temperatura silnie wzrośnie; wysoki stopień rozkładu pary wodnej może być w pewnych przypadkach w zwężonej strefie reakcyjnej trudniejszy do osiągnięcia; wreszcie poprzez reakcje konwersji wzrośnie zawartość CO₂ w gazie. Można temu przeciwdziałać podwyższając celowo temperaturę w generatorze, ale wówczas uwielokrotni się niebezpieczeństwo stopienia popiołu. Tym niepożądanym zjawiskom należy jednak przeciwstawić zarówno aktywa nowej metody, jak i możliwość technicznego opanowania wymienionych ujemnych następstw. Jest zrozumiałe, że intensywność przerobu paliwa i produkcji gazu zwiększa się przy metodzie tlenowej bardzo wydatnie; jakość i wartość opałowa gazu podnosi się; najważniejsze jest jednak to, że reakcja



będzie termicznie zrównoważona, co od razu przesądza pozytywnie o możliwości zastąpienia systemu okresowego produkcji gazu wodnego systemem ciągłym. Dalsze badania i doświadczenia praktyczne wykazały, że obniżając udział tlenu w mieszaninie tlen-para do ok. 20% niebezpieczeństwo stopienia popiołu i zbrylenia wsadu zostanie najczęściej usunięte, ale zawartość CO₂ na skutek reakcji konwersji wzrosnąć może nawet do 25%. Aby doprowadzić rozkład pary wodnej do końca, a zawartość CO₂ obniżyć do ok. 5%, trzeba znacznie podwyższyć temperaturę w strefie reakcyjnej, do ok. 1700°C; jest to możliwe przy zwiększeniu udziału tlenu w mieszance do 50—55%. Wówczas jednak nie uniknie się stopienia popiołu. Rozważania te doprowadziły do dalszego postępu w technice zgazowania, wyrażającego się skonstruowaniem i wprowadzeniem do praktyki przemysłowej generatorów typu wielkopieczowego, tzw. odciekowych, z których stopiony popiół wyprowadza się okresowo otworami odciekowymi, podobnie jak stopiony karbid z pieców elektrycznych lub surówkę i żużel z wysokich pieców hutniczych.

Skoro te trudności pomyślnie rozwiązano, tendencje racjonalizatorskie posunęły się jeszcze dalej. W konstrukcji generatora Lurgiego zrealizowano koncepcję wysokociśnieniowego zgazowania tlenowo-parowego. Przy znacznie zmniejszonej szybkości przepływu tlenu i pary wymiana ciepła

jest tu bardzo dokładna, czas zetknięcia powierzchniowego dłuższy, a intensywność przerobu duża. W temp. ok. 700°C pod zwiększonym ciśnieniem zachodzi silnie egzotermiczna reakcja syntezy metanu; ta pozycja w bilansie ciepła zezwala na zmniejszenie zużycia tlenu w porównaniu z generatorami odciekowymi, a temperatura w strefie reakcyjnej utrzymując się na poziomie ok. 1100°C wyklucza niebezpieczeństwo stapiania popiołu. Natomiast tworzą się dość korzystne warunki dla reakcji konwersji; powstający CO₂ usuwa się jednak bez trudu w płuczkach ciśnieniowych.

Generatory odciekowe i wysokociśnieniowe obaliły w wielkiej części dawne zastrzeżenia co do jakości gazyfikowanego paliwa; w rezultacie baza surowcowa procesów zgazowania wydatnie się rozszerzyła, szczególnie na paliwa bardziej reaktywne niż koks. Niebawem i ten skutek zmieniając swoją rolę na przyczynę skierował uwagę na nowe koncepcje zgazowania paliw odpadkowych, bardziej reaktywnych pod względem chemicznym lub fizycznym. Tak stworzono i wypróbowano metody zgazowania paliwa rozdrobnionego lub nawet spylonego w zawieszinie gazowej oraz gazyfikowania systemem ciągłym właśnie wysokoreaktywnych paliw przy dostawie ciepła z zewnątrz i to albo przeponowo, albo bezpośrednio stosując cyrkulację gorącego, gazowego nośnika ciepła.

Wszystkie opisane powyżej założenia technologiczne dawnych i nowych metod zgazowania zostały współcześnie przepracowane, udoskonalone i zrealizowane na skalę wielkoprzemysłową, umożliwiając swobodne sterowanie procesem, spełniającym dwa podstawowe zadania:

1) dostarczenia paliwa gazowego o wszelkich wymaganych właściwościach chemicznych, kalorycznych i użytkowych oraz

2) dostarczenia gazowego materiału wyjściowego o określonym składzie jakościowym i ilościowym do syntez nieorganicznych i organicznych.

Ogólny pogląd na stan różnicownia założeń technologicznych procesu zgazowania oraz urządzeń generatorowych i stosowanych metod pracy można przedstawić następująco:

I. Instalacja: nadziemna i podziemna.

II. Gazyfikowany surowiec:

1. Cechy fizyczne: mechanicznie nieprzerobiony;
mechanicznie sortowany;
mechanicznie ukształtowany (brykiety);
mechanicznie rozdrobniony.
2. Cechy chemiczne: paliwa stałe naturalne;
paliwa stałe przerobione;
węglowodory ciekłe i gazowe, naturalne i przemysłowe.

3. Cechy kaloryczne: wysokokaloryczne lub niskokaloryczne.
4. Cechy chemiczno-fizyczne: ilość części mineralnych; jakość części mineralnych (punkt topliwości popiołu).

III. Czynniki gazyfikujący:

1. Podmuch jednorodny: powietrze, tlen (reakcje egzotermiczne); para wodna (reakcja endotermiczna).
2. Podmuch kombinowany: powietrze, tlen, para wodna, gazy spalinowe, gazy wielkopiecowe.

IV. Założenia ruchowe:

1. Usytuowanie paliwa stałego: statyczne (paliwo w spoczynku); kinetyczne (paliwo w zawieszaniu i w ruchu).
2. Metody pracy systemy: okresowy lub ciągły; uruchomienie podmuchu i gazów: mechaniczne lub kominowe; kierunek prądu gazyfikacyjnego: a) wstępujący (z dołu), b) zstępujący (z góry), c) poprzeczny, d) dwuogniskowy; ciśnienie: bezciśnieniowe lub wysokociśnieniowe; doprowadzenie ciepła: za pomocą reakcji chemicznych lub mokrej; b) w postaci ciekłej (generatory odciekowe); doprowadzenie ciepła: za pomocą reakcji egzotermicznych, synchronicznych lub asynchronicznych wewnątrz generatora; za pomocą ogrzewania zewnętrznego (przeponowego), nośnika gazowego, ogrzewania elektrycznego lub za pomocą metod kombinowanych.
3. Zdolność przetwórcza: generatory o powolnym, średnim i intensywnym przerobie.

V. Konstrukcje generatorów:

1. Postać zewnętrzna: generatory paleniskowe, cylindryczne, wielkopiecowe.
2. Cecha instalacyjna: generatory pojedyncze (wbudowane, dobudowane, wolnostojące), sprzężone, centralne, baterie.

- | | |
|---------------------------------|--|
| 3. Stopień mecha-
nizacji: | nie zmechanizowane, zmechanizowane czę-
ściowo lub całkowicie. |
| 4. Wyposażenie pod-
stawowe: | ściany stałe lub obrotowe;
ruszty stałe, obrotowe centryczne i eksce-
ntryczne, bezrusztowe.
Spód generatora: otwarty, zamknięty (zam-
knięcie wodne, hermetyczne), z otworami wy-
ciekowymi. |
| 5. System chłodni-
czy: | płaszcz wodny, kocioł parowy, chłodzenie ze-
wnętrzne wodą. |
| 6. Urządzenia po-
mocnicze: | generatory sprzężone z urządzeniami do odga-
zowania, z urządzeniami do wykorzystania
niektórych produktów ubocznych, z urzą-
dzeniami do krakowania węglowodorów gazo-
wych itd. |

VI. Charakterystyka wytwarzanego gazu generatorowego:

- | | |
|---------------------------|---|
| 1. Kaloryczność: | nisko-, średnio-, wysokokaloryczny. |
| 2. Składniki głów-
ne: | $\text{CO} + \text{N}_2$; CO , H_2 , N_2 ; $\text{CO} + \text{H}_2$; CO_2 , CO ,
H_2 , CH_4 . |
| 3. Zastosowanie: | paliwo gazowe, paliwo silnikowe, gaz do syn-
tezy. |

Przytoczonej rozpiętości kryteriów klasyfikacyjnych odpowiada jeszcze większe zróżnicowanie typów urządzeń przemysłowych, służących do zgazowania paliw stałych. Z konieczności więc trzeba i w tym przypadku zacieśnić przegląd do omówienia takich przykładowych rozwiązań, które w zestawieniu z dawniej stosowanymi metodami zgazowania podkreślą wyraźnie nowoczesne tendencje rozwojowe⁴².

Generatory konwencjonalne starszego typu, przetwarzające najczęściej koks gruby, powiązane były zwykle bezpośrednio z urządzeniami utylizującymi gorący i nieoczyszczony gaz; ich zdolność przetwórcza wynosiła 40—120 kg paliwa (koks) na 1 m² przekroju szybu generatorowego i na godzinę. Jak uwidoczniło to na rys. III-11, stosowano przy tym różne kierunki i systemy ruchu czynnika gazyfikującego, głównie w celu rozszerzenia bazy surowcowej również na węgle bitumiczne i związanej z tym konieczności skrakowania ciężkich par smołowych w strefie ogniowej. Schematy te ilustrują również różne tendencje w zakresie gospodarki cieplnej, w zakresie czasu zetknięcia fazy gazowej z fazą stałą, a wreszcie i zmienność samej techniki operacyjnej.

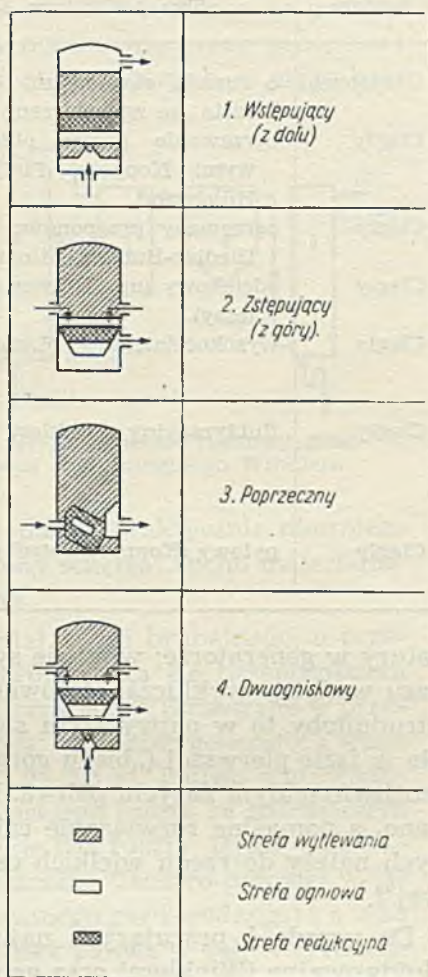
Dużym postępowaniem było wprowadzenie do praktyki ruchowej zgazowania generatorów wolnostojących, z rusztami obrotowymi różnych konstrukcji. W urządzeniach takich zbrylające się w strefie ogniowej żużle ulegają

rozkruszeniu i mogą być bez większych trudności usuwane mechanicznie; ponadto w porównaniu z generatorami o rusztach stałych ogólna sprawność przerobu wzrasta o 30—50%. Na 1 kg czystej organicznej substancji koksowej uzyskuje się w takich urządzeniach ok. 5 Nm³ gazu o wartości opałowej 1100—1250 kcal/Nm³.

Głębszą ewolucję przeszły w tym czasie generatory okresowe do produkcji gazu wodnego. Wielkie jednostki o bardzo skomplikowanej aparaturze zostały całkowicie zautomatyzowane, przy czym stopniowo zwiększano bardzo znacznie siłę i szybkość podmuchu oraz skracano czas zmiennych cykli pracy⁴³. W rezultacie, w wysoko-sprawnych jednostkach doprowadzono przerób koksu do 320—650 kg/m² przekroju generatora i na godzinę. Te właśnie osiągnięcia pozwoliły zachować do chwili obecnej aktywną pozycję w technice zgazowania konwencjonalnym generatorem okresowym gazu wodnego; ale pokonanie podstawowych pasywów procesu zgazowania — tak jak to podkreślono już poprzednio — jest związane całkowicie z nową techniką zgazowania tlenowego i ciągłego. Przede wszystkim zaś nowoczesne urządzenia oparły się na szerokiej bazie surowcowej i podniosły potężnie sprawność przetwórczą generatorów.

W tablicy III-5 zilustrowano przesunięcie bazy surowcowej z koksu sortowanego na tanie, odpadkowe węgle brunatne względnie brykiety.

Obok zapewnienia szerszej podstawy surowcowej, niemniej ważnym postulatem — z punktu widzenia potrzeb wielkiej syntezy chemicznej — było zintensyfikowanie sprawności przetwórczej generatorów. Głównymi parametrami intensyfikacji są w tym przypadku: temperatura, ciśnienie oraz wyższy stopień reaktywności surowca. Praktyczna realizacja tych wymagań natrafiała jednak początkowo na nieprzewidywane trudności. Niebezpieczeństwo stopienia popiołu ograniczało swobodę operowania wysokimi temperaturami; stosowanie wysokiego ciśnienia powodowało, wbrew wymogom syntezy, spadek zawartości CO i H₂ w gazie, a wzrost ilościowy CO₂ i CH₄, przy czym synteza metanu wpływała silnie na wzrost tempe-



Rys. III-11. Różne kierunki ruchu czynnika gazyfikującego w generatorach konwencjonalnych

Surowce i metody operacyjne służące do produkcji gazu wodnego lub syntezowego

System	Typ generatora	Czynnik gazyfikujący	Surowiec
Okresowy	o ruszcie obrotowym Bras-serta (ze zgarniaczem)	para wodna	koks, antracyt, węgiel bitumiczny
Ciągły	ogrzewanie gazem obiegowym: Koppers, Pintsch-Hillebrand	przegrzana para wodna	węgiel brunatny i brykiety węgla brunatnych
Ciągły	ogrzewany przeponowo: Diedier-Bubiag (Allner)	j. w.	j. w.
Ciągły	odciekowy (np. Thyssen-Galocsy)	para wodna i tlen	wszelkie paliwa nie bitumiczne
Ciągły	wysokociśnieniowy (Lurgi)	j. w.	węgiel kamienny i brunatny, półkoks, brykiety
Ciągły	fluidyzacyjny (Winkler)	j. w.	drobnoziarnisty węgiel kamienny i brunatny, półkoks, (miał)
Ciągły	pyłowy (Koppers-Totzek)	j. w.	węgiel brunatny lub kamienny (pył)

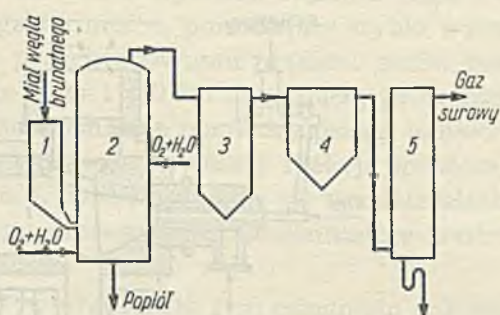
ratury w generatorze; wreszcie system okresowy, dwuetapowy, produkcji gazu wodnego wykluczał stosowanie bardziej reaktywnego surowca, gdyż utrudniłoby to w najwyższym stopniu zakumulowanie dużych ilości ciepła w fazie pierwszej („biegu gorącego”) w czasie jak najkrótszym i przy możliwie małym zużyciu paliwa. Stopniowo wszystkie te trudności pokonano, a pomyślne rozwiązanie całego kompleksu zagadnień technologicznych należy do rzędu wielkich osiągnięć nowoczesnej chemii przemysłowej⁴⁴.

Do urządzeń pracujących najintensywniej należą obecnie generatory fluidyzacyjne (Winklera) oraz generatory pyłowe (Koppersa). W obu tych przypadkach przetwarza się zwykle paliwa z natury reaktywniejsze (węgle brunatne), których stopień reaktywności zwiększa się sztucznie przez silne rozdrobnienie i zgazowanie w zawieszynie. Jak wielki wpływ wywiera na reakcje powierzchniowe stopień rozdrobnienia substancji, można wywnioskować z faktu, że gdy powierzchnia 1 g węgla rozdrobnionego do ziarenek o średnicy 0,15 mm nie dosięga 300 cm², to już przy rozdrobieniu do średnicy rzędu mikronów przewyższy ona znacznie 40 tys. cm². Przy tak olbrzymich powierzchniach zetknięcia zaciera się heterogeniczność reakcji, a mechanizm jej zbliża się asymptotycznie do układu: gaz-gaz albo ciecz-ciecz. W każdym razie procesy suszenia, wytlewania, krakowania, koksovania wysokotemperaturowego, utleniania, redukcji i zgazowania paliwa względnie jego pochodnych zachodzą w tych generatorach nie tylko równocześnie, w jednej strefie, ale i bardzo szybko, w czasie

rzędu kilku sekund a nawet ułamka sekundy. Surowiec zatracza swój indywidualny charakter fizykochemiczny, co umożliwia przerób węgla zarówno o najwyższym stopniu reaktywności, jak i węgla spiekających albo o dużej zawartości części mineralnych (do 30%). W przeciwstawieniu do generatorów konwencjonalnych uruchomienie czy przerwanie pracy generatora fluidyzacyjnego lub pyłowego następuje bez strat cieplnych, w ciągu bardzo krótkiego okresu czasu. Ope-

rując zaś wielkością uziarnienia, szybkością podmuchu i czasem przebywania cząstek paliwa w zawieszynie gazowej reguluje się sprawność produkcyjną generatora; zmieniając natomiast stosunek pary do tlenu nastawia się jakość wytwarzanego gazu na wymagania syntezy. I co jeszcze ważniejsze: w generatorach tego typu po ustaleniu warunków ruchowych

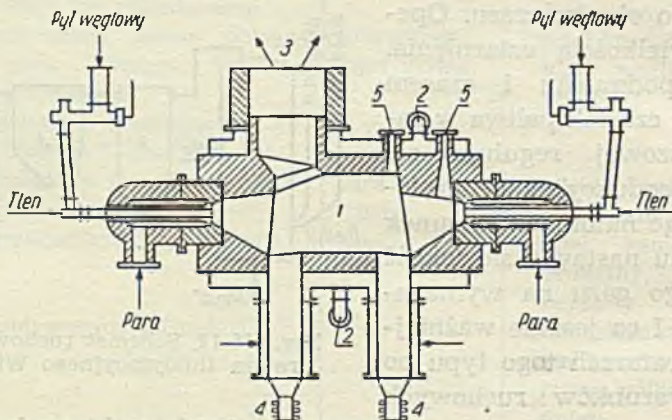
można utrzymywać stale jakość gazu w granicach praktycznie niezmiennych. Na rys. III-12 przedstawiono uproszczony schemat ruchu materiałów i pracy generatora fluidyzacyjnego Winklera.



Rys. III-12. Schemat ruchowy generatora fluidyzacyjnego Winklera

Rozdrobnione i podsuszone paliwo, np. miał węgla brunatnego, o przeładze frakcji o średnicy 0,2—4,0 mm przeprowadza się przenośnikami ślimakowymi z zasobnika 1 do szybu generatorowego 2. Stosowane w przemyśle modele różnią się znacznie między sobą: wysokość generatora waha się w granicach 13—26 m, średnica szybu 3,0—5,5 m. Paliwo wprowadza się na wysokości ok. 700 mm od poziomu płaskiego rusztu ze zgarniaczem obrotowym lub od dna, gdy generator pracuje bez rusztu. Dysze włączają pod ruszt (lub od dna) główną porcję mieszaniny tlenowo-parowej w takiej ilości (ewentualnie z dodatkiem wytworzonego gazu wodnego) i z taką szybkością, aby zrównoważyć opadanie ziarenek paliwa w dół; w tych warunkach tworzy się w generatorze jednorodna warstwa gazu z zawieszyną substancji stałej o grubości ok. 1,5 m i o zewnętrznym wyglądzie jak gdyby wrzącej cieczy. Na wysokości ok. 500 mm powyżej miejsca wprowadzenia paliwa włącza się wtórny podmuch tlenowo-parowy (ok. 30% całości) w celu spalania części utworzonego już gazu, a w rezultacie podwyższenia temperatury w górnej części zawiesziny, skrakowania wydzielonych węglowodorów i przyspieszenia procesu zgazowania. Produkt opuszczający generator posiada wysoką temperaturę, 900—1000°C (brak tu masy stałego paliwa funkcjonującej jako wymiennik ciepła) i zawiera średnio na 1 Nm³ nie mniej niż 60 g lotnego pyłu; toteż przeprowadza się go przez urządzenie kotłowe 3, w którym wykorzystuje się ciepło gazu do produkcji pary, następnie przez wydajne aparaty odpylające 4, jak cyklony, elektrofiltry, płuczki Theissena itp. i wreszcie przez chłodnice końcowe 5.

Nie można zaprzeczyć, że generatory Winklera wykazują w pracy pewne zasadnicze braki. Surowy gaz zawiera sporo CO_2 , obciążony jest nieproporcjonalnie dużą ilością pyłu i to składającego się nie tylko z popiołu, ale w dużej części z nieprzereagowanego węgla, a stężenie CO i H_2 w gazie nie jest szczególnie wysokie (ok. 75%). Zużycie tlenu jest dość duże — 320—365 Nm^3 na 1000 Nm^3 wytworzonej mieszaniny CO i H_2 . Ale obok



Rys. III-13. Generator systemu Koppers-Totzek do zgazowania pyłu węglowego w zawieszynie

zaznaczonych już zalet tej metody trzeba wskazać na fakt najistotniejszy: gdy wysokosprawne generatory gazu wodnego typu Brasserta mogą dostarczyć ok. 9—10 tys. m^3 gazu na godzinę, to generatory fluidyzacyjne Winklera produkują na jednostkę 50—75 tys. m^3 gazu wodnego na godzinę⁴⁵. One to właśnie rozwiązały pierwsze, w całej pełni postulat intensyfikacji zgazowania. Oczywiście, ruch racjonalizatorski idzie dalej naprzód, korygując stopniowo przynajmniej niektóre z pasywów, ujawnionych przy eksploatacji generatorów Winklera. Tak np. korzystniejszy skład jakościowy gazu przy zachowaniu bardzo dużej intensywności przerobu uzyskano w instalacji Schmalfeldta, w której do zgazowania pyłu węgla brunatnych w zawieszynie stosuje się przegrzaną do temp. ok. 1600°C mieszaninę pary i gazu wodnego, w wysokich, 30-metrowych wieżach. W Związku Radzieckim zastosowano intensywne generatory do zgazowania pyłu torfowego (ok. 1160 kg torfu na 1 m^2 przekroju i na godzinę).

Wreszcie ostatni model generatora Koppersa (Koppers-Totzek) jest wyrazem najnowszej tendencji zgazowania pyłu węglowego w zawieszynie. Szkic tego generatora przedstawiono na rys. III-13.

Generator ten ma kształt całkowicie odmienny, mianowicie ustawiony jest poziomo. Od obu przeciwległych krańców leżącego i wydłużonego stożkowo cylindra wdmuchuje się dośrodkowo pył węgla kamiennego lub brunatnego. Rozdrobnienie surowca dochodzi w tym wypadku aż do pyłu, przesiewanego przez sita o 5 000—10 000 oczek na 1 cm^2 .

Pył węglowy prowadzi się przewodami do ustawionego pod kątem prostym dopływu tlenu gazowego, który unosi paliwo w zawieszynie do gene-

ratora; rurociągiem otaczającym przewód tlenowy płynie przegrzana w re-generatorach (cowperach) do temp. 1200—1300°C para wodna i wchodzi do przestrzeni reakcyjnej stycznie w stosunku do poddmuchu tlenowo-pyłowego. W komorze reakcyjnej 1 wyposażonej w urządzenia chłodnicze 2 zachodzą następujące zjawiska: zawiesina węglowa (pył węgla brunatnego) znajduje się początkowo w atmosferze o wysokim stężeniu tlenu i tu przebiegają intensywnie reakcje egzotermiczne, powodujące szybki wzrost temperatury. Wytworzony dwoma przeciwstawnymi prądami gazów ruch wirowy wypycha jednak reagujące gazy i pył do otaczającej przestrzeni parowej, gdzie zachodzą reakcje endotermiczne pomiędzy parą a paliwem, prowadzące do tworzenia się gazu wodnego. Produkty reakcji opuszczają komorę reakcyjną kanałem górnym 3, popiół gromadzi się w odbieralniku dolnym 4, a prawidłowość przebiegu procesu można ewentualnie kontrolować wziernikami 5.

Według sprawozdan ruchowych⁴⁶ w urządzeniu tym osiągnięto znacznie dokładniejsze przereagowanie paliwa niż w generatorach Winklera, a ponadto uzyskano gaz o wyższym stężeniu CO i H₂ (ok. 85%) oraz na skutek prostopadłego kierunku poddmuchu w stosunku do drogi odpływowej gazów — znacznie mniejszą zawartość pyłu w produkcie. Zużycie tlenu jest i w tym przypadku dość znaczne, natomiast całkowita sprawność cieplna procesu przedstawia się korzystnie.

Również generatory odciekowe mogą posługiwać się paliwem wyżej reaktywnym (półkoksy węgla brunatnych) z tym jednak, że intensyfikacja produkcji zależna jest tu od temperatury. Przy stopniowym podnoszeniu zawartości tlenu w mieszaninie tlenowo-parowej do ok. 35% osiąga się tę granicę, przy której popiół najpierw mięknie, a następnie staje się do tego stopnia plastyczny, że prawidłowe zgazowanie jest już prawie niemożliwe. Jeżeli zawartość tlenu wyniesie powyżej 45%, wówczas w strefie reakcyjnej tych generatorów uzyskuje się temperaturę wystarczająco wysoką do stopienia popiołu oraz do przesunięcia równowagi gazowej w pożądanym kierunku tworzenia się dużych ilości CO i wysokiego stopnia rozkładu pary wodnej. Typowym modelem takiego urządzenia jest generator bezrusztowy Thyssen-Galocsy, o kształcie wielkopieczowym; wysokość szybu generatorowego wynosi powyżej 10 m, średnica u dołu 2,3 m, a u góry 2,0 m. Jednostka taka produkuje dobowo 90—100 tys. Nm³ gazu o zawartości CO i H₂ przekraczającej 90% i o wartości opałowej ok. 2750 kcal/Nm³. Na 1 m³ wytworzonego gazu zużywa się średnio 0,3 m³ tlenu, 0,2 kg pary oraz 0,48 kg koksu. Rozkład pary wodnej dosięga w tym przypadku 95%. Zaznaczyć jednak należy, że w przemyśle syntezy stosowane są generatory odciekowe o znacznie wyższej produkcji dobowej. Tak np. w zakładach Leuna pracowały bardzo proste w konstrukcji, chłodzone z zewnątrz wodą generatory odciekowe o zdolności wytrwóczej ok. 250 tys. m³ gazu na dobę. Podobnymi generatorami dysponowały również zakłady chemiczne w Oświęcimiu.

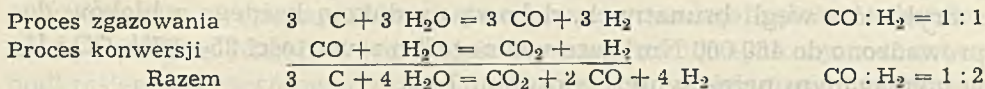
Najbardziej rozpowszechnionym typem urządzeń wysokociśnieniowych do zgazowania paliw mniej wartościowych, zawierających do 30% części mineralnych i do 20% wilgoci, są generatory Lurgiego, zbudowane z silnych blach kotłowych, o wysokości 6,8 m i średnicy 2,6 m. Aby zapobiec wypłukiwaniu węgla ze stali (w postaci CH_4) przy przenikaniu wodoru przez ściany i zrównoważyć ciśnienie na ściany, stosuje się tu płaszcz wodny, w którym prężność odpowiada ciśnieniu robocznemu generatora. Wysoką zaletą tej metody jest to, że zmieniając wysokość ciśnienia oraz stosunek tlenu do pary wodnej uzyskuje się gaz albo równorzędny koksownicznemu (ciśnienie ok. 40 at), albo też gaz syntezowy (ciśnienie ok. 5 at) o zawartości CO i H_2 powyżej 80%^{47, 48}. Z 1 tony czystej substancji organicznej węgla brunatnych uzyskano tą metodą przeszło 900 Nm³ gazu i ok. 8% smoły i benzyny. Intensywność przerobu jest dość znaczna, gdyż na 1 m² przekroju i na godzinę przetwarza się do 1200 kg węgla, przy stosunkowo niedużym zużyciu tlenu (nieco więcej niż połowę zużycia w generatorach odciekowych, w przeliczeniu na 1 Nm³ oczyszczonego gazu).

W zasadzie z tych samych tendencji i dla tych samych celów syntezy organicznej choć na podstawie zupełnie odmiennych założeń technologicznych wyrosły w ostatnich dziesięcioleciach dwie dalsze grupy metod produkcji gazu wodnego systemem ciągłym, bądź to przez bezpośrednią dostawę ciepła za pomocą gorącego nośnika gazowego, bądź też pośrednią, tj. doprowadzając ciepło poprzez przepony, podobnie jak w procesach odgazowywania węgla.

Rozpatrywane dotychczas możliwości produkcyjne, niezależnie od tego czy zgazowywane paliwo znajdowało się w spoczynku lub w ruchu, czy operowano wyższymi ciśnieniami albo też ciśnieniem atmosferycznym, czy usuwano żużel z generatorów w postaci stałej lub stopionej, były w gruncie rzeczy następujące: jeżeli czynnikiem stosowanym do zgazowania było powietrze i para wodna, a celem gaz wodny, to system zgazowania miał charakter okresowy, dwuetapowy; jeśli w tym samym celu zastosowano tlen i parę wodną, system zgazowania przekształcał się w ciągły. Teraz szło o trzecią możliwość technologiczną: o zachowanie systemu ciągłego przy zgazowaniu beztlenowym. Takie postawienie sprawy zakładało, że dwa procesy, które poprzednio były aparaturowo i funkcyjnie złączone w jeden system — a mianowicie: proces wytwarzania ciepła wymaganego przez reakcje endotermiczne z procesem zgazowania — będą w nowym rozwiązaniu aparaturowo i przestrzennie oddzielone od siebie. Jeżeli bowiem do przestrzeni reakcyjnej obok paliwa stałego i pary wodnej nie doprowadzi się ani czystego tlenu, ani choćby tlenu powietrza, to w rezultacie zaniknie sama podstawa procesów połączonych z wydzielaniem ciepła; w konsekwencji nieodzowna ilość kalorii musi być doprowadzona z zewnątrz.

Dalszy bardzo istotny dylemat wyłania się w przypadku, gdy produkowany gaz wodny ma służyć do celów syntezy. Z równania rozkładu pary

wodnej $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ wynika, że stosunek tlenku węgla do wodoru wynosi 1 : 1; w syntezie zaś (np. Fischera — Tropscha) wymagany jest stosunek $CO : H_2 = 1 : 2$. Aby to uzyskać, trzeba posłużyć się dwoma procesami i dwoma instalacjami ruchowymi:



W myśl prawej strony równania sumarycznego surowy gaz zawierać będzie 0,857 obj. CO i H_2 .

Gdyby cały zabieg udało się zamknąć w jednym, ciągłym cyklu produkcyjnym i w jednej aparaturze — co w zasadzie w układzie zawierającym C, CO i H_2O jest możliwe, wówczas: 1) ze względu na egzotermiczność reakcji konwersji uzyskano by zmniejszenie sumarycznego zapotrzebowania ciepła; 2) bardzo znaczne uproszczenie aparatury, a więc i obniżenie nakładu inwestycyjnego; 3) znaczne podwyższenie sprawności produkcyjnej w porównaniu z generatorami pracującymi okresowo i wreszcie 4) wobec odpadnięcia okresu rozżarzania dużo lepsze wykorzystanie ciepła.

Dopóki posługiwano się generatorami okresowymi i przetwarzano koks wysokotemperaturowy, a więc mało reaktywny, dopóty zadanie sformułowane w punkcie trzecim było nierozwiązalne, przynajmniej jako zadanie samodzielne. Wysokie temperatury strefy reakcyjnej przesuwały bowiem równowagę reakcji konwersji w przytoczonym równaniu na lewo, a obniżenie temperatury do poziomu wymaganego przez konwersję paraliżowało reakcję między parą wodną a trudno reagującym koksem.

Oparcie nowych metod zgazowania na przerobie paliw wysokoreaktywnych — węgla brunatnych, brykietów, półkoksów — otworzyło perspektywy praktycznego rozwiązania trudności technologicznych wyłaniających się przy realizacji i trzeciej, wymienionej poprzednio możliwości zgazowania beztlenowego prowadzonego ruchem ciągłym w celu uzyskania gazu syntezowego.

Przed wszystkim więc w oparciu o doświadczenia zdobyte przy eksploatacji pionowych pieców w gazownictwie, stosujących tzw. ruch mokry, czyli łączących proces odgazowania z procesem rozkładu niedużych ilości pary na gaz wodny, rozwinięto kilka metod zgazowania wysokoreaktywnych, zwykle odpadkowych, a więc tanich paliw w urządzeniach ogrzewanych przeponowo. Do tej kategorii należą np. urządzenia pracujące metodą fryburską. Instalacja centralna dzieli się tu na dwie części: górną, komorową, w której przeprowadza się proces wylewania np. węgla brunatnych z wydzieleniem cennych produktów smołowych i benzynowych, oraz dolną zbudowaną z zespołu rur ze stali ognioodpornej (z tzw. sichromalu, tj. stali krzemowo-chromowo-glinowej), do której przesuwa się półkoks otrzymany w części górnej. Działając przegrzaną parą wodną na półkoks w tych rurach, ogrzewanych zewnętrznie do wysokiej temperatury, uzyskuje się gaz wodny o zawartości 78—79% CO i H_2 . Praktycznie szersze zastosowanie w tej grupie urządzeń znalazła metoda znana pod nazwą

Allnera lub Didier-Bubiag¹⁾). Po szeregu prób zbudowano np. w fabryce Schwarzhilde (Niemcy) w 1936 r. dwa bloki po 40 komór, których syli-manitowe ściany są utrzymywane w temp. 1300—1400°C. Działając silnie przegrzaną parą wodną na półkoks, wytworzony w tej samej fabryce z brykietów węgla brunatnych, dobową produkcję każdego z bloków do-prowadzono do 460 000 Nm³ gazu wodnego⁴⁹ o zawartości 85—87% CO i H₂ w wymaganym przez syntezę stosunku 1 : 2.

Większe ilości gazu syntezowego oraz gazu do celów uwodorniania wy-twarza się obecnie w instalacjach z obiegiem gazu przegrzanego do temp. 1300—1400°C (system Koppersa). Założenia ruchowe są tu następujące: w pracujących na zmianę cowperach przegrzewa się duże ilości gazu obiegowego, składającego się z części produkowanego gazu wodnego, z ca-łości rozcieńczonego gazu wytłewnego oraz oczywiście z pary wodnej. Pobrane w cowperach ciepło mieszanina ta doprowadza do generatora przetwarzającego uzyskany w pierwszej części procesu półkoks z węgla brunatnych. Zmniejszenie temperatury podmuchu o ok. 600—700°C jest właśnie wynikiem przeniesienia ciepła do układu endotermicznych reakcji tworzenia się gazu wodnego. Wyprodukowany gaz musi obsłużyć kilka potrzeb: jedna część przenika przez szyb wytłewny u góry i odpływa razem z produktami wytłewania węgla brunatnych; druga część wchodzi do obiegu jako składnik gazowego nośnika ciepła; część trzecia, największa stanowi bezpośrednio użyteczną produkcję.

Na podstawie takich założeń ogólnych pracują też np. generatory Hille-brandta-Pintscha, stosowane w przemyśle syntezy. Urządzenie to łączy w jednolity system aparaturowy i ruchowy trzy elementy: szyb wytłewny, właściwy generator oraz wielki, podwójny regenerator ciepła. Wymiary w każdej z dwu komór regeneracyjnych są następujące: wysokość ok 8 m, średnica ok. 7 m. Regeneratory te, nagrzewane bezpośrednio palnikami gazowymi, zmieniają kolejno (co 15 min. automatycznie) swoje funkcje pobierania i oddawania ciepła; z osiągnięciem temperatury powyżej 1500°C przez materiał regeneratora kończy się okres nagrzewania. W okresie na-stępnym gazy obiegowe nagrzewają się do temp. ok. 1300°C. Zdolność wytwórcza generatora w porównaniu z innymi wysokosprawnymi urzą-dzeniami do zgazowania — nie jest zbyt wysoka. Jednostka ruchowa pro-dukuje na dobę 100—110 tys. Nm³ gazu wodnego o wartości opałowej ok. 2500 kcal/Nm³ i zawartości CO i H₂ 84—88%. Ponieważ niezgazowana pozostałość zawiera jeszcze powyżej 40% substancji palnych, przeto instalacja Hillebrandta rozporządza zwykle generatorami konwencjonalnymi, które przetwarzają te pozostałości na paliwo gazowe do nagrzewania re-generatorów⁵⁰.

W opisach powyższych położono nacisk na ważniejsze, a zarazem te-chnologicznie najciekawsze osiągnięcia przemysłowe. Nie wyczerpuje to oczywiście nawet w przybliżeniu tej wielkiej tematyki. Można by jeszcze

¹⁾ Skrót nazwy: Braunkohlen und Brikett Industrie AG.

opisać wiele innych, ważnych zagadnień, jak sprawa wykorzystania wolnego ciepła gazów generatorowych, jak przeprowadzone nie bez powodzenia próby pracy generatorów ogrzewanych elektrycznie, jak wysoce interesujący wpływ katalizatorów na reakcję zgazowania⁵¹ itd. Nie można tego uczynić w opracowaniu obejmującym z samego założenia bardzo różną tematykę. Niemniej jednak nie można zamknąć tych wywodów bez podkreślenia szczególnego znaczenia zgazowania podziemnego, rozważanego teoretycznie od dawna, zainicjowanego praktycznie w latach trzydziestych w Związku Radzieckim, a obecnie studiowanego usilnie we wszystkich krajach dysponujących zasobami węgla. Ważność tego zagadnienia wynika nie tyle z oczywistego faktu, że w tym wypadku nakłady na skomplikowaną aparaturę przetwórczą i pomocniczą redukują się poważnie, że proporcjonalnie zmniejsza się obsługa oraz że ilościowo produkcja ta może być bardzo wielka, lecz polega na tym, że wprost olbrzymie zapasy węgla niżej gatunkowych i lignitów, nie nadające się z różnych powodów do eksploatacji techniką górnictwem, mogą być wykorzystane w pełni za pomocą zgazowania podziemnego. Gazyfikując pokłady powietrzem, albo gorącym powietrzem nasyconym parą wodną, albo tlenem i parą wodną oraz stosując ciśnienia od atmosferycznego do 30 at uzyskano w wielu krajach bardzo interesujące wyniki⁵². W 1952 r. odbył się pierwszy międzynarodowy kongres w sprawie zgazowania podziemnego w Birmingham; na podstawie licznych sprawozdań z wielu zagłębi węglowych można stwierdzić, że ustala się obecnie opinia — w nauce i w technice stosowanej — iż zgazowanie podziemne węgla nie nadających się do eksploatacji górnictwem jest uzasadnione zarówno ekonomicznie, jak i technicznie.

4. Uwodornianie

Rozwiązanie zagadnienia produkcji wodoru na skalę wielkoprzemysłową, w oparciu o zróżnicowane metody, dostosowane do odmiennych możliwości, wymagań i warunków technologicznych, wywarło bezpośrednio olbrzymi wpływ na kierunki rozwojowe nowoczesnej chemii przemysłowej. W ten sposób nie tylko technika przetwórcza zyskała nowy, szeroko stosowany surowiec, a chemia nowy materiał wyjściowy w najwyższym stopniu reaktywny, ale ponadto umożliwiono — szczególnie przy zastosowaniu reakcji katalityczno-ciśnieniowych — zastąpienie niejednej z dawniejszych, kosztownych i skomplikowanych metod pracy nowymi, prostszymi i znacznie sprawniejszymi metodami, a nawet stworzenie przełomowo nowych dróg produkcyjnych, jeszcze tak niedawno uważanych za nierealne lub za praktycznie niedostępne.

Operując wodorem wolnym, a w pewnych przypadkach również i związanym (np. w tetralinie) oraz różnymi temperaturami, ciśnieniami i katalizatorami opracowano i rozwinięto w stosunkowo krótkim okresie czasu tak ważne działy przemysłowe, jak: uwodornianie paliw stałych i ciekłych,

jak rozliczne syntezy nieorganiczne i organiczne na podstawie wodorowej, utwardzanie tłuszczów, produkcja niższych i wyższych alkoholi, redukcja organicznych nitrozwiązków i nitryli do amin, uwodornianie różnych półproduktów organicznych, możliwość wodorowego zgazowania węgla dla uzyskania metanu itp. Równocześnie metody uwodorniania znalazły szerokie zastosowanie praktyczne w procesach poprawiania własności smarów pochodzenia naftowego lub prasmołowego, w licznych procesach rafinacyjnych, szczególnie tam, gdzie w rachubę wchodzi albo znaczniejsze ilości takich zanieczyszczeń, jak siarka i tlen, albo też niebezpieczeństwo tworzenia się polimerów na skutek pojawienia się związków nienasyconych. Tak więc znaczenie procesów uwodorniania ugruntowało się w chemii przemysłowej zarówno w sensie procesów całkowicie samostających technologicznie, jak też i procesów pomocniczych.

W tej grupie zagadnienie węższe, lecz specyficzne: mianowicie uwodornienie organicznej substancji węgla lub różnych węglpochodnych stało się szczególnie ważne z punktu widzenia rozwoju karbochemii dlatego, że żadna z metod przetwórczych stosowanych dotąd nie podkreślała tak silnie i tak konkretnie surowcowego charakteru węgla kamiennych i brunatnych i żadna nie otwierała tak bezpośredniej drogi do prawie ilościowej przemiany mniej reaktywnych paliw stałych na wysokoreaktywne paliwa i surowce ciekłe. W tym właśnie leżała doniosłość koncepcji Bergiusa, sformułowanej i w zasadzie rozwiązanej w drugim dziesięcioleciu bieżącego wieku.

Dwa aspekty fizykochemiczne odróżniające paliwa stałe od ciekłych stały się drogowskazem przy poszukiwaniu nowego rozwiązania technologicznego, mającego doprowadzić do „upłynnienia węgla”. Jeżeli więc średni ciężar cząsteczkowy takich złożonych substancji, jak ropa i oleje naftowe (gazowe) lub nawet prasmoły czy smoły węglowe, waha się w granicach 200—400, to ciężar cząsteczkowy węgla przekracza, czasem bardzo znacznie 5000. Niemniej zasadnicze różnice można zarejestrować w odniesieniu do składu elementarnego obu grup substancji. Oto zawartość wodoru w ropie naftowej i jej pochodnych jest co najmniej dwukrotnie wyższa, a zawartość tlenu, azotu i siarki 3—5-krotnie niższa niż w substancji organicznej węgla. Na tych stwierdzeniach oparto założenia technologiczne Bergiusa. Teoretycznie sprowadzały się one do próby podwyższenia zawartości wodoru w czystej substancji węglowej z 5—6% na 13—15% oraz wyeliminowania z niej za pomocą wodoru znacznej części tlenu w postaci wody, siarki w postaci siarkowodoru a azotu w postaci amoniaku; należało przypuszczać, że przy równoczesnym zastosowaniu termicznej depolimeryzacji cząsteczek węgla dojdzie się tą drogą do związków typu węglowodorowego, zbliżonych strukturalnie do produktów naftowych lub ich pochodnych.

Jakkolwiek więc zadanie sformułowane przez Bergiusa — przy dysponowaniu tak aktywnymi parametrami ruchowymi, jak wodór, temperatura, ciśnienie i katalizatory — było w zasadzie rozwiązalne, to

1

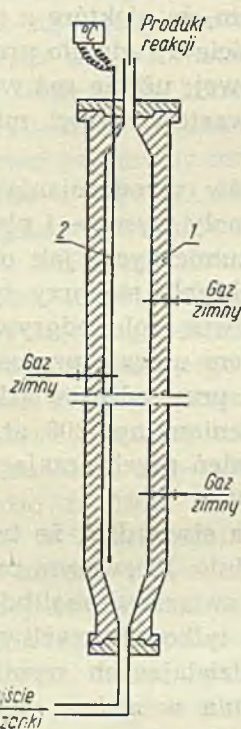
jednak w praktyce technicznej wyłoniły się tak znaczne i różnorodne trudności, że początkowo wątpiono w powodzenie nowej metody przetwórczej. Oto np. zastosowane katalizatory były szybko i trwale zatrutowane związkami siarki, zawartymi przecież w każdym węglu, a ponadto dezaktywowane czasowo przez osadzające się na ich powierzchniach produkty polimeryzacji. Aby temu ostatniemu zjawisku przeciwdziałać, należało wprowadzić do reakcji kosztowny wodór w dużym nadmiarze. Silna egzotermiczność reakcji stwarzała niebezpieczeństwo przekroczenia dopuszczalnej granicy temperatury (ok. 460°C), a wówczas występowały wyraźne zaburzenia w równowadze pomiędzy procesem rozkładu i uwodorniania, przesuwając — przy nadmiarze wodoru — równowagę reakcji w kierunku niepożądanych produktów gazowych. Równocześnie wysoko uwodornione oleje lekkie jako selektywne rozpuszczalniki wytrącały substancje asfaltowe, utrudniając dalszy bieg reakcji uwodorniania. Także i sam uwodorniany surowiec powodował niemałe trudności; przy przeróbce węgla kamiennych trzeba było liczyć się z tym, że niektóre z nich stają się plastyczne w temp. $360\text{--}400^{\circ}\text{C}$, co oczywiście utrudniało proces rozgrywający się na granicy dwu faz: stałej i gazowej; użycie zaś węgla brunatnych było utrudnione z powodu dużej zawartości części mineralnych i wody.

Stopniowo rozszerzano bazę surowcową procesów uwodorniania na paliwa półciekłe i ciekłe, jak ekstrakty węglowe, smoły wysoko- i niskotemperaturowe z odgazowania węgla i łupków bitumicznych, jak oleje smołowe, pozostałości ponafkowe, a nawet pak. Okazało się przy tym, że substancje organiczne, w których budowie główną rolę odgrywają skondensowane pierścienie benzenowe tylko z trudem ulegają procesowi uwodorniania. Gdy prasmoła z węgla brunatnych o przewodze związków alifatycznych ulega łatwo uwodornieniu pod ciśnieniem np. 200 at, to pak smołowy o budowie aromatycznej wymaga ciśnień przekraczających nieraz 700 at.

Obecnie z perspektywy kilku dziesięcioleci można stwierdzić, że trudności natury technologicznej przewyżczono pomyślnie. Pierwszym przełomowym faktem było tu znalezienie w grupie związków molibdenu i wolframu nowych substancji kontaktowych nie tylko niewrażliwych na obecność związków siarkowych, ale ponadto działających wybitnie selektywnie, tj. kierujących reakcjami uwodorniania w stronę węglowodorów ciekłych typu benzynowego, a ograniczających powstawanie węglowodorów gazowych, będących niepożądanymi pochłaniaczami dużych ilości drogiego wodoru. W połowie lat dwudziestych, stosując te właśnie katalizatory, smołę z wylewania węgla brunatnych przez działanie wodorem pod ciśnieniem 200 at, w temp. ok. 450°C przeprowadzono w benzynę z wydajnością prawie 100%. Dalszy kompleks trudności powstających przy uwodornianiu paliw wysokocząsteczkowych przełamano rozbijając cały proces na dwie odrębne operacje technologiczne: 1) w fazie półciekłej (pasty olejowo-węglowej) oraz 2) w fazie parowej.

Przy przerobie surowców zachowujących się opornie w procesie uwodorniania (węgiel) punkt ciężkości spoczywa na pierwszym stadium przetwórczym, w którym głównie pod wpływem temperatury, ciśnienia i dużych ilości wodoru (ok. 3/4 całości) następuje ostra depolimeryzacja surowca i równoczesne uwodornienie, polegające na wiązaniu atomów wodoru przez wolne wartościowości rozbitych makrocząsteczek. Drugie stadium (reakcja w fazie parowej), w którym fundamentalną rolę spełnia aktywny katalizator, ma na celu jakościową przemianę półproduktu wytworzonego w fazie poprzedniej; wówczas w obecności wodoru, w procesach zarówno destruktywnych, jak i rafinacyjnych, formuje się wysoko uwodorniony i stosunkowo jednolity produkt końcowy, o mniejszej cząsteczce.

Realizowany w praktyce przemysłowej proces uwodornienia, w zasadzie bardzo prosty, wymaga dokładnego przygotowania i precyzyjnego przeprowadzenia szeregu operacji. Jeżeli surowcem poddawany uwodornieniu jest węgiel, to zwykle obniża się wpieryw metodą flotacyjną zawartość części mineralnych



Rys. III-14. Model wysokieciśnieniowego pieca do uwodorniania węgla w fazie olejowej (półciekłej pasty)

do ok. 5^o/_o, po czym do rozdrobnionego (na ziarna o średnicy poniżej 3—5 mm) i wilgotnego węgla dodaje się substancje katalityczne: np. stężony roztwór siarczanu żelazawego, albo tlenki żelaza (masa Bayera, Luxa i in.) lub też szczawian cynawy; natomiast jeżeli stosuje się bezwodny siarczek sodowy, to wprowadza się go dopiero bezpośrednio przed zarabianiem węgla olejem. Następnie przesusza się węgiel kamienny do zawartości ok. 2^o/_o, a węgiel brunatny do zawartości 5—10^o/_o H₂O. Ponieważ gorący i suchy miął węglowy ulega łatwo samozapaleniu, przeto zbiorniki i przenośniki trzyma się pod ochroną gazów obojętnych (N₂, CO₂) względnie niezwłocznie po wysuszeniu zwilża się go olejem ciężkim, z którym później ma być zarobiony na półciekłą pastę. To zarabianie węgla olejem ciężkim (w stosunku ok. 1 : 1) należy do szczególnie ważnych czynności i odbywa się w ogrzewanych parą młynach, gdzie nastąpić musi jak najdokładniejsze rozdrobnienie surowca tak, by więcej niż 60^o/_o próby przechodziło przez sito: 10 000 oczek/cm². Półciekłą pastę utrzymuje w stanie jednorodnej mieszaniny wprowadzany pod zwiększonym ciśnieniem wodór względnie gaz obiegowy. Tę mieszaninę substancji stałych, ciekłych i gazowych przetłaczają prasy ciśnieniowe przez odpowiednie grzejniki rurowe (zwykle o ogrzewaniu elektrycznym oporowym) do reaktorów (pieców) wysokieciśnieniowych przedstawionych schematycznie na rys. III-14.

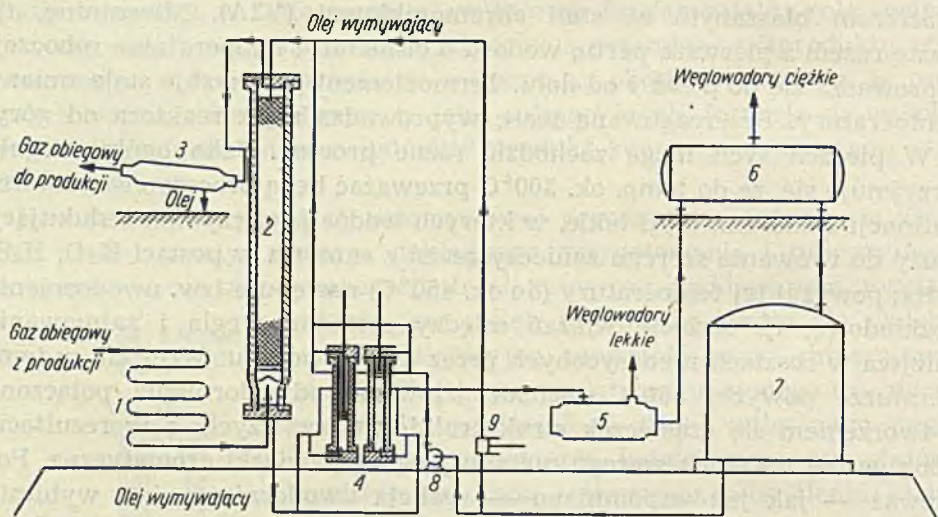
nie gaz obiegowy. Tę mieszaninę substancji stałych, ciekłych i gazowych przetłaczają prasy ciśnieniowe przez odpowiednie grzejniki rurowe (zwykle o ogrzewaniu elektrycznym oporowym) do reaktorów (pieców) wysokieciśnieniowych przedstawionych schematycznie na rys. III-14.

Urządzenie hali reaktorów do uwodorniania wzorowane było na wypróbowanej i udoskonalonej wcześniej aparaturze reaktorów katalityczno-ciśnieniowych do syntezy amoniaku lub metanolu. Reaktory do uwodorniania o wysokości 18 m i średnicy wewnętrznej 800—1200 mm wykłada się od wewnątrz masą izolacyjną cementowo-azbestową grubości ok. 65 mm, którą chroni się przed działaniem gorącej i ruchomej pasty płaszczem blaszanym ze stali chromoniklowej (V2A). Mieszaninę, tj. pastę razem z pierwszą partią wodoru o ciśnieniu i temperaturze roboczej, wprowadza się do pieca 1 od dołu. Termoelement 2 wskazuje stałe zmiany temperatury. Przeręgowaną masę wyprowadza się z reaktora od góry.

W piecach tych mogą zachodzić różne procesy. Jako ogólną regułę przyjmuje się, że do temp. ok. 300°C przeważać będą procesy ciśnieniowej rafinacji wodorem, czyli takie, w których wodór jako czynnik redukujący służy do usuwania szeregu zanieczyszczeń z surowca w postaci H_2O , H_2S , NH_3 ; powyżej tej temperatury (do ok. 450°C) następuje tzw. uwodornienie rozkładowe, tj. rozbitcie wiązań między atomami węgla i zajmowanie miejsca w resztach nienasyconych przez atomy wodoru. Wreszcie w temperaturze powyżej 500°C zachodzi zjawisko odwodornienia połączone z tworzeniem się cząsteczek strukturalnie najprostszych, a w rezultacie obok gazów trwałych szeregu metanu powstają związki aromatyczne. Ponieważ — jak już wspomniano — reakcja uwodornienia jest wybitnie egzotermiczna, gdyż wywiązuje się ok. 7000 kcal/kg związanego wodoru, a przekroczenie temperatury powyżej 460—475°C jest wysoce niepożądane, przeto na różnych poziomach reaktora doprowadza się do niego zimny wodór — nawet do 60% sumarycznej ilości — w celu szybkiego pochłaniania nadmiaru ciepła reakcji. Dla jasności obrazu należy dodać, że ilość gazu obiegowego waha się tu od 2 do 5 tys. Nm^3/t bezwodnej i bezpopiołowej substancji węglowej. W całej tej operacji następuje daleko idąca przemiana surowca oraz użytego do spastowania oleju ciężkiego na półprodukt składający się z oleju średniego z małą domieszką benzyny i oleju ciężkiego. Główną ilość frakcji ciekłych oddziela się od gazu i szlamu zawierającego z jednej strony nieprzereagowany węgiel, jego części mineralne i katalizator, z drugiej zaś ciała asfaltowe i część oleju ciężkiego. Ochłodzony kondensat olejowy poddaje się destylacji frakcyjnej, przy czym frakcja przechodząca w temp. do 325°C (pod ciśnieniem atmosferycznym) stanowi podstawowy półprodukt do końcowego uwodornienia w drugim stopniu (w fazie parowej); pozostałość cięższa, łącznie z olejem odwirowanym lub wyciśniętym na prasach ze szlamu, powraca do początkowego okresu przeróbki, tj. do zacierania pasty. Nieco bardziej skomplikowane jest nastawianie jakościowe gazowej mieszaniny obiegowej, w której ciśnienie cząstkowe wodoru nie powinno zmniejszyć się poniżej 80% ciśnienia całkowitego. Tymczasem w gazie obiegowym koncentrują się stopniowo takie gazowe produkty reakcji, zresztą bardzo cenne, jak metan, etan, propan, butan i wyższe homologi, które — aby

zachować pożądane stężenie wodoru — muszą być z mieszaniny możliwie w całości usunięte. Operacje takie, wydzielenia i rozdzielenia gazów, przeprowadza się w specjalnej aparaturze (rys. III-15).

Gaz obiegowy zawierający węglowodory lekkie i ciężkie (propan, butan) przeprowadza się przez chłodnice wodne 1 do wieżowych płuczek absorpcyjnych 2, zraszanych od góry olejem wymywającym. Ta część aparatury



Rys. III-15. Wydzielenie węglowodorów gazowych z gazu obiegowego w procesie uwodorniania (faza ciekła)

pracuje pod ciśnieniem roboczym procesu uwodorniania (200—700 at). Gaz obiegowy uwolniony w ten sposób od rozpuszczalnych węglowodorów, przechodzi do rozdzielacza 3, w którym osadzają się cząstki uniesione z gazem oleju. Stąd oczyszczony gaz powraca do procesu produkcyjnego.

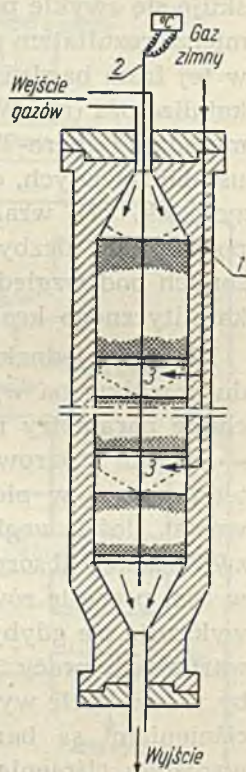
Tymczasem olej z zabsorbowanymi węglowodorami przechodzi do dwufazowej rozprężarki 4, gdzie wysokie ciśnienie spada do ok. 50—25 at, przy czym odzyskuje się ok. 80% tej ilości energii, która zużyta została do wprowadzenia oleju pod ciśnieniem do płuczki; tę energię wykorzystuje rozprężarka bezpośrednio do wprowadzenia oleju ze zbiornika 7 do pracy w płuczkach absorpcyjnych. W zbiorniku 5 następuje pierwsze rozdzielanie gazów węglowodorowych od oleju; wydzielają się węglowodory lekkie, czyli tzw. gaz słaby. Olej zaś, zawierający jeszcze trudniej lotne węglowodory, przetłacza się do następnego zbiornika 6, w którym ciśnienie spada do atmosferycznego. W tych warunkach wydziela się tzw. gaz mocny (węglowodory ciężkie: propan, butan), a odgazowany olej spływa do zbiornika głównego 7, skąd powraca do pracy w płuczkach wieżowych za pośrednictwem zarówno niskociśnieniowej pompy zasila-
jącej 8 i rozprężarki 4, jak i za pomocą wysokociśnieniowej pompy olejo-
wej 9. Proces oczyszczania i przetwarzania gazów węglowodorowych najczęściej prowadzi się jeszcze dalej. Mianowicie: gaz słaby, po wydzieleniu pod ciśnieniem 2—5 at związków siarkowych, poddaje się bezciśnieniowej

konwersji z parą wodną w obecności katalizatora niklowego, uzyskując nową porcję wodoru do produkcji zasadniczej; gaz mocny zaś oczyszcza się w płuczkach wodnych oraz metodą Alkacid od związków siarki, po czym wysoko stężony propan i butan upłynnia się (produkcja gazolu) i stosuje albo do celów opałowych, albo jako wartościowy surowiec do dalszej przeróbki chemicznej.

W fazie drugiej — parowej — chodzi o uzyskanie poprzez uwodornienie oleju średniego możliwie wysokiej wydajności benzyny, przy jak najmniejszym zużyciu cennego wodoru. Jako ogólną zasadę można przyjąć, że zużycie wodoru będzie tym mniejsze, im wyższe zastosuje się w reakcji ciśnienie, niższą temperaturę oraz aktywniejsze katalizatory. Te bowiem założenia ruchowe pozwalają oczekiwać, że nieuniknione w pewnej mierze tworzenie się produktów gazowych będzie zredukowane do minimum. Aby należycie ocenić znaczenie tego problemu, wystarczy przytoczyć takie dwa przypadki krańcowe: prowadząc uwodornienie oleju średniego do benzyny, którą dla uproszczenia można określić jako odpowiadającą oktanowi, wystarczy zużyć ok. 1% wag. wodoru w stosunku do oleju; ale uwodornienie tego samego oleju do metanu pochłonęłoby już ok. 10% wodoru⁵³. Stąd też tak wielkie znaczenie należy przypisywać dysponowaniu katalizatorami o trwałej aktywności i selektywnym działaniu. Obecnie stosuje się najczęściej katalizatory mieszane, złożone w różnych kombinacjach z tlenku wanadu (V_2O_5), siarczku wolframu (WS_2), trójtlenku molibdenu (MoO_3), tlenku chromu (Cr_2O_3), tlenku cynku (ZnO), tlenku glinu (Al_2O_3) i in., które na ogół zachowują swoją aktywność średnio na przeciąg jednego roku.

Na rys. III-16 przedstawiono schemat reaktora stosowanego do uwodorniania oleju średniego w fazie parowej.

Reaktor do uwodornienia par olejowych w stopniu drugim (faza parowa) odróżnia się od reaktora pierwszego stopnia przetwórczego przede wszystkim tym, że zawiera leżący nieruchomo na rusztach katalizator w postaci granulek lub pastylek, przez który muszą przenikać reagujące pary. Płaszcz reaktora 1 mający wytrzymywać wysokie ciśnienia, temperaturę i działanie wodoru zbudowany jest w ten sposób, że na rurę wykonaną ze specjalnej stali stopowej odpornej na działanie reagentów nawija się grzaną elektrycznie taśmę stalową wywołując tą drogą w warstwach zewnętrznych naprężenia skierowane przeciwnie do sił występujących wskutek panującego w reaktorze ciśnienia (Metoda I. G. Kruppa).



Rys. III-16. Model wysokociśnieniowego pieca do uwodorniania oleju średniego w fazie parowo-gazowej (faza II)

Wykonane w ten sposób reaktory są o ok. 20% lżejsze od sporządzonych z monolitu. Reaktor zaopatrzony jest w termoelement 2 rejestrujący wahania temperatury w piecu; rurą przebiegającą od góry pieca w dół wprowadza się w kilku miejscach w zależności od wzrostu temperatury dodatkowe porcje zimnego gazu obiegowego. Miejsca wlotu tego gazu znajdują się w przestrzeniach wolnych od katalizatora 3. Gazy i pary włączane od góry pieca przechodzą przez perforowane blachy i ruszty podtrzymujące warstwy katalizatora. Dołem odpływają produkty reakcji. Ponieważ przy najdrobniejszych nieszczelnościach mogą wydobywać się z reaktora bardzo niebezpieczne, długie i zupełnie nieświecące płomyki wodoru, przeto całą aparaturę wysokociśnieniową umieszcza się w komorach betonowych. Ruch tej aparatury został ostatnio całkowicie zautomatyzowany.

Uwodornienie w stopniu drugim, tj. w fazie gazowej działa na przetwarzane półprodukty w ten sposób, że z różnych olejów średnich używa się zwykle podobne lub nawet identyczne benzyny. Jest to w dużej mierze rezultatem procesów ciśnieniowej rafinacji wodorem, zachodzących w tej fazie bardzo energicznie, szczególnie przy zastosowaniu aktywnego katalizatora (np. WS_2) i ciśnienia rzędu 300 at. W odróżnieniu od syntezy metodą Fischera-Tropscha uwodornienie prowadzi do uzyskania benzyn ustabilizowanych, o stosunkowo wysokiej liczbie oktanowej (surowa benzyna ok. 77), wrażliwych na dodatek czteroetylku ołowiu (po dodatku podniesienie liczby oktanowej tej samej benzyny z 77 na ok. 91), a zbliżonych pod względem własności fizycznych i chemicznych do produktów katalitycznego krakowania pochodnych naftowych.

Niemniej jednak należy stwierdzić, że w całym procesie uwodornienia duży wpływ na wyniki końcowe wywierają wszystkie wchodzące w rachubę parametry ruchowe. Tak np. zachowując wszystkie inne warunki — łącznie z surowcem — jako niezmiennie, a podnosząc systematycznie temperaturę w pierwszym stopniu z 420 na 459°C powoduje się stały wzrost ilości węglowodorów gazowych z 10,4% na 39,8% wag. przy zwiększonej absorpcji wodoru prawie o 33%⁵⁴. Niemalże znaczenie ma w tym procesie również czas przetłaczania pasty przez reaktor. M. Pier⁵⁵ wykazuje, że gdyby czas reagowania był dostatecznie długi, to w danych warunkach pracy i przy stosowaniu aktywnych katalizatorów uzyskano by w rezultacie wyłącznie produkty gazowe. Skutki operowania wysokimi ciśnieniami są bardzo zróżnicowane; ale najważniejsze jest to, że ze wzrostem ciśnienia zmniejsza się ilość gazów, a więc i sumaryczne zużycie wodoru, równocześnie zaś wzrasta wydajność olejów lekkich typu benzynowego. Wreszcie ogromną rolę, szczególnie w drugim stopniu przetwórczym (w fazie gazowej), należy przypisać katalizatorom. W zależności od założeń ruchowych, tj. w zależności od skierowania głównego zainteresowania na wyniki albo ilościowe, albo jakościowe, w procesach uwodorniania trzeba stosować odmienne katalizatory. Przykładowo można przytoczyć (tabl. III-6), że przy przerobie oleju średniego, pochodzącego

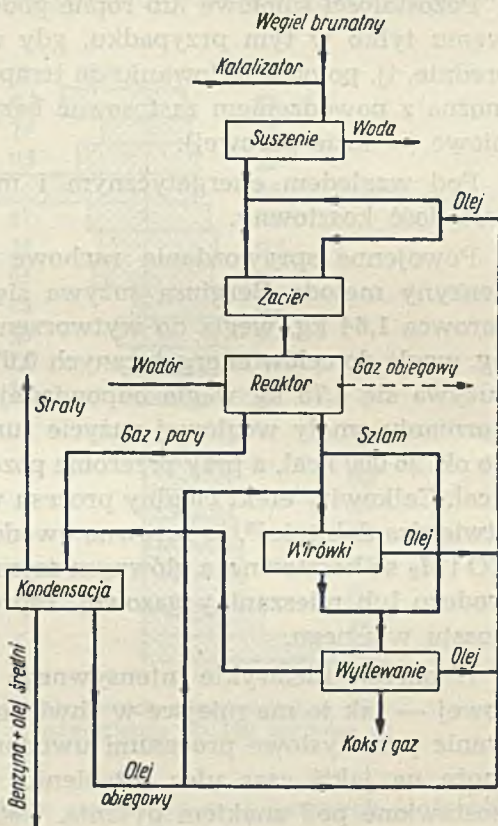
Wpływ katalizatorów na wyniki uwodornienia oleju średniego

Własności	Olej surowy	Olej uwodorniony	
		kat. Mo-Zn-Mg	kat. WS ₂
Gęstość	0,923	0,856	0,810
Punkt anilinowy, °C	14	53	69
Zawartość fenoli, ‰	16	0,1	0,03
Początek wrzenia, °C	196	201	200
Do 300°C destyluje, ‰	61	84	91
Koniec wrzenia, °C	358	348	330
Liczba cetanowa	—	55	70

z odgazowania estońskich łupków bitumicznych, oleju lepkiego i asfaltowego, a nie nadającego się wprost do celów motoryzacyjnych w zależności od zastosowanego przy uwodornieniu katalizatora uzyskano różne, bardzo korzystne rezultaty końcowe⁵⁶.

Procesowi uwodornienia można poddawać wszelkie surowce organiczne zdolne do absorbowania lub podstawiania wodoru w cząsteczkach zawierających heteroatomy. W zakładach Leuna w 1927 r. uruchomiono instalację do uwodornienia węgla brunatnych, stosując początkowo ciśnienie 230 at, później 325 at. W czasie drugiej wojny światowej na 15 zakładów uwodornienia istniejących i pracujących w Niemczech największa grupa, bo 6 fabryk, przetwarzała węgiel brunatny lub smołę węgla brunatnych. Wykres uwodorniania węgla brunatnego w fazie ciekłej (rys. III-17) wskazuje, że zastosowana zasada pracy pokrywa się ze schematem uwodornienia węgla kamiennego, z tym uzupełnieniem, że uwodornianie węgla brunatnych zachodzi znacznie łatwiej, a więc może posługiwać się katalizatorem mniej aktywnym i niższym ciśnieniem.

Przeróbka węgla kamiennych jest z jednej strony o tyle uproszczona, że na 100 części węgla elementarnego przypada w nim nieporównalnie mniej



Rys. III-17. Wykres uwodorniania węgla brunatnego w fazie ciekłej

balastu mineralnego i wody do odparowania, a więc wydajność frakcji olejowych musi być proporcjonalnie znacznie wyższa. Natomiast z drugiej strony samo uwodornienie zachodzi w tym przypadku tym oporniej, im wyższy jest stopień „uwęglenia“ surowca. Toteż już w pierwszym stopniu przeróbki do reakcji wprowadza się albo znacznie aktywniejsze choćby nawet silnie korodujące katalizatory (np. szczawian cynawy z chlorkiem amonowym), albo łagodniejsze katalizatory (tlenki żelaza), ale za to stosuje się zwiększone ciśnienie i nieco wyższą temperaturę. Podejmowano również próby trójstopniowego uwodorniania węgla kamiennych, przechodząc kolejno od produkcji oleju ciężkiego, przez olej średni do wytwarzania benzyny. W literaturze fachowej wskazuje się, że doskonałymi surowcami do uwodornienia są: węgle górnośląskie o zawartości 82,5% C w czystej substancji węglowej, węgle okręgu Saary o zawartości 83,5% C oraz np. węgle angielskie o zawartości 85,5% C⁵⁷.

Pozostałości smołowe lub ropne poddaje się uwodornieniu dwustopniowemu tylko w tym przypadku, gdy uprzednio wydzielono z nich oleje średnie, tj. po oddestylowaniu do temp. ok. 325°C. W innych przypadkach można z powodzeniem zastosować bezpośrednio uwodornienie jednostopniowe (w fazie parowej).

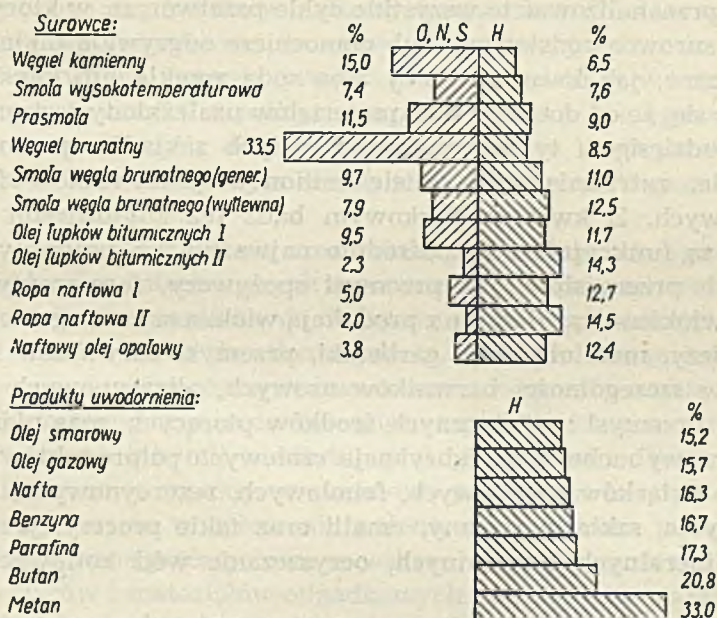
Pod względem energetycznym i materiałowym proces uwodorniania jest dość kosztowny.

Powojenne sprawozdania ruchowe podają, że na wytworzenie 1 kg benzyny metodą Bergiusa zużywa się średnio: węgla kamiennego jako surowca 1,84 kg, węgla do wytworzenia odpowiedniej ilości wodoru 2,24 kg, węgla do celów energetycznych 0,67 kg. Łącznie więc na 1 kg benzyny zużywa się 4,75 kg węgla odpowiadającego 33—35 tys. kcal. Przy uwodornianiu smoły węglowej zużycie sumaryczne (na 1 kg benzyny) spada do ok. 26 000 kcal, a przy przerobieniu pozostałości naftowych — do ok. 21 000 kcal. Całkowity efekt cieplny procesu waha się ok. 50%. M. W. Szyszakow stwierdza dobitnie⁵⁸, że zarówno uwodornienie, jak i synteza na podstawie CO i H₂ są kosztowne, a głównym czynnikiem obciążającym jest produkcja wodoru lub mieszaniny gazowej, reprezentująca 40—70% sumarycznego kosztu własnego.

W okresie niezwykle intensywnego rozwoju światowej produkcji naftowej — jak to ma miejsce w chwili obecnej — bezpośrednie zainteresowanie przemysłowe procesami uwodornienia czy syntezy węglowodorów może na jakiś czas ulec osłabieniu, a wyniki ekonomiczne mogą być postawione pod znakiem pytania. Ustalana właśnie pod tym kątem widzenia opinia W. Świętosławskiego⁵⁹ stwierdzająca, że „rozwój w dalszej perspektywie zmierza w kierunku konieczności syntetyzowania taniego paliwa ciekłego, silnikowego o wysokich właściwościach jakościowych, a uwodornienie węgla kamiennego może przyczynić się wydatnie do zwiększenia bazy surowcowej aromatów“ wydaje się być w całej pełni uzasadniona. Istotnie, najnowsze tendencje podkreślają wyraźnie, że procesy

uwodorniania poczynają przesuwac swoje technologiczne zainteresowania w strone surowcową, o ile idzie o przerobke węgla. Jedną z konkretnych, a interesujacych ilustracji takiej wlasnie ewolucji jest np. inicjatywa podjeta po dlugotrwalych przygotowaniach i probach poltechnicznych przez firme Carbide and Carbon-Chemicals w USA, ktora w ostatnich latach przystapila do budowy zakladow zaplanowanych na przerob do 3000 t węgla na dobe, w celu uzyskania w oparciu o metode uwodorniania nie paliw typu benzynowego, ale przede wszystkim duzych ilosci chemicznych materialow wyjsciowych z grupy węglowodorow aromatycznych⁶⁰.

Wedlug tej nowej metody silnie rozdrobniony węgciel zarobiony olejem cięzkim na polplynną pascę ogrzewa się w reaktorach do temperatury znacznie wyzszej niz w zwyklym procesie uwodorniania, bo do ok. 550°C, w ciagu bardzo krótkiego okresu czasu (rzędu kilku minut). Obok pewnej ilosci gazow otrzymuje się rowniez frakcje olejową, skladajaca się w 10% z benzyny i w 90% z substancji podobnych do produktow wysokotempera-



Rys. III-18. Wykres uwodornienia różnych surowców (na podstawie składu elementarnego w odniesieniu do 100 atomów C)

turowej smoły węglowej. Te ostatnie zawierają w znacznych ilościach węglowodory szeregu benzenowego, naftalen i fenole, zasady chinolinowe, alkilowane pirydyny oraz w mniejszych ilościach wyższe węglowodory aromatyczne jak antracen, fluoren, fenantren, inden, acenaften, karbazol i in.

Wszystkie te osiągnięcia są zbyt świeżej daty, aby można było podsumować ich technologiczną i gospodarczą ocenę. Niemniej jednak jest

pewne, że realizacja koncepcji Bergiusa stała się jednym z przełomowych momentów nowoczesnej chemii przemysłowej.

Ze wszystkich procesów przetwórczych karbochemii metoda ta zezwala na uzyskanie największych ilości ciekłych paliw silnikowych i stosunkowo najczystszych surowców technicznych. Znalazła też ona szerokie zastosowanie w licznych procesach chemicznych.

Wykres na rys. III-18 obrazuje istotę skutków chemicznych, osiągniętych metodą uwodorniania paliw stałych i ciekłych.

Rozdział IV

WIELKI PRZEMYSŁ NIEORGANICZNY

1. Znaczenie wielkiego przemysłu nieorganicznego

Gdyby przeanalizować te wszystkie cykle przetwórcze, w których ważną rolę jako surowce podstawowe lub pomocnicze odgrywają takie produkty nieorganiczne, jak kwas siarkowy albo soda zwykła lub kaustyczna, to okazałoby się, że od dostawy tych materiałów uzależniony jest prawidłowy ruch kilkudziesięciu tysięcy dużych i małych zakładów przemysłowych na świecie, zatrudniających wiele milionów pracowników fizycznych i umysłowych. Z kwasem siarkowym bądź też z głównymi alkaliami związane są funkcyjnie i bezpośrednio najważniejsze produkty tak podstawowych przemysłów, jak przemysł spożywczy, farmaceutyczny, nawozowy, włókienniczy (łącznie z produkcją włókna sztucznego), celulozowy i papierniczy, metalurgiczny, garbarski, przemysł barwników syntetycznych (a w szczególności barwników azowych, alizarynowych i indygoidowych), przemysł syntetycznych środków piorących, mas plastycznych, materiałów wybuchowych, fabrykacja czołowych półproduktów organicznych (np. związków naftolowych, fenolowych, rezorcynowych, alizarynowych), mydła, szkła, porcelany, emalii oraz takie procesy, jak rafinacja olejów mineralnych i roślinnych, oczyszczanie wód kotłowych i wiele innych.

Jest też sprawą powszechnie znaną, że te kluczowe gałęzie przemysłu nieorganicznego należą do tradycyjnie najstarszych działów chemii stosowanej. Można by więc przypuszczać, że metody technologiczne w tym zakresie są od dawna opracowane i ustalone niewzruszalnie tak, że do aktywów ostatnich dziesięcioleci nie można już zapisać nowych i przełomowych osiągnięć technologicznych. W rzeczywistości jednak i wielki przemysł nieorganiczny — przemysł kwasów, zasad i soli — wykazał w czasach ostatnich tak wielką i tak wszechstronną dynamikę rozwojową, że z konieczności odsyłając zainteresowanych całokształtem tej problematyki do wyczerpujących opracowań specjalnych⁶¹ trzeba ograniczyć się tu do omówienia kilku najbardziej typowych i zasadniczych przykładów.

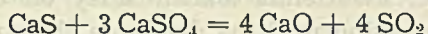
2. Siarka i dwutlenek siarki

Znaczenie siarki jako surowca chemicznego wzrosło w ostatnich dziesięcioleciach bardzo poważnie; jest to wyraz powszechnej tendencji wypierania gorszych surowców przez lepsze. Z upływem lat wulkanizacja kauczuku absorbuje coraz większe ilości siarki; jeszcze na początku drugiego dziesięciolecia bieżącego wieku zużycie siarki do wytwarzania dwutlenku siarki i kwasu siarkowego było znikome, ale już w 1940 r. np. w USA powyżej 65% olbrzymiej produkcji kwasu opierało się na przetworzeniu siarki rodzimej. Od 1933 r. zaczęło bardzo silnie wzrastać zapotrzebowanie na siarczek węgla ze strony przemysłu jedwabiu sztucznego. Podobne tendencje przejawiają się współcześnie w zakresie zastosowania skroplonego, 100-proc. dwutlenku siarki: służy on do bielenia włókien, jak wełna i jedwab, nieodpornych na działanie chloru; wobec stosunkowo wysokiego ciepła parowania i niskiej temperatury wrzenia, SO_2 stosuje się w chłodnictwie; wreszcie dwutlenek siarki jest materiałem pomocniczym przy rafinacji produktów naftowych systemem Edeleanu, służy do sulfonowania węglowodorów, do celów dezynfekcyjnych i in. Pomimo bardzo intensywnego rozwoju produkcji siarki rodzimej w okresie międzywojennym, trudności w pokryciu zapotrzebowania spotęgowały się na świecie po drugiej wojnie do tego stopnia, że np. w W. Brytanii dopiero na początku 1954 r. można było znieść ostre zarządzenia reglamentacyjne dotyczące zużycia siarki.

W tych warunkach staje się zrozumiałe, że trudności te spowodowały cały szereg bardzo interesujących i ważkich konsekwencji technologicznych. Zmierzały one zarówno do rozszerzenia bazy produkcyjnej samej siarki elementarnej oraz dwutlenku siarki, jak i do zastąpienia w niektórych procesach przetwórczych kwasu siarkowego albo resztą kwasową najbardziej dostępnych siarczanów (gips, szpat ciężki, siarczan magnezowy) albo nawet innymi, niesiarkowymi połączeniami. W ten sposób powstały liczne nowe metody — częściowo przepracowane tylko w skali półtechnicznej i ujęte w zgłoszenia patentowe, częściowo w najszerszej mierze wykorzystane przemysłowo — wskazujące na możliwość utylizowania szeregu surowców i materiałów odpadkowych do produkcji siarki elementarnej względnie dwutlenku siarki.

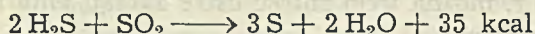
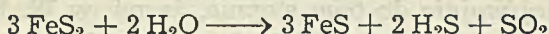
D w u t l e n e k s i a r k i materiał wyjściowy do produkcji kwasu siarkowego, wytwarzanego obecnie w olbrzymiej ilości trzydziestu kilku milionów ton rocznie, uzyskuje się głównie przez prażenie piryków względnie jako produkt uboczny przy prażeniu blendy cynkowej, siarczków miedzi lub ołowiu albo też przez spalanie siarki rodzimej (głównie w Ameryce). Ponadto jednak do tego celu wykorzystane zostały wszelkie inne źródła siarki oraz połączeń siarkowych, którymi może dysponować przemysł: masy pogazowe, gazy zawierające H_2S (spalane w piecach Clausa), odpadkowy kwas siarkowy z przemysłu naftowo-rafineryjnego, z przemysłu materiałów wybuchowych itd.

W okresie pierwszej wojny światowej bayerowska fabryka w Leverkusen (Niemcy) w obliczu trudności uzyskania pirytów podjęła produkcję SO_2 metodą Müllera i Kühnego, polegającą na termicznym rozkładzie anhydrytu. W procesie tym, prowadzonym dwustopniowo, praży się zazwyczaj w odpowiednim stosunku anhydryt z gliną, piaskiem i miałem węglowym w temperaturze powyżej 1200°C . Gazy wydobywające się z pieca obrotowego obok znacznych ilości CO_2 zawierają średnio ok. 8% SO_2 . Ubocznie zaś uzyskuje się w tym procesie klinker, który zmielony z dodatkiem ok. 2% gipsu odpowiada dobrym gatunkom cementu portlandzkiego. Reakcje o charakterze silnie endotermicznym (65 kcal na mol CaSO_4) przebiegają tu wg następującego schematu:



CaO z gliną i piaskiem tworzy klinkier.

Dużo pomysłowości przejawiało się w zakresie uzyskiwania lub odzyskiwania siarki zawartej w różnych rudach lub w odpadkowych produktach przemysłowych. I tu w pierwszym rzędzie zwrócono uwagę na bogate w siarkę piryty. Np. działając na nie parą wodną w wyższych temperaturach można uzyskać siarkę wg następujących reakcji:

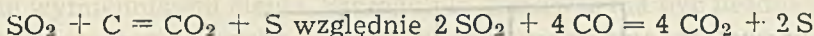


Metoda ta (oraz szereg pokrewnych rozwiązań) nie znalazła dotychczas szerszego zastosowania w przemyśle z powodu zachodzących reakcji ubocznych i komplikacji technicznych. Większe znaczenie praktyczne zyskała tzw. metoda Orkla, rozwinięta np. w Norwegii, a przetwarzająca piryty bogate w miedź. Polega ona w zasadzie na stapianiu pirytów, koksu, kamienia wapiennego i kwarcu w wysokich piecach, przy czym powstają gazy zawierające obok H_2S , SO_2 , CO , CO_2 , COS pary siarki i lotny pył As , Zn , Pb i innych metali. Po elektrostatycznym odpyleniu w temp. 500°C w obecności kontaktu (boksyt) konwertuje się związki siarki na siarkę elementarną. Ciepło gorących gazów wykorzystuje się w kotłach parowych, a następnie po obniżeniu temperatury do ok. 200°C osadza się surową siarkę w odpylaczach elektrycznych. Żelazo z pirytów spływa periodycznie przez otwór spustowy pieca, a niestopiona pozostałość o dużej zawartości Cu (ok. 30%) kierowana jest do hut miedzi.

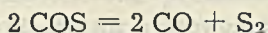
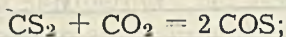
Przejęciowo pewne znaczenie (w Kanadzie) zyskała metoda chlorowa rozkładu pirytów, ale z powodu dużych trudności technicznych została obecnie zaniechana.

O wiele szersze znaczenie przemysłowe zyskały natomiast metody otrzymywania siarki przez redukcję SO_2 albo przez częściowe utlenianie siarkowodoru, albo wreszcie z gazów typu węglowodorowego zawierających pewne ilości H_2S . Przykładem zastosowania zasady redukcji SO_2 do siarki elementarnej jest metoda znana pod nazwą: Lurgi-Chemie.

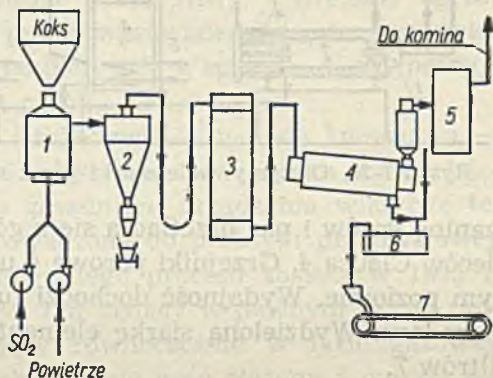
Schemat instalacji pracującej tą metodą przedstawiony jest na rys. III-19. Gazy uzyskane przy prażeniu pirytów lub innych siarczków metalicznych względnie przez redukcję siarczanów metodą Müllera-Kühnogo, zawierające do 8% SO₂ oczyszcza się i rozpuszcza np. w mieszaninie toluidyny i ksylidyny; w odpowiednich kolumnach rektyfikacyjnych wydziela się z takiego roztworu czysty SO₂, który łącznie z powietrzem, przy zachowaniu dużej prędkości przepływu, przeprowadza się przez strefę reakcyjną generatora 1. Wówczas --- z wielu możliwych pierwotnych i wtórnych reakcji -- zachodzi głównie proces wg równań



Skonwertowany gaz o zawartości pewnych ilości COS i CS₂ oczyszcza się w odpylaczu elektrycznym 2 i skierowuje do komory kontaktowej 3, gdzie w obecności boksytu jako katalizatora w temp. ok. 500°C następuje rozkład wyrażony równaniami

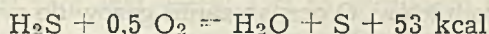


Po ochłodzeniu gazów w wymienniku ciepła w postaci kotła 4 do temperatury ok. 150°C osadza się siarkę w odpylaczach elektrostatycznych 5, a resztę gazów skierowuje się do komina. Siarkę surową przetapia się w zbiorniku 6 i jako produkt końcowy o czystości 99,9% wylewa się w płyty lub laski na taśmowym urządzeniu odbiorczym 7, na którym powoli zastyga (szybkie ochłodzenie powodowałoby powstanie plastycznej odmiany siarki).

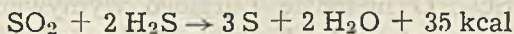


Rys. III-19. Instalacja Lurgi-Chemie do redukcji dwutlenku siarki

Trzymanie siarki przez spalanie H₂S w piecach Clausa było realizowane od dawna wg schematu



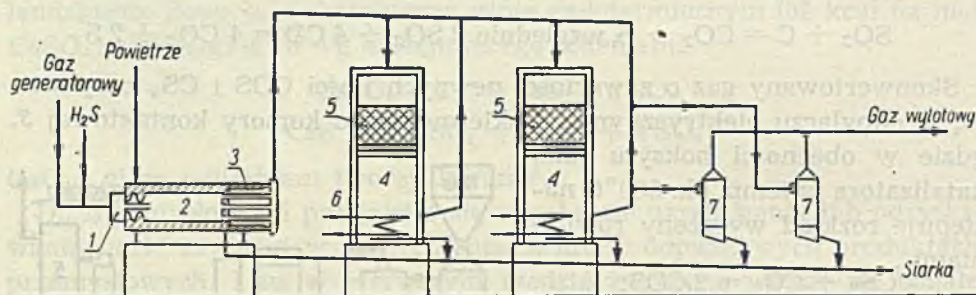
Oczywiście, przy nadmiarze tlenu część siarki utleniała się do SO₂; przy niedomiarze pozostawał nieprzereagowany H₂S. W kombinacji chemicznej Leuna-Werke zmodyfikowano więc tę metodę. Mianowicie w kotłowni spalano jedną trzecią część H₂S z nadmiarem powietrza uzyskując SO₂, którym zredukowano resztę siarkowodoru w myśl cytowanego już równania:



Ale i przy realizacji tego procesu natrafiono na niemałe trudności, w szczególności zaś wystąpiło zjawisko silnej korozji w kotłowni. Zmieniając założenia technologiczne, a zachowując samą zasadę Brausa uzyskał

w 1936 r. całkowicie zadowalające rezultaty. Schemat opracowanej przez niego metody jest przedstawiony na rys. III-20.

Założeniem tej metody była tendencja wykluczenia atmosfery utleniającej w kotle w celu nie dopuszczenia do korodowania części metalowych oraz tendencja lepszego wykorzystania masy kontaktowej (boksytu) w piecach konwersyjnych Clausa. Do komory spalinowej 2 kotła 3 wprowadza się z jednej strony przez palnik 1 mieszaninę gazu generatorowego z siarkowodorem, z drugiej zaś — powietrze w niedomiarze, tj. w ilości zezwalającej na rozłożenie 60—70% H_2S na H_2O i S. Tak przygotowaną mie-



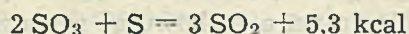
Rys. III-20. Otrzymywanie siarki przez spalanie siarkowodoru metodą Brausa

szaninę gazów i par przetłacza się z góry w dół przez masę kontaktową 5 pieców Clausa 4. Grzejniki parowe 6 utrzymują temperaturę na wymaganym poziomie. Wydajność dochodzi tu do 90—92% przereagowania siarkowodoru. Wydzieloną siarkę elementarną osadza się w baterii elektrofiltrów 7.

Należy podkreślić, że właśnie produkcja siarki z siarkowodoru zawartego w różnych gazach węglowodorkowych i węglowodorkowych, przemysłowych i naturalnych doszła w ostatnich czasach do olbrzymiego rozwoju. Ilość elementarnej siarki uzyskanej z tego źródła ocenia się w 1955 r. na milion ton⁶²; jest to więc cyfra dość poważna. Wydzielanie H_2S z takich gazów, jak gazy syntezowe albo gazy pochodzące z procesów krakowania i rafinacji ciśnieniowej wodorem jest nieodzowne zarówno ze względu na katalizatory jak i w związku z wymaganiami dotyczącymi dalszej przeróbki oraz użycia produktów. O oczyszczaniu gazów do syntez będzie mowa w jednym z dalszych rozdziałów. Obecnie należy jeszcze zaznaczyć, że w niektórych wypadkach gazy ziemne zawierają duże ilości H_2S . Tak np. w Meksyku (Poza-Rica) z tzw. kwaśnych gazów ziemnych otrzymuje się obecnie ok. 120 t siarki na dobę. Również w Belgii eksploatuje się gaz zawierający ok. 20% H_2S .

Z pochodnych siarki szczególnie duże znaczenie przemysłowe ma produkcja 100-proc. SO_2 . O metodzie Lurgiego wymywania i odpędzania czystego SO_2 w kolumnach rektyfikacyjnych była już mowa.

Bardzo czysty gazowy SO_2 uzyskuje się również przez rozpuszczanie siarki w 25-proc. oleum w temp. 110°C. Zachodzi wówczas reakcja



3. Kwas siarkowy i jego pochodne

Ilościowy rozwój produkcji oraz jakościowa ewolucja metod wytwórczych kwasu siarkowego spowodowane zostały głównie przez rozwój innych działów chemii przemysłowej, wymagających coraz większych ilości tego kwasu.

Jeżeli SO_2 — półprodukt do otrzymywania kwasu siarkowego — pochodzi z prażalni piryków (lub innych siarczków metali) konieczne jest zainstalowanie dobrego systemu oczyszczania oraz chłodzenie gazu i operowanie wymiennikami ciepła. Szczególnie gdy kwas ma być produkowany metodą kontaktową, trzeba usunąć z gazu wszystkie zanieczyszczenia paraliżujące aktywność katalizatora, a więc trójtlenek arsenu, lotne związki selenu, antymonu, krzemu, ołowiu itp. Gorący gaz należy następnie ochłodzić, przemyć kwasem, przepuścić przez filtry i wreszcie ogrzać ponownie w wymiennikach ciepła przed wprowadzeniem do konwertorów kontaktowych. Przy oparciu produkcji SO_2 o spalenie siarki pracuje się bez skrubców i bez ochładzania gazów.

Starsza metoda produkcji kwasu siarkowego — metoda komorowa — została ostatecznie zmodyfikowana i udoskonalona w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Wszystkie zasadnicze urządzenia właściwe tej metodzie zostały w tym czasie wprowadzone do praktyki przemysłowej. Teoria Lungego wyjaśniająca chemizm tego procesu została w 1935 r. przepracowana przez E. Berla. Proces ten będący w pewnym sensie procesem katalitycznym, a przebiegający równocześnie w fazie gazowej, ciekłej i na granicy tych faz, jest chemicznie dość złożony i wyraża się całym szeregiem reakcji pośrednich i pomocniczych. W uproszczeniu można go wyrazić następującym równaniem sumarycznym:

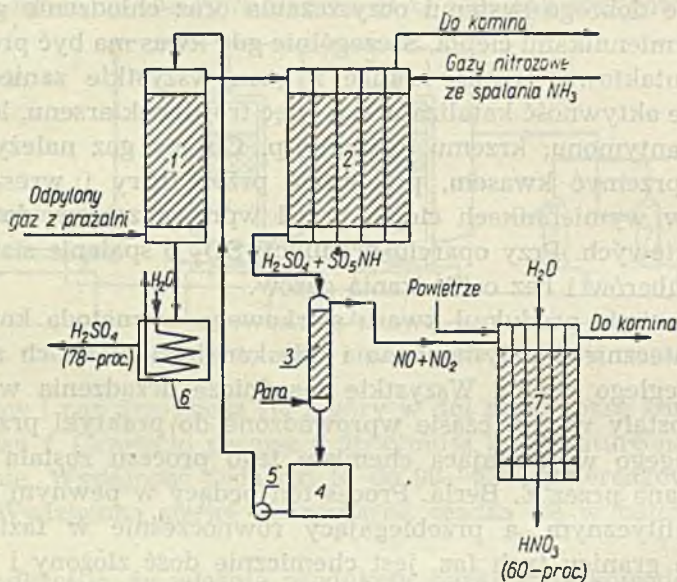


Trzeba jednak podkreślić, że pomimo pojawienia się na przełomie XIX i XX wieku nowej i pod wieloma względami sprawniejszej metody kontaktowej, metoda komorowa — nawet po upływie 50 lat — nie została wyparta z praktyki przemysłowej; odwrotnie, dość znaczne ilości kwasu wytwarza się nadal tym systemem. Jest to wynikiem prac zmierzających z niemałym powodzeniem do usprawnienia starej metody⁶³. Przede wszystkim więc przez zastąpienie wielkich komór ołowianych o przekroju prostokątnym, chłodzonych powietrzem, mniejszymi komorami stożkowymi lub cylindrycznymi, chłodzonymi z zewnątrz wodą albo rozpylanym wewnątrz zimnym kwasem, a ostatnio komorami posiadającymi wypełnienie kwasoodporne, zraszane dużymi ilościami kwasu o znacznej zawartości nitrozy, przyspieszono bieg najpowolniejszych reakcji wyznaczających szybkość przebiegu całego procesu.

Korygując stopniowo i inne warunki ruchowe zdołano podnieść wydajność obliczoną na 1 m³ przestrzeni reakcyjnej z 3—5 kg kwasu o stężeniu 60° Bé do ok. 30 kg w przeliczeniu na takie samo stężenie kwasu. Następnie od 1926 r. zamiast uciążliwego rozkładu saletry chilijskiej

skiej, jako zabiegu dostarczającego niezbędnych w tym procesie tlenków NO i N_2O_4 , wprowadzono prostsze katalityczne utlenianie amoniaku na siatkach platynowych. Ponadto zgłoszono szereg nowych koncepcji technologicznych do patentów, jak np. zastosowanie metody ciśnieniowej i wiele innych.

Jedną ze szczególnych odmian systemu komorowego jest metoda Kachkarowa, względnie (wzgl. Kachkarowa-Mattignon), nastawiona w zasadzie na produkcję w jednolitym systemie wytwórczym kwasów siarkowego



Rys. III-21. Instalacja do produkcji kwasów siarkowego i azotowego metodą Kachkarowa-Mattignon

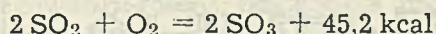
i azotowego w stosunku ilościowym 2 : 1. Różni się ona od normalnej instalacji komorowej tym, że nie posiada wież Gay-Lussaca, a utlenianie SO_2 do SO_3 przeprowadza się przy współdziałaniu znacznych ilości nitrozy o dużym stężeniu.

Instalacja do produkcji kwasów siarkowego i azotowego metodą Kachkarowa-Mattignon przedstawiona jest na rys. III-21. Odpylone i oczyszczone gazy z prażalni pirytów, o temperaturze ok. 300°C , wchodzą przez wieżę Glovera 1 do wielobocznnej komory 2 podzielonej na pięć odrębnych segmentów, wypełnionych pierścieniami Raschiga ułożonymi na rusztach. Gazy ochłodzone w wieży Glovera do temp. 90°C przechodząc przez kolejne segmenty komory reagują z gazami nitrozowymi, pochodzącymi ze spalania NH_3 na kontakcie platynowym. W każdym z tych pięciu segmentów z góry na dół ścieka kwas siarkowy podawany obiegowo przez pompy kwasoodporne i oziębiany w chłodnicach rurowych. Tworzący się kwas nitrozylosiarkowy rozpuszcza się w kwasie ściekającym; stosując zasadę przeciwprądu z pierwszego segmentu odbiera się do dalszych operacji mieszaninę kwasu siarkowego i nitrozylosiarkowego, a z ostatniego — odprowadza się do kominy gazy resztkowe praktycznie wolne od SO_2 i nitrozy.

Mieszaninę kwasów dzieli się na dwie części: jedna część krąży w systemie komorowym, druga zaś spływa do wieży denitracyjnej 3, zbudowanej z żelazokrzemu i wypełnionej pierścieniami Raschiga. W wieży tej pod działaniem pary o temperaturze ok. 160°C następuje rozkład na H₂SO₄ oraz tlenki azotu NO i NO₂ (N₂O₃ i N₂O₄). W celu ostatecznej denitracji kwas siarkowy ze zbiornika 4 podawany jest do wieży Glovera 1, za pomocą pompy 5, gdzie pod wpływem gorących gazów denitruje się i jako produkt końcowy o stężeniu 78—82% H₂SO₄ spływa do chłodzonego wodą zbiornika 6. Równocześnie mieszanina NO + NO₂ przechodzi z wieży denitracyjnej do komory kwasu azotowego 7, podzielonej na 6 segmentów, z których każdy wyposażony jest we własne pompy chromoniklowe i własne, zraszane chłodnice rurowe. Do tych komór w przeciwnym kierunku wprowadza się powietrze i wodę; w reakcji uzyskuje się kwas azotowy o stężeniu ok. 60%.

Urządzenie to znalazło korzystne zastosowanie szczególnie w fabrykach nawozów sztucznych, produkujących równocześnie siarczany i azotany.

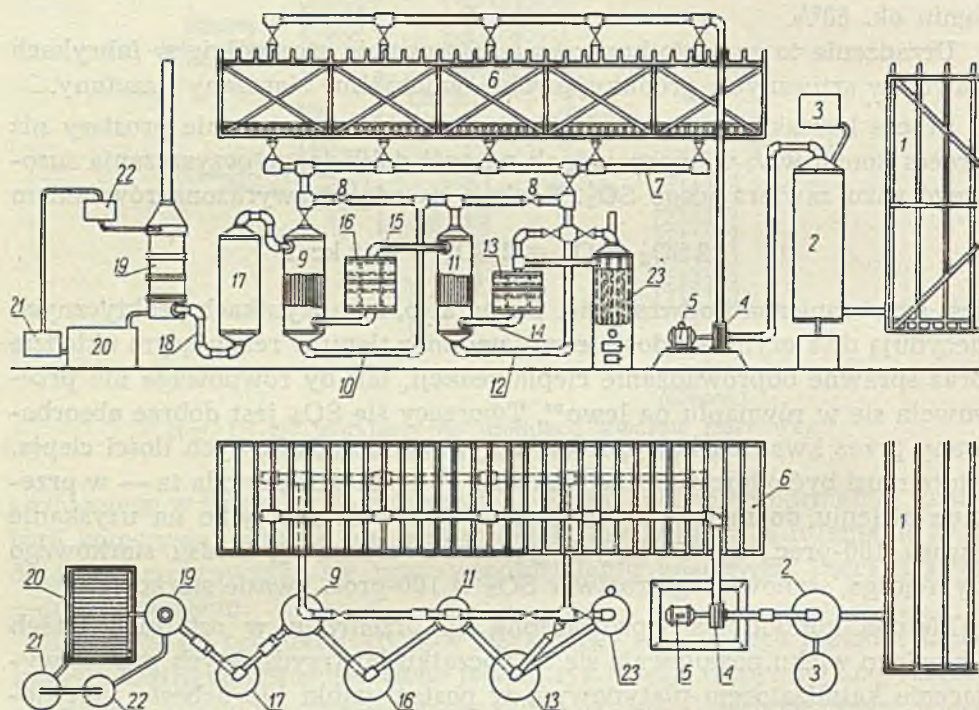
Proces kontaktowy jest technicznie i chemicznie znacznie prostszy niż proces komorowy; wymaga jednak na ogół dokładnego oczyszczania surowego gazu zawierającego SO₂. Reakcja zasadnicza wyrażona równaniem



jest egzotermiczna i odwracalna. Oznacza to, że o wynikach praktycznych decydują dwa czynniki: dostateczny nadmiar tlenu w reagującym układzie oraz sprawne odprowadzanie ciepła reakcji, tak by równowaga nie przesunęła się w równaniu na lewo⁶⁴. Tworzący się SO₃ jest dobrze absorbowany przez kwas siarkowy, z wywiązywaniem dodatkowych ilości ciepła, które musi być odprowadzane z układu. W rezultacie metoda ta — w przeciwstawieniu do metody komorowej — pozwala nie tylko na uzyskanie kwasu 100-proc., ale i różnych gatunków oleum, tj. kwasu siarkowego dymiącego, stanowiącego roztwór SO₃ w 100-proc. kwasie siarkowym.

Metoda kontaktowa wprowadzona do przemysłu w ostatnich latach ubiegłego wieku posługiwała się do początku lat trzydziestych prawie wyłącznie katalizatorem platynowym w postaci gąbki lub azbestu platynowanego. W tym czasie podjęto próby posłużenia się innymi katalizatorami. Wyniki uzyskane przy pracy z kontaktami mieszanymi, w których obok V₂O₅ zawarte były różne aktywatory (najczęściej związki Na lub K, ale również i związki talu, baru, wapnia, srebra, miedzi, cyny i in.) były tak korzystne, że w krótkim okresie czasu kontakty te weszły do powszechnego użycia. Katalizatory wanadowe wymagają stosowania nieco wyższej temperatury ruchowej niż katalizatory platynowe (o ok. 30°C), ale zaletą ich jest to, że są odporniejsze na zatrucie związkami arsenu, że zachowują długo pełną aktywność i że dają się regenerować znacznie łatwiej niż katalizatory platynowe. Katalizatorom tym nadaje się postać porowatych granuliek wielkości grochu.

Z upływem czasu do dwu pierwszych i równoczesnych rozwiązań: niemieckiego (metoda BASF) i rosyjskiego (metoda tentelewska) przybył cały szereg innych metod kontaktowych, jak metoda Chemico, Grillo-Schroeder, Montecatini albo odmiana mannheimowska, czy wreszcie tzw. mokra kataliza Lurgiego, wymieniając tylko najważniejsze. Metody te różnią się przetwarzanym surowcem (jak: piryty, siarka elementarna, gazy siarkowodorowe i in.), systemem oczyszczania gazu, jakością i sposobem osadzenia katalizatora, wysokością temperatur ruchowych albo też konstrukcją aparatury. Na przykład w Związku Radzieckim stosuje się obecnie zupełnie inne katalizatory mieszane, zbudowane na podstawie $Cr + Sn$ z dodatkiem Fe, K, Ba i in., a wg sprawozdań pracujące nie gorzej niż katalizatory typu wanadowego⁶⁵. Przebieg procesu kontaktowego można szczegółowo prześledzić na dwu odmiennych typach instalacji: BASF i Chemico.



Rys. III-22. Schemat produkcji stężonego kwasu siarkowego metodą kontaktową BASF

Schemat produkcji stężonego kwasu siarkowego metodą kontaktową BASF przedstawiony jest na rys. III-22. Gorące gazy z prażalni piritów, zawierające pył i inne zanieczyszczenia wprowadza się z dodatkiem pary wodnej do komór chłodzenia wstępnego 1, gdzie kondensująca się para powoduje koagulację mikrocząsteczek pyłu i przyspiesza ich osadzania się. O ile jednak zastosuje się chłodzenie suche, działające równocześnie jako rurowy wymiennik ciepła, wówczas trzeba dołączyć odpylacze Cottrella, a temperaturę utrzymać na poziomie ok. $275^{\circ}C$ tak, aby uniknąć korozji wskutek zawartości w gazie małych ilości SO_3 i H_2O . W przypadku chł-

dzenia mokrego nieodzowne jest następne osuszenie gazu, aby w konwertorach nie tworzył się w znaczniejszych ilościach kwas siarkowy, niszczący szybko katalizatory wanadowe; małe ilości wilgoci — rzędu $0,05 \text{ g/Nm}^3$ — muszą w gazie pozostać, gdyż w atmosferze idealnie suchej SO_2 nie utlenia się do SO_3 .

Gaz wędruje następnie przez skrubery 2 zraszane dopływającym ze zbiornika 3 cyrkulującym kwasem siarkowym o stężeniu — w zależności od ilości i jakości zanieczyszczeń — od 80 do 95%. Wreszcie dmuchawa 4 o napędzie elektrycznym 5 tłoczy gaz przez filtry koksowe 6. Z przewodu zbiorczego 7 — w zależności od potrzeb i dyspozycji ruchowych — poprzez szereg zaworów 8 można kierować gaz równocześnie do różnych części aparatury.

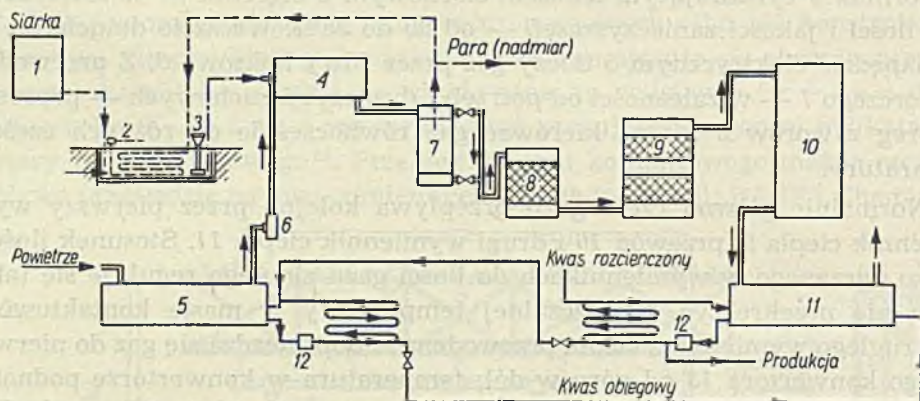
Normalnie główna część gazu przepływa kolejno przez pierwszy wymiennik ciepła 9, przewód 10 i drugi wymiennik ciepła 11. Stosunek ilości gazu ogrzanego w wymiennikach do ilości gazu zimnego reguluje się tak, aby nie przekroczyć dopuszczalnej temperatury w masie kontaktowej. Z drugiego wymiennika ciepła przewodem 12 doprowadza się gaz do pierwszego konwertora 13 od góry w dół; temperatura w konwertorze podnosi się znacznie (do ok. 500°C), przy czym proces utleniania SO_2 zachodzi w 80—85%. Przereagowaną, gorącą mieszaninę prowadzi się następnie przewodem 14 przez wymiennik ciepła 11 i przewodem 15 do drugiego większego konwertora 16; ponieważ gaz jest teraz chłodniejszy i bliski stanu równowagi, przeto konwertor ten zawiera więcej katalizatora. Z drugiego konwertora przy nieznacznym wzroście temperatury kieruje się gazy do pierwszego wymiennika ciepła 9, a następnie do intensywnej chłodnicy powietrznej 17, gdzie temperatura spada do poziomu właściwego dla absorpcji SO_3 (ok. 150°C).

Wreszcie produkt katalizy przewodem 18 dostaje się do wieży absorpcyjnej 19, gdzie w przeciwprądzie styka się z kwasem o stężeniu 98—99%, w temp. $50\text{--}80^\circ\text{C}$, zraszającym kwasoodporne wypełnienie wieży. Ogrzany ponownie ciepłem procesu rozpuszczania kwas sływa do chłodzonego zbiornika 20. Część kwasu stanowi gotowy produkt; druga część o stężeniu 98—99% służy do wymywania SO_3 . Tę część pompy odśrodkowe przetłaczają ze zbiornika 21 do zasobnika dozującego 22. Przystępując do uruchomienia instalacji włącza się piec ogrzewany węglem 23, który — po doprowadzeniu temperatury konwertorów do wymaganego poziomu — wyłącza się.

Na rys. III-23 przedstawiony jest schemat produkcji stężonego kwasu siarkowego metodą kontaktową Chemico. Materiałem wyjściowym do produkcji SO_2 wg tej metody jest z reguły siarka elementarna; gazy są czyste, toteż przetwórnica nie posiada skrubarów i może operować gazami gorącymi.

Ze zbiornika 1 rozdrobniona siarka spada do panwi 2, w której ulega stapianiu pod działaniem gorącej pary przepływającej przez węzownicę.

Stopioną siarkę pompy 3 podają do pieca 4. Potrzebne do spalania powietrze osusza się 93-proc. kwasem siarkowym w zbiorniku 5, po czym dmuchawa 6 wciąga je do pieca. Zabieg osuszania jest konieczny, aby uniknąć tworzenia się kwasu już w konwertorze. Spaliny zawierające SO₂ o temperaturze ok. 760°C ochładza się do temperatury ok. 260°C w kotle 7, w którym wytwarza się parę wystarczającą nie tylko do stapienia

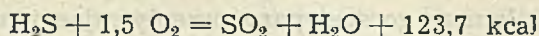


Rys. III-23. Schemat produkcji stężonego kwasu siarkowego metodą kontaktową Chemico

siarki, ale i do innych celów. Następnie poprzez wieże filtracyjne 8 wypełnione tłuczniem kwarcytowym (o granulacji 75—100 mm) doprowadza się gaz do konwertora (Jaegerowskiego) 9, który posiada dwie warstwy katalizatora oraz wymiennik ciepła do chłodzenia masy kontaktowej, dzięki czemu temperatura w strefie reakcyjnej nie przekracza oznaczonego poziomu (430°C).

Już w pierwszej warstwie katalizatora stopień konwersji gazu dochodzi do 96%. Warstwa druga, luźniejsza pozwala na powolniejszy przepływ gazów i doprowadza stopień konwersji do 98% wydajności teoretycznej. W wieży chłodniczej 10 oziębia się szybko gazy do temperatury ok. 150°C, po czym produkty utlenienia wprowadza się do systemu absorpcyjnego 11, gdzie obiegowy kwas siarkowy pochłania SO₃. Zależnie od wymagań produkuje się bądź kwas 98-proc., bądź też oleum. Pompy 12 odprowadzają część kwasu jako produkt gotowy; część zaś skierowują do osuszania powietrza, a następnie — z powrotem do systemu absorpcyjnego. To samo urządzenie uzupełnione instalacją do oczyszczania gazów może przetwarzać SO₂ z prażalni pirytów.

Interesującą odmianą technologiczną instalacji do produkcji kwasu siarkowego jest tzw. „mokra kataliza“ Lurgiego stosowana do przerobu gazów przemysłowych zawierających H₂S. Podstawową reakcją tej metody jest całkowite spalanie H₂S wg równania



Normalnie — jak podkreślono poprzednio — wodę reakcyjną wydziela się z gazów skrupulatnie za pomocą stężonego H_2SO_4 przed wprowadzeniem ich do konwertorów katalitycznych. W systemie Lurgi, przy zastosowaniu kontaktu wanadowego, wody reakcyjnej nie usuwa się, natomiast temperaturę reaktorów utrzymuje się na takim poziomie (powyżej $350^\circ C$), aby nie dopuścić do tworzenia się załazków mgły kwasowej. Według opublikowanych informacji wydajność konwersji dochodzi w tym procesie do 98%.

W instalacjach próbnych opracowano jeszcze jedną nową metodę produkcji oleum w postaci skroplonego SO_3 . Mianowicie przy zastosowaniu ciśnienia rzędu 10 at oraz katalizatora wanadowo-barowego podczas katalitycznego utleniania tworzy się mieszanina obu tlenków siarki. SO_3 natychmiast się skrapla, a SO_2 zawraca do cyklu przetwórczego. Na tej podstawie zamierzona jest jakoby budowa nowej fabryki kwasu we Francji o zdolności produkcyjnej 200 t/dobę.

Lokalnie do pewnego znaczenia dochodzi również produkcja kwasu siarkowego z anhydrytu. Fabryki tego typu istnieją lub są w budowie np. w Związku Radzieckim, w Anglii, w Indiach, w Niemczech i w Polsce. Mają one tylko znaczenie buforowe w przypadku trudności w dysponowaniu pirydami lub siarką.

Reasumując wyniki współzawodnictwa obu zasadniczych metod produkcji kwasu: komorowej i kontaktowej, a zarazem mając na uwadze zróżnicowane wymagania techniczne dotyczące jakości kwasu, w szczególności zaś wymagania dotyczące jego stężenia oraz dopuszczalnej zawartości różnych zanieczyszczeń, można stwierdzić, że:

1) stopniowo wychodzą z użycia przemysłowego zarówno komory oliwiane chłodzone powietrzem jak i kontakty platynowe;

2) do produkcji oleum o wszelkich stężeniach nadaje się przede wszystkim metoda kontaktowa;

3) kwas o dużym stężeniu, np. kwas 98-proc. korzystniej wytwarza się przez rozcieńczanie znacznie czystszyego dymiącego kwasu kontaktowego, niż przez stężanie bardziej zanieczyszczonego kwasu komorowego;

4) nowoczesne urządzenia komorowe zachowują nadal całą swoją wartość technologiczną i ekonomiczną do produkcji kwasu rozcieńczonego poniżej $60^\circ B\acute{e}$ (czyli o zawartości 78% H_2SO_4), gdy zmienne są wymagania dotyczące stężenia albo ilości wytwarzanego kwasu. W literaturze współczesnej przytacza się np., że średni koszt własny jednostki 78-proc. kwasu można ustalić wskaźnikowo następująco: jeżeli koszt własny kwasu wytwarzanego dawną metodą komorową oznaczy się przez 100, to dla systemu wieżowego o intensywnym chłodzeniu spada on do 80 i odwrotnie — dla metody kontaktowej wzrasta do 110—120.

Liczba związków pochodnych i pokrewnych, należących do grupy kwasu siarkowego, jest bardzo znaczna. Ogólnie można stwierdzić, że niektóre z nich zdobywając nowe możliwości zastosowania, często w oparciu o nowe

metody wytwórcze i przetwórcze, stały się ważnymi materiałami wyjściowymi lub produktami pomocniczymi w nowoczesnej chemii przemysłowej.

Na przykład kwas chlorosulfonowy $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ znalazł szerokie zastosowanie w syntezach organicznych do wprowadzania grup sulfonowych lub sulfochlorowych; zastąpienie w tych procesach dymiącego kwasu siarkowego kwasem chlorosulfonowym okazało się korzystne, gdyż $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ jest środkiem działającym łagodnie, nie utleniającym, a posiadającym niską temperaturę topnienia. Mieszaniny 40—60% SO_3 i 60—40% $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ stosowano w czasie obu wojen w ilości wielu dziesiątek tysięcy ton do wytwarzania sztucznej mgły.

Do grupy ważnych i szeroko stosowanych produktów nieorganicznych związanych z kwasem siarkowym należą: bezwodny siarczan sodowy Na_2SO_4 stosowany w dużych ilościach przy wyrobie szkła, do fabrykacji siarczku sodowego, ultramaryny i in.; kwaśny siarczyn sodowy NaHSO_3 posiadający duże znaczenie jako silny środek redukcyjny, np. do bielenia wyrobów włókienniczych, ekstraktów garbarskich itd.; kwaśny siarczyn wapniowy $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, który jest jednym z podstawowych materiałów stosowanych przy wyrobie celulozy metodą siarczynową; tiosiarczan sodowy $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ czyli tzw. antychlor, posiadający dużą zdolność wiązania chloru, a stosowany w przemyśle włókienniczym, w garbarniach, w papierniach oraz jako utrwalacz w technice fotograficznej (filmowej).

Technologicznie jest interesujące, że te i pokrewne materiały były przez długi czas przeważnie produktami ubocznymi lub nawet odpadkowymi innych, podstawowych działów przemysłu chemicznego: np. siarczan sodowy był otrzymywany podczas fabrykacji kwasu azotowego przez rozkład saletry chilijskiej kwasem siarkowym oraz podczas fabrykacji kwasu solnego w oparciu o wymianę między kwaśnym siarczanem sodowym i solą kuchenną; kwaśny siarczan był materiałem odpadkowym otrzymywanym podczas wiązania SO_2 z gazów resztkowych przy produkcji H_2SO_4 metodą kontaktową; tiosiarczan był produktem ubocznym przy fabrykacji barwników siarkowych itd. Prawie wszystkie z wymienionych metod albo straciły dawne znaczenie, albo zostały zastąpione stopniowo przez sprawniejsze metody, nie związane już z koniecznością wytwarzania wymienionych produktów ubocznych.

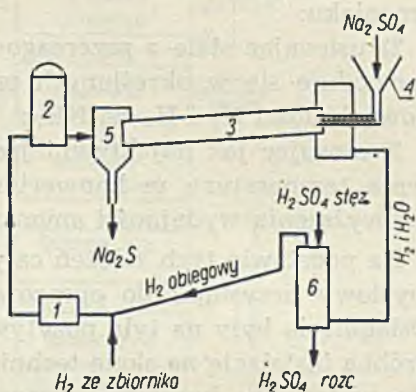
Obok tych związków duże znaczenie przemysłowe posiada siarczek sodowy $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, stosowany przede wszystkim w garbiarstwie, a także przy wyrobie barwników siarkowych, do redukowania grup nitrowych w związkach organicznych, a ostatnio do przygotowywania katalizatorów do uwodorniania. Dawniejsza metoda produkcji siarczku sodowego, polegająca na redukcji siarczanu węglem utraciła swoje znaczenie. Jako czynnik redukcyjny stosuje się obecnie wodór, a przebieg tego procesu ilustruje rysunek III-24.

Gruboziarnisty siarczan sodowy z domieszką katalizatora (Fe_2O_3) za pomocą urządzenia ślimakowego kieruje się z zasobnika 4 do pieca obrotowego

wego 3. Równocześnie dmuchawa 1 przetłacza mieszaninę wodoru obiegowego (90%) i świeżego (10%) przez grzejniki 2 zbudowane bądź to w formie cowperów, bądź też komór ogrzewanych elektrycznie. Gaz ogrzany do temperatury ok. 900°C łączy się do pieca obrotowego 3. Nadmiar wodoru łącznie z wodą reakcyjną dostaje się do wieży odwadniającej 6, gdzie stężony kwas siarkowy osusza wódór zawracany następnie do obiegu. Gotowy Na₂S spada do odbieralnika 5.

Opisana metoda posiada również pewne niedogodności. Zużywa ona stosunkowo dużo wodoru i energii elektrycznej (ok. 1 260 Nm³ wodoru i ok. 460 kWh na 100 kg Na₂S), dając produkt nie nadający się — wskutek zanieczyszczenia żelazem — do niektórych celów. Toteż ostatnio produkcję siarczku sodowego oparto na redukcji roztworów wielosiarczków sodu (od Na₂S₂ · 5 H₂O do Na₂S₅ · 8 H₂O) za pomocą amalgamatu sodu (z procesu elektrolizy soli).

W końcu można zaznaczyć, że i pochodne siarki zdobywają coraz szersze znaczenie w nowoczesnej chemii przemysłowej. Przykładem może być dwuchlorek dwusiarki S₂Cl₂, tworzący się przy przepuszczaniu suchego chloru przez stopioną siarkę. Służy on do zimnej wulkanizacji kauczuku, do chlorowania półproduktów organicznych oraz jako materiał wyjściowy do produkcji gazów bojowych (iperyt).

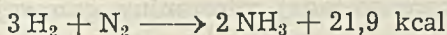


Rys. III-24. Przebieg redukcji Na₂SO₄ do Na₂S za pomocą wodoru

4. Amoniak

Jedną z najdonioślejszych i najbardziej płodnych zdobyczy nowoczesnej chemii przemysłowej jest stworzenie i wszechstronne opanowanie techniczne różnych metod wiązania azotu z powietrza. Pomyślne opracowanie podstaw tej skomplikowanej i trudnej problematyki technologicznej w pierwszych dziesięcioleciach bieżącego wieku spowodowało błyskawiczny wzrost zużycia związków azotowych przez rolnictwo i przemysł. Równocześnie miało ono — jak podkreślono już poprzednio — olbrzymi wpływ na rozwój wielu innych działów przemysłu chemicznego.

Synteza amoniaku usunęła stopniowo w cień wszystkie inne metody wiązania azotu i jest obecnie głównym źródłem światowym produktów azotowych. Podstawą tej syntezy jest reakcja, którą można wyrazić sumarycznym równaniem



Reakcja ta jest egzotermiczna i odwracalna, a zachodzi tylko w obecności

właściwych katalizatorów, przynajmniej w warunkach, którymi dysponuje współczesna technika. Ponieważ w temperaturach wyższych równowaga tej reakcji przesuwana się zdecydowanie na lewo, a w niższych temperaturach znane katalizatory były nieczynne, przeto jeszcze ok. 1900 r. wybitni teoretycy (Nernst) uważali myśl bezpośredniego wiązania azotu i wodoru do NH_3 za praktycznie nierealną. Trzy tezy F. Habera umożliwiły realizację tej koncepcji:

1) na podstawie prawa Le Chateliera trzeba przyjąć, że wysokie ciśnienia przesuwają będą równowagę reakcji na prawo, ponieważ w tym przypadku z czterech objętości mieszaniny gazowej tworzą się dwie objętości amoniaku;

2) usuwając stale z przereagowanej mieszanki już utworzony amoniak spowoduje się w określonych warunkach równowagi łączenie się wciąż nowych ilości N_2 i H_2 na NH_3 ;

3) stosując jak najaktywniejsze katalizatory uzyska się możliwość obniżenia temperatury w konwertorach kontaktowych przy równoczesnym podwyższeniu wydajności amoniaku.

Na podstawie tych założeń cały zespół pracowników naukowych i przemysłowy przystąpił do opracowywania fragmentów syntezy amoniaku. Osiągnięcia były na tyle pozytywne, że w 1912 r. można było uruchomić próbną instalację na skalę techniczną. Pierwsza wojna światowa, stwarzając wyjątkowo korzystne warunki dla realizacji zasady wiązania azotu z powietrza, stała się okresem przełomowym dla syntezy amoniaku z pierwiastków. Dzięki temu powstał niebawem jeden z najpotężniejszych działów przemysłu chemicznego na świecie.

Strona teoretyczna tego procesu i jego stanów równowagi, uzależnionych od temperatury i ciśnienia, z upływem czasu została opracowana jak najdokładniej⁶⁶. Technologia procesu zaś może być sprowadzona do kilku zasadniczych operacji, na ogół wspólnych wszystkim kolejno patentowanym i stopniowo realizowanym w przemyśle metodom. Schemat tych czynności technologicznych jest następujący:

1. Przygotowanie czystej mieszaniny gazowej o stosunku N_2 do H_2 równym 1 : 3; jest to zadanie najtrudniejsze i najważniejsze, od wykonania którego zależą w najwyższym stopniu końcowe wyniki syntezy.

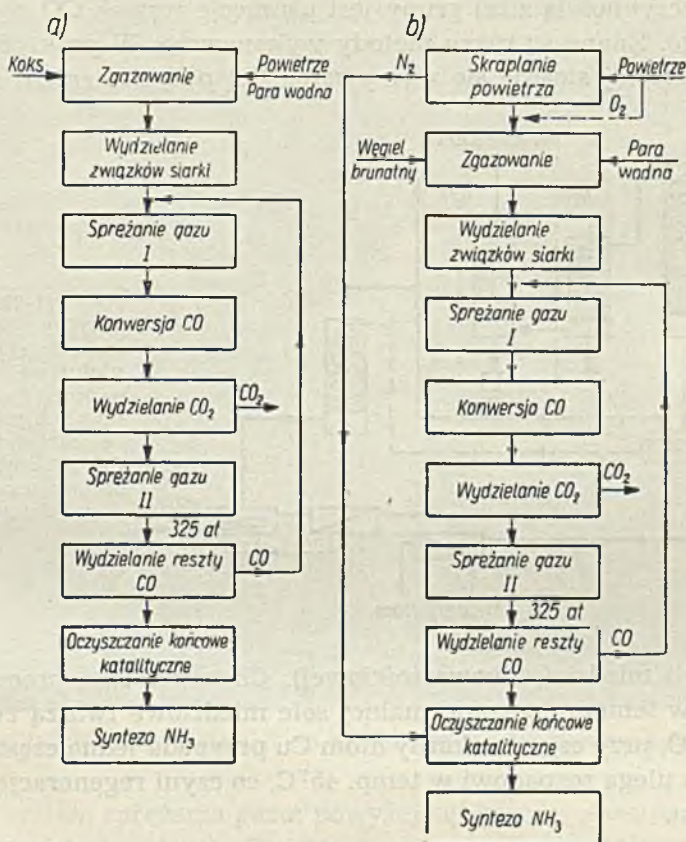
2. Sprężenie mieszanki do ciśnienia roboczego, wynoszącego od 100 do 1000 at, a charakterystycznego dla poszczególnych metod.

3. Przeprowadzenie sprężonej mieszaniny gazowej przez konwertory (piece) kontaktowe, w których w odpowiednio wysokiej temperaturze (dla ciśnień średnich 480—520°C) wodór reaguje z azotem tworząc NH_3 w ilościach wyznaczonych dla danych warunków ruchowych przez stan równowagi i kinetykę procesu.

4. Usunięcie z przereagowanej mieszaniny gazowej produktu reakcji, tj. amoniaku.

5. Zawrócenie nieprzereagowanej części mieszaniny gazów do obiegu.

O różnych źródłach i metodach otrzymywania wodoru i azotu, stanowiących materiał wyjściowy do syntezy amoniaku była mowa już uprzednio (cz. III, rozdz. I i III). Na rys. III-25 zestawiono czynności związane z przygotowaniem czystej mieszaniny gazowej do syntezy NH_3 w alternatywach: a) zgazowania koksu za pomocą pary wodnej i powietrza, b) zgazowania węgla brunatnych (brykietów) za pomocą pary wodnej i tlenu. W tym drugim przypadku azot musi być oczywiście doprowadzony dodatkowo z zewnątrz, np. przez skroplenie i rozfrakcjonowanie powietrza.

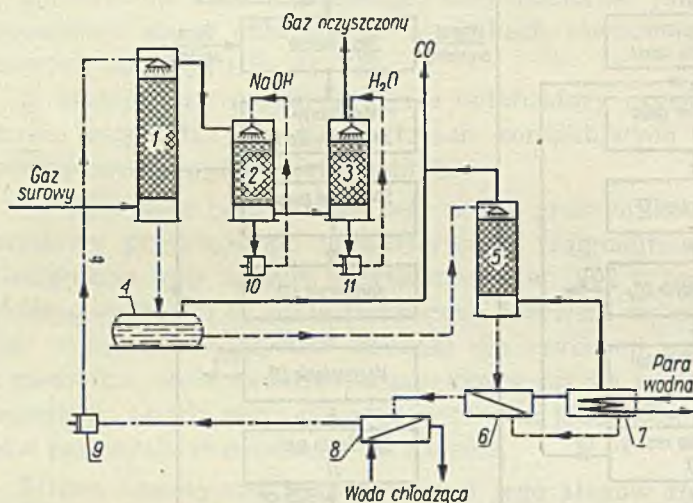


Rys. III-25. Wykres ważniejszych metod przygotowania mieszaniny gazowej do syntezy amoniaku

Przytoczone schematy nie są jednak regułą absolutną. W praktyce przemysłowej, w zależności od warunków i zastosowanej metody, mogą mieć miejsce różne kombinacje pod względem doboru materiałów do produkcji surowej mieszaniny gazowej. W każdym zaś razie, gdy podstawą produkcji jest gaz wodny i powietrzno-generatorowy, trzeba liczyć się z koniecznością dokładnego oczyszczenia gazu od zanieczyszczeń takich, jak CO , O_2 , H_2S , COS , CO_2 , oraz zredukowania zawartości składników niepożądanych, jak np. CH_4 . Przykładowy schemat operacyjny jest w tych wypadkach następujący: po oczyszczeniu gazu zwykłymi metodami od związków siarki

(H_2S) ogrzewa się go w wymiennikach ciepła i konwertuje CO w specjalnej aparaturze, w obecności katalizatorów i nadmiaru pary wodnej. Gorące produkty reakcji przeprowadza się przez wymiennik ciepła i kondensatory pary, po czym spręża się gaz np. do 20 at i pod tym ciśnieniem wymywa CO_2 w skruberach wodnych. W ten sposób usuwa się główną ilość zanieczyszczeń z wyjątkiem nieskonwertowanej ilości CO oraz innych, drobniejszych zanieczyszczeń. W celu ich usunięcia trzeba uciec się do metod bardziej precyzyjnych.

Pierwszą czynnością z tej grupy jest usunięcie resztek CO z gazu skonwertowanego. Znane są różne metody wykonawcze. W praktyce przemysłowej najczęściej stosuje się wymywanie CO pod ciśnieniem za pomocą



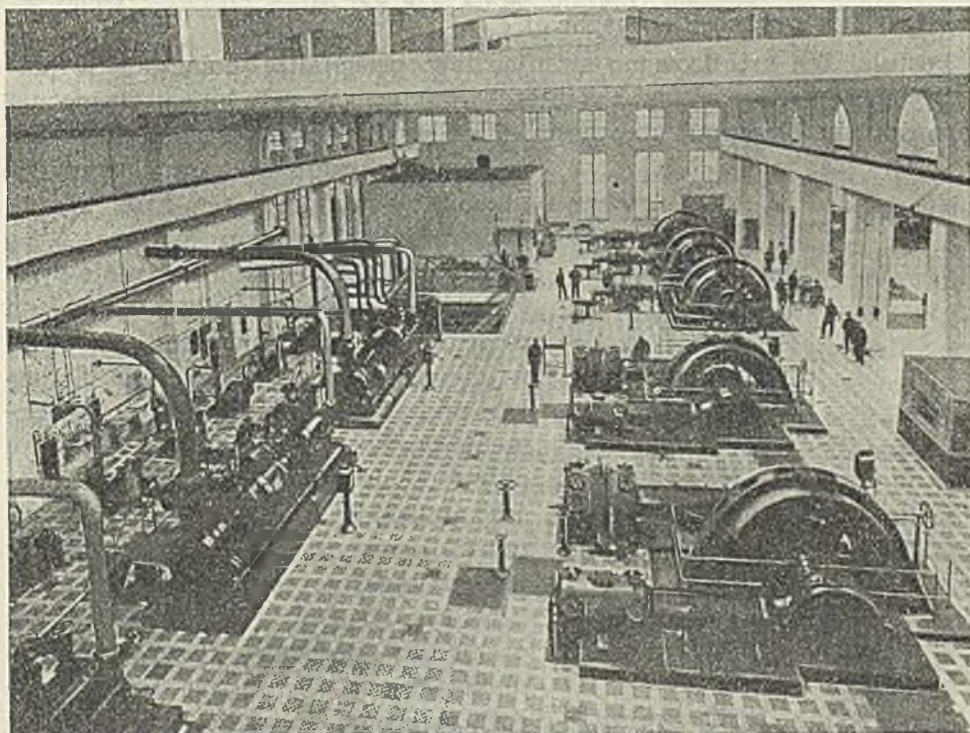
Rys. III-26. Bieg operacyjny oczyszczania gazu do syntezy amoniaku od reszty CO: — obieg gazów, --- obieg soli miedziowych z zaabsorbowanym CO, - - - obieg zregenerowanego ługu miedziowego

roztworu soli miedzi (jednowartościowej). Chemizm tego procesu polega na tym, że w temperaturze normalnej sole miedziowe tworzą związki addycyjne z CO, przy czym na każdy atom Cu przypada jedna cząsteczka CO. Związek ten ulega rozpadowi w temp. $45^{\circ}C$, co czyni regenerację roztworu bardzo łatwą.

Na rys. III-26 przedstawiono schemat operacyjny oczyszczania mieszaniny gazowej do syntezy NH_3 od reszty CO. Gaz sprężony do ciśnienia roboczego syntezy (300—325 at) wprowadza się od dołu do wysokiej (15 m) kolumny 1 wypełnionej pierścieniami Raschiga, a zraszanej roztworem soli miedziowej (jak mrówczan lub amoniakalny roztwór węglanu miedziowego). Gaz, w którym zawartość CO została zredukowana do rzędu ok. $0,02\%$ obj. uwalnia się od resztek CO_2 i NH_3 w dwóch skruberach o wysokości 8 m 2 i 3, zraszanych roztworem wodorotlenku sodowego oraz wodą, przy użyciu pomp ciśnieniowych 10 i 11. Oczyszczony gaz wychodzi ze skrubera 3 do urządzeń prekatalizy i syntezy. Natomiast roztwór soli miedziowych z zaabsorbowanym CO splywa do zbiornika 4, gdzie przy rozprężeniu do 1,5 at uwalnia się ok. 70% wymytego CO. Odprowadzony jest on do

miejsca zużycia ewentualnie do komina. Roztwór zaś przechodzi przez płuczkę 5, wymiennik ciepła 6 i podgrzewacz 7. W temp. 45°C , przy spadku ciśnienia do 1 at wydziela się reszta CO uchodząc przez płuczkę poza układ. Zregenerowany roztwór soli Cu^+ sływa przelewem do chłodzonego zbiornika 8, skąd pompa ciśnieniowa 9 wprowadza go ponownie do obiegu.

Sprężanie gazu do syntezy NH_3 wykonują sprężarki wielostopniowe. Jeżeli ciśnienie ruchowe nie przekracza 225 at, wówczas stosuje się pięcio-



Rys. III-27. Hala instalacji do przygotowania mieszaniny gazowej

stopniowy system sprężania gazu; powyżej tej granicy stosuje się z reguły sprężanie sześciostopniowe. Każdy stopień sprężenia połączony jest ze znacznym ogrzaniem gazu, toteż konieczne jest sprawne odprowadzanie ciepła sprężania. Ogólny widok na halę fabryczną wyposażoną w instalacje do przygotowania mieszaniny do syntezy NH_3 przedstawiony jest na rys. III-27.

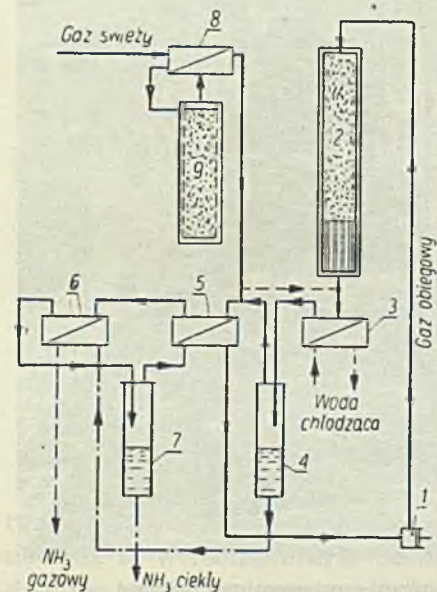
Katalizatorami stosowanymi początkowo przez F. Habera w procesie syntezy NH_3 były: osm, uran albo molibden. Później jednak w praktyce przemysłowej zatrzymano się na katalizatorach znacznie prostszych, tańszych, a zarazem wysokosprawnych, których składnikiem podstawowym są związki żelaza (typu magnetytowego) aktywowane alkaliami lub ziemiami alkalicznymi. Tak, np. bardzo korzystne rezultaty osiągnięto przy pracy z katalizatorem wieloskładnikowym: $\text{Fe} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ z ewentualnym

dotatkim CaO i SiO₂. Tlenki te topi się w łukowym piecu elektrycznym, a otrzymaną masę pokruszoną na ziarna o odpowiedniej wielkości aktywuje bezpośrednio w reaktorze, redukując je pod umiarkowanym ciśnieniem gazem syntezowym^{67a}. Wszystkie katalizatory tego typu są wrażliwe na zanieczyszczenia gazu, przy czym związki tlenowe należą do grupy trucizn „odwracalnych“, a związki siarkowe do trucizn „nieodwracalnych“, tj. trwale niszczących aktywność kontaktu. W związku z tym wyłonił się postulat dodatkowego, znacznie bardziej precyzyjnego usuwania resztek zanieczyszczeń z mieszaniny gazowej.

Postulat ten zrealizowano stosując tzw. prekatalizę, połączoną w jednolity system operacyjny z syntezą właściwą. W celu przeprowadzenia tego zabiegu, którego skuteczność jest całkowita, instaluje się piec ogrzewane elektrycznie z własnymi wymiennikami ciepła, pracujące bądź z normalnym katalizatorem syntezy NH₃, bądź też z katalizatorem niklowym.

Kontakty te jako bardziej narażone na częściowe zatrucia wymienia się oczywiście częściej, np. co pół roku. Stosując prekatalizę uzyskuje się powiększenie produkcji amoniaku na jednostkę objętości pieca, przedłużenie żywotności katalizatora głównego oraz inne korzyści, kompensujące mały dodatkowy nakład inwestycyjny i energetyczny.

Na rys. III-28 przedstawiono schemat prekatalizy związany z syntezą amoniaku. Pompa cyrkulująca 1 utrzymuje ruch obiegowy oczyszczonej mieszaniny gazów, przetłaczając ją przez konwertor główny 2 z góry na dół, gdzie w określonych warunkach temperatury, ciśnienia i współdziałania katalizatora zachodzi podstawowa reakcja syntezy amoniaku. Produkt reakcji łącznie z resztą gazu obiegowego dostaje się do chłodnicy wodnej 3, w której następuje skroplenie znacznej części utworzonego NH₃; skroplony amoniak ścieka do zbiornika 4.



Rys. III-28. Przebieg prekatalizy i syntezy katalicznej amoniaku

Reszta gazu obiegowego z pewną ilością NH₃ przechodzi do wymiennika zimna 5, gdzie łączy się ze strumieniem świeżego, oczyszczonego gazu opuszczającego właśnie instalację prekatalizy. Zmieszane gazy, zawierające łącznie znaczne ilości amoniaku, przechodzą poprzez wymiennik 5 do niskotemperaturowego urządzenia chłodniczego 6, oziębianego do temp. ok. -25°C przez odparowanie skroplonego amoniaku, pobieranego ze zbiornika 4. W systemach syntezy, w których stosuje się bardzo wysokie ciśnienie

nia, ten fragment urządzenia chłodniczego może okazać się zbędny. Pod wpływem niskiej temperatury i wysokiego ciśnienia skrapla się tu dalsza ilość amoniaku, która ścieka do zbiornika 7. Reszta gazu obiegowego i świeżego przechodzi następnie przez wymiennik zimna 5 i pompę obiegową 1 do pieca kontaktowego 2. Cały cykl pracy zaczyna się w rzeczywistości w ten sposób, że świeży, z grubsza oczyszczony gaz po ogrzaniu w wymienniku ciepła 8 wchodzi do pieca prekatalizy 9 i ogrzany tam do temperatury ok. 300°C powraca przez ten sam wymiennik 8; wreszcie po ochłodzeniu gaz dostaje się do przewodu mieszanki obiegowej.

Najważniejszym zagadnieniem ruchowym, dotyczącym prawidłowego przebiegu reakcji syntezy i pracy głównego konwertora jest odprowadzanie ciepła reakcji. W systemach, w których operuje się ciśnieniami nie przekraczającymi 350 at, temperatura w przestrzeni reakcyjnej nie powinna przewyższać 550°C; dopiero przy zastosowaniu wysokich ciśnień rzędu 800—1000 at temperatura może przekraczać ten poziom i nawet osiągać 650°C. W każdym razie więc trzeba umożliwić szybkie regulowanie temperatury w piecach kontaktowych. Do odprowadzania nadmiaru ciepła normalnie nie wystarcza to, że gaz obiegowy przechodzi pomiędzy zewnętrznym, cylindrycznym płaszczem ciśnieniowym pieca a wewnętrzną, stalową, współśrodkowo ustawioną wkładką, obejmującą właściwą komorę kontaktową (w ten sposób — utrzymując zewnętrzny płaszcz pieca w stosunkowo niskiej temperaturze — ogrzewa się równocześnie mieszaninę gazów ciepłem reakcji); zazwyczaj stosuje się ponadto różne wymienniki ciepła wbudowane w komorę kontaktową lub umieszczone poza nią. Istnieje również możliwość doprowadzania zimnego gazu wprost do reaktora, co umożliwi natychmiastową ingerencję obsługi, gdy tylko zauważy się, że temperatura strefy reakcyjnej względnie katalizatora przekracza wyznaczony poziom.

W momencie uruchamiania zimnego reaktora powstaje zagadnienie odwrotne: doprowadzenia ciepła w celu zainicjowania reakcji syntezy; wówczas włącza się wewnętrzne grzejniki elektryczne, doprowadzające temperaturę gazu do pożądanego poziomu 400—450°C.

W praktyce przemysłowej z biegiem lat znalazły zastosowanie różne metody syntezy amoniaku, a nawet różne odmiany poszczególnych metod. Do najważniejszych i najszerzej rozprowadzonych na świecie należą metody: Habera-Boscha, Claude'a, Fausera, Casalego, Mont-Cenis, General Chemical i Nitrogen Engineering Corp. (NEC). Jeżeli pominie się zagadnienie pochodzenia wodoru oraz przygotowania czystej mieszaniny gazowej, to można stwierdzić, że różnice znamionujące wymienione metody w odniesieniu do samej syntezy nie są zbyt wielkie i z upływem czasu zacierają się jeszcze bardziej. Te różnicujące momenty koncentrują się głównie na następujących problemach:

1. Ciśnienie robocze, stosowane w syntezie NH_3 waha się od 100 at (metoda Mont-Cenis) do ok. 700 at (metoda Casalego), a nawet do 1000 at (metoda Claude'a).

2. Mieszanina gazowa cyrkuluje zwykle w obiegu zamkniętym; czasem jednak zastępuje się cyrkulację systemem szeregowo pracujących konwerterów katalitycznych (starsza odmiana metody Claude'a — obecnie jednak i tu stosuje się cyrkulację gazów).

3. Po przejściu mieszaniny gazowej przez konwertory w różnych systemach osiąga się różne stężenia amoniaku. Na przykład w metodzie Habera-Boscha po jednorazowym przejściu przez konwerter 8% gazu wiąże się na NH_3 . W metodzie Claude'a i w metodzie Casalego, operujących znacznie wyższymi ciśnieniami stężenie NH_3 waha się od 20 do 25%. Istnieją również dwa różne sposoby wydzielania utworzonego amoniaku: wymywanie lub wykraplanie. Fauser przeprowadza skroplenie NH_3 stosując chłodzenie przeponowe przy pomocy odparowania części już skroplonego amoniaku.

4. Pewne różnice istnieją również w składzie chemicznym i aktywności katalizatorów oraz w konstrukcji i funkcjonowaniu aparatury, w szczególności w zakresie oczyszczania gazów i odprowadzania ciepła reakcji.

Najnowsze tendencje w zakresie syntezy amoniaku wyrażają się przede wszystkim w dążeniu do bardzo dokładnego oczyszczania mieszaniny gazowej. Doprowadzenie katalitycznego oczyszczania do takiej dokładności, iż jedynym, analitycznie wykrywalnym zanieczyszczeniem w mieszaninie jest tylko CO w ilości wynoszącej ok. 0,001% (w metodzie Mont-Cenis) nie należy już obecnie do zjawisk wyjątkowych.

Wyniki ruchowe podane są wyczerpująco w literaturze monograficznej. Można tu przytoczyć dla przykładu, że opierając produkcję na generatorach gazu wodnego oraz uwzględniając nieuniknione straty zachodzące przy konwersji, sprężaniu, oczyszczaniu i przemywaniu ciśnieniowym gazu, wydajność praktyczna syntezy waha się od 90 do 91% wydajności teoretycznej. Na 1 t NH_3 zużywa się średnio 1,25 t czystej substancji koksowej, ok. 1500 kWh energii elektrycznej i 2 t pary wodnej. Gdy surowcem wyjściowym jest gaz koksowniczy wydajność sumaryczna w stosunku do wodoru, z uwzględnieniem strat, dochodzi do 89—90% na tonę NH_3 zużywa się w tym wypadku ok. 1600 Nm^3 gazu o cieple spalania 4250 kcal/ Nm^3 , 2050—2500 kWh energii elektrycznej i ok. 0,2 t pary wodnej.

Do produktów pochodnych amoniaku należą np. tak ważne związki, jak siarczan i azotan amonowy, mocznik, hydrazyna, hydroksyloamina, sulfamid i wiele innych. Związki te zyskały w ostatnich dziesięcioleciach duże znaczenie jako nawozy sztuczne oraz jako materiały wyjściowe i pomocnicze w produkcji tworzyw sztucznych.

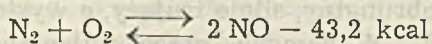
5. Kwas azotowy i jego pochodne

Kwas azotowy nie jest tak powszechnie spotykanym na rynku produktem jak kwas siarkowy łącznie z oleum; jego znaczenie jednak jako niezastąpionego materiału wyjściowego i pomocniczego w całym przemyśle che-

micznym zarówno organicznym, jak i nieorganicznym jest bodaj większe niż jakiegokolwiek innego surowca lub produktu chemicznego. Pochodnymi tego kwasu są przede wszystkim najważniejsze i najszerszej rozprowadzane nawozy: saletry amonowa, wapniowa i sodowa oraz nawozy mieszane azotowo-fosforowe. Do często stosowanych w przemyśle soli należą azotany Pb, Hg, Ag, Cu, Ba i Sr. W przemyśle organicznym kwas azotowy zyskał szerokie zastosowanie przy wyrobie preparatów i półproduktów: lekarstw, barwników, włókien sztucznych, mas plastycznych, surogatów skóry itp. Nitroceluloza i celulooid, nitrobenzen, dwunitrobenzen i nitrotolueny, nitromocznik, nitrogliceryna, nitromanit, nitroglikol, kwas pikrynowy i wiele innych reprezentują najważniejsze tylko nitropochodne organiczne. W całym przemyśle materiałów wybuchowych, do celów górniczych i wojskowych, kwas azotowy odgrywa pierwszorzędną rolę. Służy on również do trawienia metali (miedzioryty) oraz jako czynnik silnie utleniający przy wyrobie tak ważnych produktów, jak antrachinon z antracenu, kwasy szczawiowy, adypinowy, glutarowy itd.

Do początku bieżącego wieku, a praktycznie aż do początkowych lat pierwszej wojny światowej, produkcja kwasu azotowego polegała na rozkładzie azotanu sodowego kwasem siarkowym, a więc uzależniona była całkowicie i jednostronnie od dostawy saletry chilijskiej. Błędny, lecz szeroko rozpowszechniony pogląd na przełomie XIX i XX w. o groźącym wyczerpaniu zapasów saletry naturalnej w Chile, wywołał perspektywę upadku wielu działów przemysłu chemicznego. Jest zrozumiałe, że w tych warunkach na problematyce produkcji kwasu azotowego i azotanów skoncentrował się duży wysiłek nowatorski i racjonalizatorski, który w ciągu kilku dziesięcioleci radykalnie zmienił sytuację w tej dziedzinie. Surowce, metody produkcji, ilość i jakość kwasu, urządzenia i zastosowane do ich budowy materiały — wszystko to uległo całkowitej zmianie. Podobnie jest zrozumiałe, że od chwili skryształizowania się tendencji zmierzających do przełamania zależności od saletry chilijskiej, uwaga powszechna skierowała się w stronę tego olbrzymiego, a zupełnie niewykorzystanego zbiornika azotu, jakim jest powietrze zawierające 7,5 mln ton azotu nad każdym kilometrem kwadratowym powierzchni ziemi. Prace nad rozwiązaniem technologicznym teoretycznej koncepcji wiązania azotu z powietrza potoczyły się różnymi torami.

Historycznie pierwszym, przełomowym osiągnięciem było „spalanie” powietrza w wysokiej temperaturze łuku elektrycznego do tlenków azotu; ta koncepcja zrealizowana została w latach 1903 — 4 w metodach Birke-landa i Eydego w Norwegii oraz I. Mościckiego w Szwajcarii. Nieco później powstały różne odmiany tych metod, np. metoda Paulinga, Schön-herra i in. Podstawą wszystkich tych metod była odwracalna i silnie endo-termiczna reakcja.



Badania teoretyczne wykazały, że w temp. 1227°C w mieszaninie N₂ i O₂

tworzy się zaledwie 0,1% obj. NO; ze wzrostem temperatury równowaga przesuwa się na korzyść NO, którego ilość w temp. 2928°C osiąga już 4,39%. Była to jasna wskazówka dla praktyki przemysłowej, że proces należało prowadzić możliwie powyżej temp. 3000°C, przy czym przereagowana mieszanina musiała być niezwłocznie ochłodzona poniżej 1000°C, aby uniknąć rozkładu tlenku azotu czyli przesunięcia równowagi reakcji odwracalnej ponownie na lewo. Niektóre z momentów tego nie całkiem dokładnie zresztą zbadanego procesu w dużym stopniu wyjaśniły dopiero badania stanów równowagowych w 1937 r. oraz rozważania teoretyczne przeprowadzone przez M. E. Brinera^{67b}.

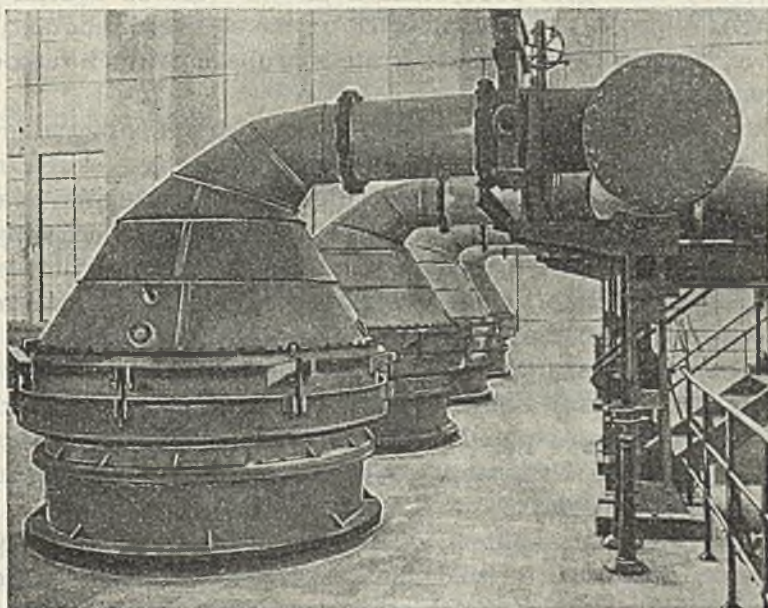
Pomimo że najlepiej opracowane metody łukowe dawały kwas azotowy silnie rozcieńczony (ok. 35% HNO₃), że zużywały stosunkowo bardzo dużo energii elektrycznej (ok. 60—70 kWh na 1 kg azotu związanego w postaci HNO₃), że wreszcie wymagały znacznego kapitału zakładowego, to jednak zostały zrealizowane na skalę przemysłową w krajach dysponujących tanią siłą wodną. Tak powstały np. fabryki norweskie początkowo w Notodden, a później (1912—13 r.) największa z pracujących metodą łukową fabryka w Rjukan, oparte na metodzie Birkelanda i Eydego, oraz fabryka Szwajcarska w Chippis, pracująca wg metody Mościckiego. W 1905 r. weszła do współzawodnictwa odmienna metoda wiązania azotu powietrza, mianowicie metoda cyjanamidowa (azotniakowa), która w latach następnych zdołała utrwalić swoją pozycję przemysłową.

Wreszcie — obok kilku innych koncepcji nie wychodzących poza sformułowania patentowe — została opracowana przez W. Ostwalda i zrealizowana w 1908 r. jako mała instalacja próbna metoda katalitycznego utleniania amoniaku do tlenków azotu i przetwarzania tlenków azotu na kwas azotowy. Metoda ta, natrafiając początkowo na znaczne trudności ruchowe, nie była należycie oceniona. Ale po dokonaniu syntezy czystego amoniaku sytuacja uległa radykalnej zmianie. W ciągu następnych kilkunastu lat bezkonkurencyjna jeszcze w 1913 r. fabrykacja stężonego kwasu azotowego na podstawie rozkładu saletry chilijskiej pod zmniejszonym ciśnieniem, całkowicie utraciła swoje znaczenie przemysłowe. Również i fabryki wytwarzające kwas azotowy metodami łukowymi zostały stopniowo albo unieruchomione, albo dostosowane do innych celów. Ostatecznie więc cała współczesna produkcja kwasu o różnych stężeniach i dla różnych celów opiera się praktycznie na zasadzie katalitycznego utleniania amoniaku, a symbolicznym wyrazem dokonanego przewrotu było zbudowanie instalacji do syntezy i utleniania NH₃ w okresie międzywojennym na terenie największej fabryki pracującej metodą łukową w Rjukan.

Spośród różnych stopni utlenienia azotu do N₂O, NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₄, N₂O₅ najważniejszymi technicznie połączeniami są: NO — gaz bezbarwny i NO₂ — gaz czerwono-brunatny, silnie trujący, a występujący w pewnych warunkach jako N₂O₄. W zasadzie proces utleniania amoniaku może przebiegać w różnych kierunkach; może on prowadzić do pożądanego

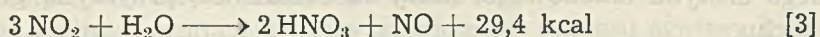
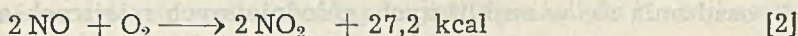
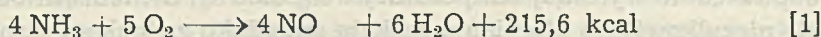
z punktu widzenia produkcji kwasu azotowego NO, albo do niepożądanego N₂O, albo nawet do punktu wyjściowego syntezy amoniaku, tj. do elementarnego N₂, co przekreśliłoby cały wkład obu procesów technologicznych: syntezy i utleniania NH₃.

Sterowanie procesem utleniania w ten sposób, by tworzył się głównie tlenek azotu NO, polega na doborze kontaktu o odpowiedniej aktywności



Rys. III-29. Utleniacze amoniaku (górną część)

i selektywności, uregulowaniu czasu zetknięcia się gazu (amoniaku i powietrza) z powierzchnią katalizatora oraz na utrzymaniu poziomu temperatury. W uproszczeniu cały przebieg procesu oksydacji amoniaku można wyrazić następującymi trzema równaniami:



Podstawowa reakcja spalania amoniaku [1] przebiega na powierzchni katalizatora. Jest nim siatka platynowa rozpięta u szerokiej podstawy stożkowego utleniacza (rys. III-29). W okresie początkowym stosowano bardzo subtelne siatki (gazy) posiadające powyżej 3000 oczek na cm², sporządzone z odpowiednio cienkich drucików z czystej platyny. Na podstawie licznych prób i doświadczeń ustalono z czasem, że najsprawniej działają siatki ze stopu platynorodowego, w którym zawartość Rh waha

się od 1,5 do 10%; przy zastosowaniu takiego katalizatora wydajność NO osiąga 98% wydajności teoretycznej, gdy poprzednio osiągnano od 91 do 95%.

Średnica utleniacza, a więc i siatek kontaktowych wzrastała ciągle i obecnie w najnowszych i największych instalacjach dochodzi ona do 3 m; natomiast gęstość siatki uległa z czasem zmniejszeniu i obecnie stosuje się najczęściej tkaniny o 1024 oczkach na cm^2 (32×32 druciki na cm , ϕ 0,07 mm). W procesach ciśnieniowych używa się często kontakty wielowarstwowe, podtrzymywane przez kratę z grubego drutu z żaroodpornej stali chromoniklowej.

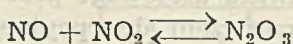
Kontakty platynowe charakteryzują dwie cechy. Po pierwsze świeżo założona siatka (nowa) nie jest dostatecznie aktywna i skuteczna jako katalizator; pod wpływem gazu i wysokiej temperatury nitki platynowe ulegają w reaktorze stopniowo zmianom fizycznym, stwierdzalnym pod mikroskopem: pęcznieją i matowieją, a po kilku dniach „dojrzewają“ do normalnej aktywności. Po drugie katalizatory te są bardzo wrażliwe nawet na nieduże ilości takich zanieczyszczeń, jak związki siarki, fosforu, krzemu i in. Trucizny te paraliżują szybko aktywność katalizatora. Z tymi objawami spotykano się często dopóty, dopóki surowcem był amoniak pochodzenia koksowniczego, a przede wszystkim z rozkładu azotniaku; natomiast przy przerobie NH_3 syntetycznego katalizatory funkcjonują bez zarzutu w ciągu wielu lat.

Dalszym ważnym czynnikiem, od którego zależy wydajność NO, jest czas stykania się gazu z powierzchnią katalizatora. Czas ten powinien być bardzo krótki tak, aby spalanie nie dochodziło do końca, tj. do tworzenia się N_2 i H_2O . Normalna prędkość przepływu mieszanki gazowej w najszerszym przekroju utleniacza, czyli tam gdzie jest rozpięta siatka platynowa, wynosi ok. 0,3 m/sek. Przy grubości drucików platynowych wynoszącej 0,07 mm czas zetknięcia z katalizatorem nie wynosi więcej niż 0,0002 sek. Przemiana całej ilości przepływającego NH_3 na NO w tak znikomym krótkim czasie wymaga utrzymania w strefie reakcyjnej odpowiednio wysokiej temperatury 700—800°C; zachodząca bowiem w razie niecałkowitego utlenienia reakcja amoniaku z tlenkami azotu prowadzi do osadzania się w najbliższych, chłodniejszych miejscach aparatury stałego azotynu amonowego, który może stać się przyczyną groźnego wybuchu.

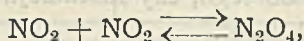
Wobec znacznej egzotermiczności reakcji [1] postulat powyższy może być łatwo osiągnięty przez utrzymanie stosunkowo wysokiego stężenia NH_3 w mieszaninie gazowej. Wysokość stężenia NH_3 ograniczona jest jednak do pewnego stopnia tym, że mieszanina powietrze-amoniak już przy zawartości 13,8% NH_3 pod ciśnieniem atmosferycznym staje się wybuchowa. Niebezpieczeństwo to potęguje się jeszcze pod ciśnieniem zwiększonym. Stosując w praktyce przemysłowej normalnie aktywny kontakt i stężenie ok. 11,5% NH_3 uzyskuje się to, że wydzielone w reakcji spalania

ciepło wystarcza do utrzymania pożądanego poziomu temperatury (ok. 750°C) na kontakcie. W przypadku zaś utleniania amoniaku pod zwiększonym ciśnieniem powietrze — na skutek sprężenia — dochodzi do kontaktu podgrzane, co oczywiście ułatwia zadanie. Wreszcie w pewnych warunkach — przy zmniejszeniu obciążenia ruchowego, operowaniu niższymi stężeniami NH₃ itp. — istnieje możliwość podgrzewania mieszaniny gazowej w wymiennikach ciepła przed wprowadzeniem jej na kontakt.

Jeżeli chodzi o reakcję [2] utleniania NO do NO₂, przebiegającą obok reakcji



i reakcji polimeryzacji



łącznie z reakcją [3] w wieżach utleniająco-absorpcyjnych, to miarodajne są następujące zjawiska technologiczne: 1) z uwagi na kształtujące się stany równowagowe w temperaturach wyższych, tworzenie się NO₂ bezpośrednio po opuszczeniu strefy reakcyjnej utleniaczy — pomimo nadmiaru tlenu powietrza — jest jeszcze znikome; natomiast poniżej temp. 100°C utlenienie NO jest dość daleko posunięte; 2) ponieważ w procesach tych na każdą tonę HNO₃ wydziela się ok. 550 000 kcal ciepła to zrozumiałe jest, że instalacje przemysłowe muszą posiadać intensywne systemy chłodnicze; 3) reakcja [2] pod normalnym ciśnieniem przebiega powoli i wymaga dużej — dość kosztownej — przestrzeni utleniającej. Wprawdzie, zgodnie z regułą Le Chateliera, po podniesieniu ciśnienia np. do 7 at utlenianie NO zachodziłoby już tak szybko, że zagadnienie wielkiej przestrzeni absorpcyjno-utleniającej przestałoby odgrywać decydującą rolę, to jednak wysoki koszt aparatury do sprężania tlenków azotu w obecności pary wodnej hamował rozwój procesu ciśnieniowego. Podobnie i dla reakcji [3] byłoby pożądanym wyższe ciśnienie pozwalające na produkcję kwasu o stężeniu ok. 67% zamiast 53—55%, 4) najważniejszym jednak zjawiskiem w cyklu tych reakcji jest to, że nie cała ilość azotu związanego w postaci NO₂ (teoretycznie najwyżej 2/3) ulega absorpcji. Utlenianie zaś powstającego wtórnie NO przebiega znacznie wolniej niż absorpcja NO₂ w wodzie, wskutek czego wymiary kosztownych wież absorpcyjnych trzeba dostosować bardziej do reakcji reoksydacji NO aniżeli do reakcji zachodzących pomiędzy dwutlenkiem azotu i wodą.

Te uwagi ogólne, rzucające światło na chemizm procesu syntezy kwasu azotowego, a znajdujące pełne odbicie zarówno w konstrukcji aparatury, jak i w dyspozycjach ruchowych, trzeba dla ścisłości uzupełnić stwierdzeniem, że w rzeczywistości proces ten jest znacznie bardziej złożony, niż wynikałoby to z powyższych rozważań. Nie wchodząc w szczegóły teoretyczne⁶⁸, należy jednak podkreślić wagę wpływających z nich głównych wskazań praktycznych. Tak więc jednym z pierwszych postulatów w procesie utleniania amoniaku jest wymaganie operowania bardzo czystymi surowcami — powietrzem i amoniakiem. Ponadto trzeba podkreślić, że

przy niedomiarze tlenu, przy zbyt małej prędkości przepływu gazów przez warstwę kontaktu oraz przy zbyt niskiej temperaturze zachodzą będą bardzo niepożądane reakcje uboczne, a sumaryczna wydajność NO obniży się, Sprawność zaś urządzenia absorpcyjnego zależy od ciśnienia cząsteczkowego NO i O₂, od temperatury i od czasu przebywania gazów w układzie, tj. od istnienia dostatecznej przestrzeni utleniająco-absorpcyjnej.

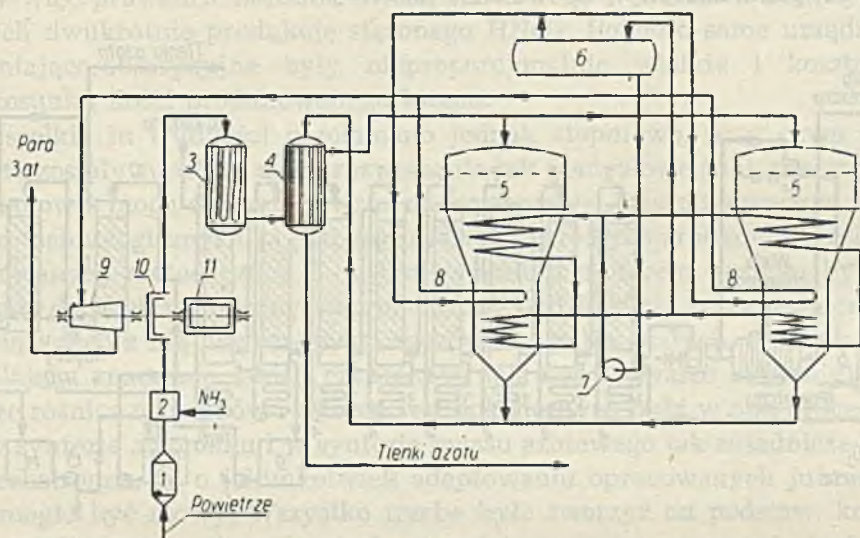
W ruchu fabrycznym przestrzega się na ogół następujących dyspozycji: stężenie tlenków w gazach waha się ok. 8—10⁰/o; stężenie tlenu wynosi 9—10⁰/o; na każdą tonę kwasu azotowego produkowanego w ciągu doby przyjmuje się wielkość przestrzeni absorpcyjnej — przy ciśnieniu atmosferycznym i w zależności od tego, czy instalacja posiada tzw. wieże alkaliczne czy nie — od 85 do 135 m³.

Technologia produkcji kwasu azotowego, oparta na zasadzie kontaktowego spalania NH₃, ma w swojej krótkiej ewolucji szereg bardzo poważnych, a nawet przełomowych osiągnięć. Można je rozpatrywać na kilku konkretnych przykładach. Oczywiście, że ogólny postęp techniczny w całym przemyśle chemicznym odegrał tu niemałą rolę: zastąpiono np. granit, kamionkę oraz żelazokrzem, stosowane do budowy aparatury stopami ze stali chromoniklowej lub nawet masami plastycznymi (np. opanol, winidur); usprawniono całą gospodarkę cieplną; zastosowano wysokie ciśnienia, zaczęto używać bardzo czystych surowców itd. Toteż każda instalowana i eksploatowana współcześnie fabryka różni się nawet zewnętrznie od fabryk sprzed 30 lat.

Nowoczesną, dużą instalację do spalania amoniaku przedstawiono na rys. III-30. Do oczyszczonego w filtrach 1 powietrza doprowadza się poprzez automat dozujący czysty amoniak, tak aby w mieszalniku 2 utworzyć jednorodną mieszaninę gazową o zawartości 9,5—11,5⁰/o NH₃. Dmuchała 10 tłoczy tę mieszaninę przez filtry bawełniane 3 w celu uwolnienia jej od wszelkich zanieczyszczeń mechanicznych i przez wymiennik ciepła 4 wprowadzając gaz ogrzany do temperatury ok. 200°C od góry do okrągłego pieca kontaktowego 5 o średnicy 3 m. W górnej części pieca (utleniacza) rozpięte są siatki platynowo-rodowe (w każdym piecu trzy warstwy), o łącznej wadze ok. 8,4 kg. Siatki te pod wpływem ciepła reakcji różżarzają się do temperatury ok. 850°C. Z kotła parowego 6 nastawionego na ciśnienie robocze 25 at doprowadzana jest do węzownic gorąca para, utrzymywana w obiegu za pomocą pompy 7; para przepływa przez przegrzewacz 8 znajdujący się w piecu kontaktowym i następnie jest wykorzystywana w turbinie 9 sprężonej z dmuchawą 10 i z generatorem prądu elektrycznego 11.

Dane ruchowe takiego urządzenia dwupiecowego są następujące: w ciągu doby przerabia ono 12—14 t NH₃ przy wydajności NO, sięgającej 97—98⁰/o. Na każdą tonę przerobionego NH₃ otrzymuje się nadmiar ok. 4 t pary oraz 180 kWh energii elektrycznej poza energią zużytą do napędu dmuchawy i pomp.

W instalacjach piecowych stosowanych w Europie, budowanych z aluminium, mieszaninę gazową prowadzi się zwykle w kierunku odwrotnym do opisanego, tj. od dołu do góry, rezygnując często z wstępnego ogrzewania gazu. Przy ruchu gazów z góry na dół nakrywa piecowa (hełm) musi być wykonana z żaroodpornej stali chromoniklowej, gdyż zendra metalowa spadająca w dół jest w najwyższym stopniu niebezpieczna dla siatek platynowych. Również i te części aparatury, w których mogą powstać kondensaty kwaśne, buduje się obecnie ze stali chromoniklowej.



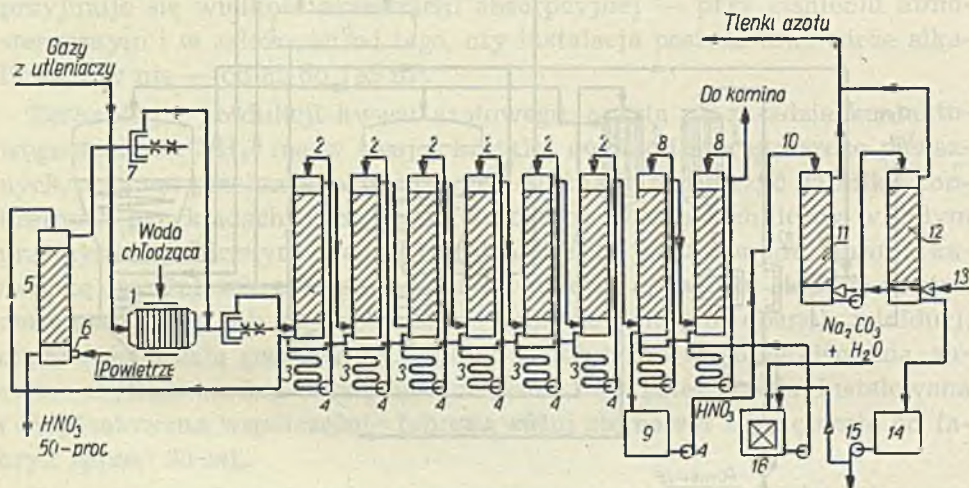
Rys. III-30. Szkic nowoczesnej instalacji do spalania amoniaku

Uzyskane przy katalitycznym spaleniu NH_3 tlenki azotu przechodzą bezpośrednio do fabryki kwasu azotowego, przedstawionej przykładowo na rys. III-31.

Goście gazy dopływające z utleniaczy chłodzi się do temp. $30\text{--}40^\circ\text{C}$ w chłodnicy rurkowej 1. Stąd gazy i pary przechodzą kolejno przez sześć wież absorpcyjnych 2 z wypełnieniem kwasoodpornym. Każda z tych wież wyposażona jest we własne urządzenie chłodnicze 3 zbudowane z rur ze stali V2A, zraszanych z zewnątrz wodą; pompy kwasoodporne 4 utrzymują tworzący się w wieżach kwas w ciągłym ruchu obiegowym. U góry wieży odpowiednie urządzenie rozpyla podawany kwas, zraszając jednolicie całe wypełnienie. W układzie absorpcyjnym zastosowana jest zasada przeciwprądu: wieża ostatnia (szósta) zraszana jest świeżą wodą; kwas z tej wieży — (najsłabszy) zrasza wieżę następną, tj. piątą; z piątej wieży jest kierowany na wieżę czwartą itd.

Gdy kwas z wieży pierwszej osiągnie stężenie $40\text{--}50\%$ HNO_3 , wówczas łącznie z rozpuszczonymi tlenkami dostaje się do wieży odgazowującej 5, gdzie przez wlot 6 wprowadza się strumień powietrza, który unosi ze sobą

tlenki azotu, a czysty kwas o określonym stężeniu ścieka do zbiorników. Dmuchawa 7 zawraca tlenki wraz z powietrzem do obiegu. Gazy zaś po przejściu przez wszystkie wieże kwasowe kierowane są do dwóch wież alkalicznych 8, po czym z zawartością ok. 0,1% NO uchodzą do komina. W wieżach alkalicznych zraszanych roztworem sody, a czasami mlekiem wapiennym, podawanym pompą ze zbiornika 16, absorbują się resztki tlenków, tworząc roztwór azotanów i azotynów. Roztwór ten ścieka do zbiornika 9 i po zakwaszeniu doprowadzony przewodem 10 zrasza wieżę inwersyjną 11, gdzie azotyny przechodzą w azotany.



Rys. III-31. Wieżowe urządzenie absorpcyjne do przetworzenia tlenków azotu na kwas azotowy

Równocześnie tlen powietrza doprowadzonego dołem do wieży utlenia wydzielający się w procesie NO do NO₂. W końcu roztwór dostaje się do wieży odgazowującej 12, w której za pomocą powietrza tłoczonego w przeciwnym kierunku 13 usuwa się z niego tlenki azotu. Tlenki te zawraca się do cyklu przetwórczego, ciecz zaś odprowadza się do zbiornika 14, skąd pompa 15 przesyła ją do oddziału odparowania soli.

W okresie wszechstronnego rozwoju organicznego przemysłu chemicznego oraz wzmożonej działalności racjonalizatorskiej opisane metody produkcji kwasu azotowego — jakkolwiek były pełnowartościowym osiągnięciem technologicznym — podlegały dość powszechnej, a nie pozbawionej podstaw krytyce. Produkowany 40—50-proc. kwas nie mógł zaspokoić wielu potrzeb przemysłowych. Nitrowanie substancji organicznych, przygotowywanie mieszaniny nitracyjnej stosowanej np. w przemyśle materiałów wybuchowych, estryfikacja związków zawierających grupy hydroksylowe i in. wymagają kwasu o stężeniu od 90 do 99% HNO₃. Odwadnianie kwasu rozcieńczonego było trudne i kosztowne, gdyż destylacja roztworu HNO₃—H₂O, będącego mieszaniną azeotropową, nie pozwala teoretycznie na

przekroczenie stężenia 68,4% HNO_3 ; w praktyce zaś przy destylacji dwustopniowej nie przekracza się stężenia 63%.

Stężenie rozcieńczonego kwasu zostało jednak zrealizowane różnymi metodami. Jedną z najlepszych i najszerzej stosowanych jest metoda Paulinga, wprowadzona do praktyki przemysłowej od 1918 r. Metoda ta wymagała jednak urządzeń do regeneracji kwasu siarkowego: na każde 100 kg stężonego HNO_3 trzeba było regenerować początkowo 450 kg H_2SO_4 , a po licznych usprawnieniach — ok. 210 kg⁶⁹. Fabryki kwasu azotowego musiały więc prowadzić stężanie kwasu siarkowego w ilościach przewyższających dwukrotnie produkcję stężonego HNO_3 . Ponadto same urządzenia utleniająco-absorpcyjne były nieproporcjonalnie wielkie i kosztowne w stosunku ilości produkowanego kwasu.

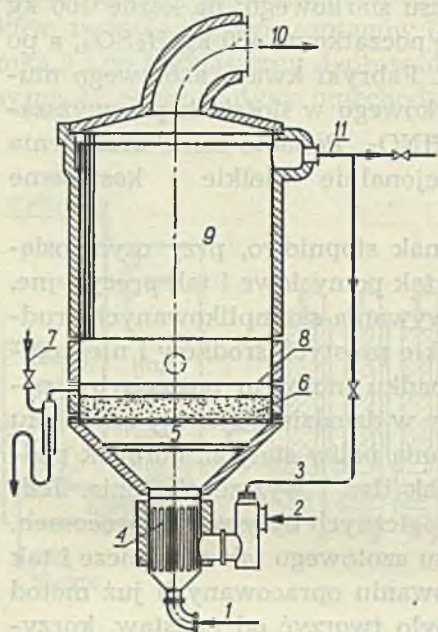
Wszelkie tu trudności przełamano jednak stopniowo, przy czym osiągnięte zostały zupełnie nowe rozwiązania tak pomysłowe i tak precyzyjne, że stanowiąc mogą doskonały wzór opanowywania skomplikowanych trudności technologicznych za pomocą niezwykle prostych środków i nieskomplikowanych metod pracy. I w tym wypadku motorem postępu był pośrednio dorobek techniczny, nagromadzony w dziedzinie syntezy amoniaku i związanego z nią nowoczesnego zgazowania paliw stałych, dorobek podkreślający znaczenie takich czynników, jak tlen i wyższe ciśnienie. Jednakże różnice warunków i założeń technologicznych były w obu procesach, tj. w syntezie amoniaku i w syntezie kwasu azotowego tak zasadnicze i tak wszechstronne, że o jakimkolwiek adaptowaniu opracowanych już metod nie mogło być mowy. Wszystko trzeba było tworzyć od podstaw, korzystając tylko z tego, że w syntezie amoniaku opanowana została technika wysokociśnieniowa, a tak ważny materiał pomocniczy, jak tlen, fabryki azotowe posiadały w dużych ilościach, przeważnie jako produkt odpadkowy.

Wspomniano już poprzednio, że w procesie utleniania NO do NO_2 i tworzenia kwasu azotowego średnie, a nawet małe podwyższenie ciśnienia daje bardzo korzystne rezultaty. Toteż jest zrozumiałe, że gdy tylko przezwyciężono trudności materiałowe i konstrukcyjne, związane ze sprężaniem tlenków azotu w obecności pary wodnej i powietrza, stosowano ten sposób dość często, szczególnie tam, gdzie nie dysponowano odpadkowym tlenem. Przy ciśnieniu roboczym 7 at szybkość reakcji utleniania NO do NO_2 wzrastała wielokrotnie, a objętość wież absorpcyjnych zmniejszała się bardzo znacznie; również i stężenie kwasu zwiększyło się o kilkanaście procent.

Nie był to jednak przełom zasadniczy w zakresie produkcji kwasu azotowego. Takim punktem zwrotnym stało się dopiero opracowanie nowej metody przez Wendlandta i Fischera, którzy jako założenie wstępne przyjęli operowanie w utleniaczach mieszaniną składającą się z 35% NH_3 i 65% O_2 . Technologiczne konsekwencje tego były oczywiste: usunięcie z procesu silnie rozcieńczającego, a chemicznie obojętnego azotu spowodowało bardzo dużą koncentrację ciepła na katalizatorze platynowo-rodowym aż do przekroczenia temperatury topnienia tych metali. Co gorzej,

ten stosunek ilościowy składników gazowych oznacza osiągnięcie stanu wybuchowości mieszaniny.

Opanowanie wszystkich tych trudności i niebezpieczeństw za pomocą bardzo prostych środków otworzyło zupełnie nowe drogi dla produkcji dużych ilości stężonego kwasu azotowego w jednolitym procesie, w zwartej i zdumiewająco małej aparaturze. Najbardziej charakterystyczne dla tej metody jest konstrukcja i funkcjonowanie samego utleniacza amoniaku, który przedstawiono na rys. III-32.



Rys. III-32. Utleniacz Wendlandta i Fischera do spalania amoniaku w tlenie

Przewodami, wmontowanymi u dołu utleniacza dopływa amoniak 1 oraz tlen 2 z dodatkiem pary wodnej 3, rozcieńczającej mieszaninę i redukującej jej własności wybuchowe. Mieszanina gazów i pary przechodzi następnie przez wielostopniowe mieszalniki 4, w których podlega całkowitej homogenizacji. Nieco powyżej górnego mieszalnika rozpięta jest gęsto nawiercona blacha chromoniklowa 5, odporna na działanie wody, tlenu i amoniaku, przez którą przetłacza się gazy do kontaktowego utleniacza NH_3 . Na siatce tej znajduje się warstwa wody 6 o grubości 6—3 cm, która spełnia bardzo ważne funkcje.

Z jednej strony woda ta, znajdująca się w nieustannym turbulentnym ruchu z powodu przenikania od dołu drobnych bąbelczek gazu przez otwory blachy, oddziela dopływający gaz od wysokiej temperatury panującej w strefie reakcyjnej. Z drugiej zaś strony odbiera ona duże ilości ciepła promieniującego od siatki platynowo-rodowej 8, katalizującej proces utleniania. W rezultacie w przestrzeni pomiędzy dwoma siatkami: katalitycznie obojętną perforowaną blachą a katalitycznie czynną i rozpaloną siatką (Pt-Rh) atmosfera jest tak przesycona parą wodną, iż wszelkie niebezpieczeństwo wybuchu mieszaniny amoniak — tlen zanika.

Szybkość odparowywania wody jest wskutek ruchu turbulentnego tak znaczna, że dopływający stale silny strumień zimnej wody 7 powoduje jedynie utrzymanie warstwy wody na siatce 5 na niezmiennym poziomie, zabezpieczonym również za pomocą przelewu, a kontrolowanym stale przez wzierniki. W ten sposób mieszanina amoniak — tlen, zawierająca parę wodną dochodzi do kontaktu 8. Znajdujący się ponad kontaktem kocioł wodny 9 odbiera nadmiar ciepła reakcji. Dostarcza on zarazem parę wodną m. in. do doprowadzenia 3. Produkty reakcji z nadmiarem tlenu i pary

wodnej uchodzą z pieca przez otwór górny 10, a nadmiar wytworzonej w kotle pary odpływa przewodem 11.

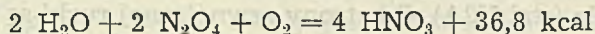
Należy jeszcze podkreślić tu następujące ważne momenty: ilość pary wodnej doprowadzanej do mieszaniny gazowej, przewodem 3 reguluje się w ten sposób, aby temperatura spalania NH_3 nie przekroczyła 850°C . Po wyjściu z utleniacza gazy dostają się do wysokiej, pionowej chłodnicy rurkowej, tzw. kondensatora, z materiału kwasoodpornego, a doskonale przewodzącego ciepło (stal V2A). Od strony zewnętrznej rurki są bardzo intensywnie chłodzone zimną wodą; w tych warunkach na wewnętrznej powierzchni rurek skrapla się obficie duża ilość pary wodnej, wywołując dzięki wysokiemu współczynnikowi przewodzenia ciepła szczególne zjawisko jak gdyby tworzenia się warstewki próżniowej, ssącej na wewnętrznym obwodzie rury. Powoduje to bardzo szybkie skraplanie się nie tylko tej wody, która została wprowadzona uprzednio do układu w dużej ilości jako czynnik rozcieńczający, przeciwwybuchowy, ale również i części wody powstałej w reakcji utleniania NH_3 . I co ważniejsze proces skraplania zachodzi tak szybko, że NO nie może jeszcze utlenić się do NO_2 i w rezultacie usuwana woda zawiera zaledwie drobne ilości (2—5%) kwasu azotowego.

Zaletą opisaney instalacji jest nie tylko to, że pracuje ona bardzo intensywnie (piec o średnicy 2 m przerabia 8 t NH_3 na dobę), że wydajność spalania jest wysoka (96—98% wydajności teoretycznej), a wreszcie, że wymagana przestrzeń utleniająco-absorpcyjna jest w porównaniu z metodami dawniejszymi prawie 50-krotnie mniejsza (ok. 2 m^3 na t NH_3 przerabianego w ciągu doby); jej wartością główną jest to, że skraplająca się mieszanina HNO_3 i N_2O_4 może być bez trudu przetworzona na kwas o dużym stężeniu, 98,5-proc. Na takiej podstawie w połowie lat dwudziestych po raz pierwszy została uruchomiona instalacja bezpośrednio produkująca bezwodny kwas azotowy, której schemat roboczy przedstawiono na rys. III-33.

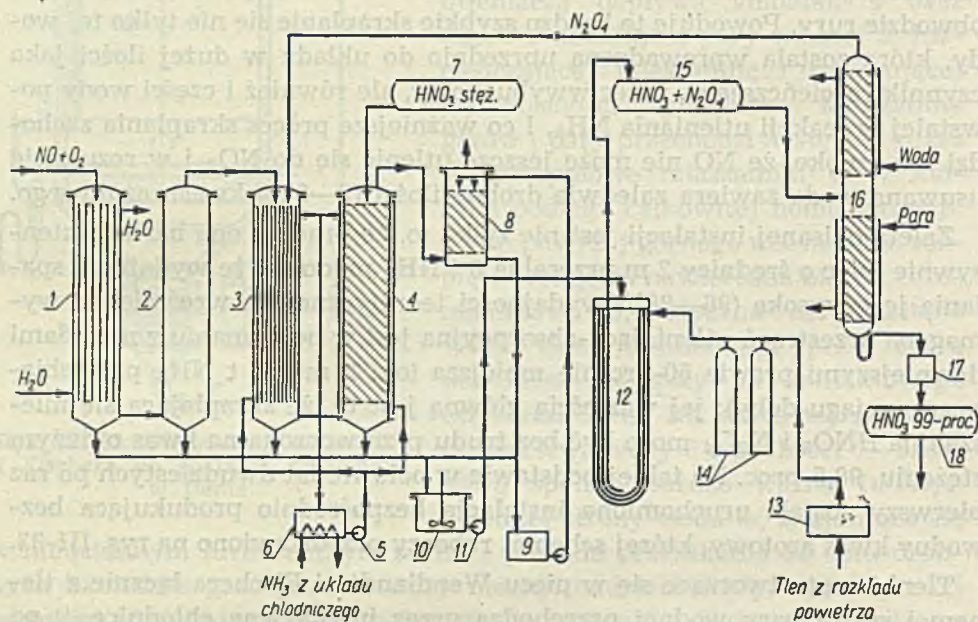
Tlenki azotu tworzące się w piecu Wendlandta i Fischera łącznie z tlenem i resztą pary wodnej przechodzą przez intensywną chłodnicę 1, po czym NO w wieży utleniającej 2 przetwarzają się w NO_2 . W dwóch następnych wieżach 3 i 4 od dołu do góry płynie solanka oziębiająca (wodny roztwór azotanu wapniowego chłodzony w amoniakalnym obiegu chłodniczym), przetłaczana pompą 5 ze zbiornika 6. W ten sposób temperaturę w wieżach obniża się do -12°C , a przeciwprądzie kieruje się do nich tlenki azotu z dwóch źródeł: z wieży utleniającej 2, czyli z produkcji, oraz z końcowej fazy „bielenia“ kwasu stężonego w kolumnie 16, kwasu uwalnianego od rozpuszczonego, brunatnego N_2O_4 . Większa część N_2O_4 skrapla się już w wieży 3; resztę NO_2 względnie par N_2O_4 wymywa najpierw w wieży 4 stężony HNO_3 o temp. -10°C , spływający ze zbiornika 7, a następnie w absorberze końcowym 8 kwas 50-proc., podawany obiegowo ze zbiornika 9.

Tworzące się w przebiegu procesu kondensaty kwasowe łącznie z kwasem przemylającym o stężeniu ok. 60% HNO_3 , po przestawieniu zaworów

wprowadza się do kotła z mieszadłami 10, dodając ściśle obliczoną ilość skroplonego N_2O_4 . Po dokładnym wymieszaniu i utworzeniu emulsji pompa 11 przetłacza ciecz do wysokociśnieniowego autoklawu 12 zbudowanego z mocnych blach stalowych, z wyłożeniem aluminiowym. Sprężarki 13 podają tlen pod ciśnieniem 50 at najpierw do zbiorników dozujących 14 i następnie do autoklawu, gdzie przebiega reakcja tworzenia bezwodnego kwasu wg schematu



Proces w autoklawie (o wysokości 8 m i średnicy 1 m), połączony z podwyższeniem temperatury do ok. $80^\circ C$, trwa 1—2 godz. Zanieczyszczony



Rys. III-33. Produkcja bezwodnego kwasu azotowego metodą bezpośrednią

i zabarwiony tlenkami stężony kwas przetłacza się okresowo do zbiornika 15, po czym w kolumnie bielącej 16, chłodzonej w górnej części wodą a ogrzewanej parą w części dolnej, odpędza się tlenki (N_2O_4), a czysty stężony kwas azotowy (praktycznie 99-proc.) ścieka przez chłodnicę 17 do zbiornika 18.

W ten sposób bez kosztownego i uciążliwego odwadniania kwasu rozcieńczonego, łącząc N_2O_4 i O_2 pod wysokim ciśnieniem z obliczoną ilością słabszego kwasu, uzyskuje się bezpośrednio kwas o najwyższym stężeniu. Następnie i ten proces uległ różnorodnym uzupełnieniom i usprawnieniom. Z jednej strony opracowano metody uzyskiwania skroplonego N_2O_4 przez spalenie NH_3 w utleniaczach za pomocą powietrza; z drugiej strony w 1931 r. Wendlandt opracował nową modyfikację swej metody, wykształ-

cając ją jako system ciągły produkcji czystego, stężonego kwasu, a np. Leuna-Werke, podnosząc ciśnienie tlenu do 100 at, zdołały skrócić czas reakcji głównej w autoklawie do ok. 20 min.

Jest to wytyczona ogólnie główna linia ewolucji metod produkcji kwasu azotowego w ostatnich dziesięcioleciach. W rzeczywistości wiele innych operacji związanych bezpośrednio i pośrednio z produkcją kwasu wniosło niemałe aktywa w dziedzinę postępu technicznego. Zmieniały się metody wytwórcze azotanów stanowiących najważniejsze nawozy mineralne i materiały wyjściowe do produkcji niektórych środków wybuchowych stosowanych w górnictwie oraz metody wytwórcze azotynów odgrywających niemałą rolę np. w produkcji barwników syntetycznych. Kwas azotowy i jego pochodne połączyły najściślej przemysł nieorganiczny z organicznym. W wielu precyzyjnych działach wytwórczości chemicznej organiczne nitrozwiązki zajmują czołową pozycję. Właśnie w tej dziedzinie tendencja utylizacji wszelkich produktów ubocznych i odpadków przejawiała się bardzo silnie. Na przykład przy wielu operacjach nitrowania i denitrowania związków organicznych powstające tlenki azotu, uważane dawniej za uciążliwe odpadki, stanowią obecnie — podobnie jak tlenki z wień inwersyjnych — materiał wyjściowy do produkcji stężonego kwasu azotowego.

6. Różne

Zamykając rozdział o ewolucji współczesnego przemysłu nieorganicznego, należy wskazać, że szereg zagadnień z tej dziedziny trzeba świadomie przesunąć do innych rozdziałów, gdyż stanowią one pewne zamknięte i specyficzne problemy związane z tematyką np. nawozową lub elektrochemiczną. Inne, nie mniej ważne osiągnięcia przemysłowe i technologiczne trzeba albo pominąć, albo zinventaryzować tylko ze względu na syntetyczny charakter niniejszego opracowania, mając wciąż w pamięci, że cała współczesna chemia przemysłowa przejawia wielką i wciąż wzrastającą żywotność oraz nieprzeciętną dynamikę twórczą, jakiej nie odnajduje się u podstaw wielu innych działów produkcji przemysłowej.

Wymowną ilustracją tej tezy może być np. produkcja kwasu solnego. W porównaniu z omówionymi właśnie tematami reprezentuje ona raczej — jakby się wydawało — technikę opanowaną do głębi i ustabilizowaną od dawna produkcję. W rzeczywistości i tu dotarły tendencje nowatorskie, postępowe i racjonalizatorskie. Tak więc synteza chlorku winylu wywołała zapotrzebowanie na kwas solny o wysokim stopniu czystości. Tendencja transportowania koncentratów, a nie roztworów wodnych znalazła wyraz w ponawianych usiłowaniach wytwarzania 100-proc. HCl, sprężonego w butlach stalowych.

Przepracowano też na nowo wiele metod produkcji i przeróbki kwasu solnego. Stosuje się np. spalanie czystego chloru w czystym wodorze, aby uzyskać czysty HCl; metodą Hargraevego zamierza się wytwarzać siarczan

sodowy i kwas solny przez działanie SO_2 i O_2 na NaCl w obecności H_2O . Na coraz większą skalę utylizuje się obecnie kwas solny powstający jako produkt uboczny przy chlorowaniu związków organicznych, jak benzen, kwas octowy, a w szczególności kwas otrzymywany przy produkcji trójchloroetyleny; równocześnie zaś uruchomiono (1953 r.) dużą fabrykę chloru (35 t/dobę), przetwarzającą odpadkowy kwas solny zmodernizowaną metodą Deacona itd.

Wielokrotnie głębsza ewolucja objęła dziedzinę związków fosforowych, o których będzie mowa później. Również produkcja związków fluoru rozwija się obecnie na dużą skalę. Fluorowodór zastosowano np. do wyrobu syntetycznego kriolitu, topnika przy elektrolitycznej fabrykacji aluminium, a fluorokrzemiany sodu i potasu znalazły zastosowanie jako przyspieszacze wiązania cementów odpornych na działanie kwasów.

W ten sposób można rozpatrywać jeden dział technologii chemicznej za drugim i nieodmiennie konstatować ciągły ruch, ciągłą krytykę, ciągłą zmienność metod i wielką zdolność adaptacji nowoczesnych metod chemii przemysłowej do zmiennych wymagań technicznych i gospodarczych.

Rozdział V

ELEKTROCHEMIA

1. Rozwój elektrochemii przemysłowej

Podkreślano już (cz. II, rozdz. V), że elektrochemia zrewolucjonizowała metody otrzymywania różnych surowców i materiałów pomocniczych, że spowodowała powstanie i rozwój nowych, a obecnie potężnych już przemysłów, że swoimi metodami przeniknęła szeroko do wielu innych działów techniki. Niektóre z zadań przemysłowych mogły być zrealizowane jedynie dzięki zastosowaniu metod elektrochemicznych; inne jak produkcja sody żrącej i potażu, chloru i wodoru, cynku, miedzi, sodu metalicznego itp., mogą rozwijać się w obu kierunkach: czysto chemicznym i elektrochemicznym.

W ubiegłych dziesięcioleciach ustaliły się dość wyraźne wyniki współzawodnictwa tych metod. Na przykład jeszcze w latach dwudziestych produkcja chloru gazowego była znikomo mała; obecnie jest to potężny przemysł produkujący w skali światowej powyżej 4 milionów ton chloru rocznie przy całkowitej przewadze metody elektrolitycznej. W zakresie fabrykacji sody żrącej w latach dwudziestych 70% stanowił produkt kaustyfikacji sody amoniakalnej, a 30% — produkt otrzymany metodą elektrolityczną; obecnie, niezależnie od silnego wzrostu produkcji sumarycznej, cyfry te odwróciły się, gdyż ok. 70% przypada już na sodę wytworzoną metodą elektrolityczną. Produkcja cynku elektrolitycznego

w stosunku do całej wytwórczości w 1915 r. wynosiła w skali światowej zaledwie 0,03%, obecnie sięga 50%, a np. miedź poddawana jest procesowi rafinacji elektrolitycznej praktycznie w 100%.

Przyczyny tego wszechstronnego i szybkiego rozwoju elektrochemii były różnorodne. Badania naukowe mają w tym zakresie olbrzymie osiągnięcia; o ile w drugiej połowie XIX w. wysiłek badawczy koncentrował się na chemii barwników, o tyle w początkowych dziesięcioleciach bieżącego wieku zainteresowanie przesunęło się m. in. na elektrochemię. Szereg procesów chemicznych wymagających bardzo wysokich temperatur został zrealizowany w praktyce przemysłowej dopiero po zastosowaniu pieców elektrycznych, umożliwiających nieosiągalną w inny sposób koncentrację ciepła w małej przestrzeni.

Procesy elektrochemiczne są na ogół procesami ciągłymi, często umożliwiającymi eliminowanie wszelkich reakcji ubocznych, a ich produkty są niejednokrotnie najwyższego gatunku i o znormalizowanej jakości. Na przykład standartowa miedź elektrolityczna zawiera 99,96% Cu. Wreszcie dla powstających wielkich centrali energetycznych przemysł elektrochemiczny, w szczególności zaś przemysł elektrotermiczny, był najbardziej pożądanym z konsumentów: odbierał on przeważnie bardzo duże ilości energii elektrycznej, równomiernie w ciągu całej doby, łagodząc ostrość zagadnienia tzw. szczytów zapotrzebowania. Wymienione bodźce sumowały się powodując, że metody elektrochemiczne z upływem czasu obejmowały coraz szerszy zakres funkcji w przemyśle chemicznym. Konkretnym odbiciem obecnego stanu rzeczy jest również współczesna systematyka procesów elektrochemicznych⁷⁰.

W niniejszym opracowaniu omówione zostaną najważniejsze osiągnięcia współczesnej elektrochemii przemysłowej w następujących dwóch dziedzinach:

1) w zakresie elektrolizy roztworów wodnych soli, tj. procesów, w których prąd elektryczny jest istotnym promotorem danych reakcji chemicznych;

2) w zakresie elektrotermii ciał stałych, tj. procesów, w których reakcje chemiczne zachodzą bez bezpośredniego współudziału prądu, mającego tu zadanie ograniczone do wytworzenia i utrzymania wysokiej temperatury oraz dostarczenia niezbędnych ilości ciepła do podtrzymania przebiegu reakcji endotermicznych.

Obok elektrometalurgii osiągnięcia w wymienionych działach są najbardziej typowe dla elektrochemii.

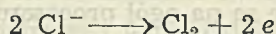
2. Elektroliza roztworów wodnych

Posługiwanie się procesami elektrolitycznymi do wydzielania określonych pierwiastków lub grup z ich związków za pomocą stałego prądu elektrycznego wyprzedziło teoretyczne rozpoznanie istoty mechaniki jo-

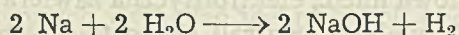
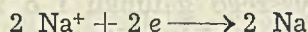
nowej i elektronowej, odgrywającej decydującą rolę w tych procesach. Gdy jednak zostały ugruntowane pierwsze fundamenty teoretyczne nauki o dysocjacji i jonizacji związków nieorganicznych w roztworach wodnych, ok. 1910 r. nastąpił okres wielkiego rozwoju elektrolizy stosowanej. Do najbardziej rozwiniętych procesów przemysłowych należy obecnie elektroliza chlorków alkalicznych (NaCl i KCl).

Nie wchodząc bliżej w zagadnienia natury teoretycznej trzeba jednakże podkreślić, że proces elektrolizy roztworów wodnych, np. NaCl, nie jest ani tak prosty, ani tak jednokierunkowy, jakby na pierwszy rzut oka się wydawało. Przebieg procesu zachodzącego w komórce elektrolitycznej przedstawia się schematycznie następująco:

Reakcja na anodzie:



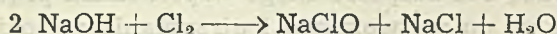
Reakcje na katodzie:



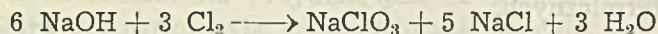
Praktycznym celem tego procesu wymagającego nakładu energii są właśnie wyżej wymienione reakcje rozkładu soli i wody. Ubocznie mogą jednak zachodzić i istotnie zachodzą różne reakcje wtórne, których rozmiar i natężenie zależą od głównych parametrów ruchowych. Przede wszystkim więc w miarę przebiegu procesu elektrolizy wzrasta stężenie wodorotlenku sodowego przy katodzie, wskutek czego do roztworu wchodzi nowy czynnik, mianowicie jony OH^- .

Prędkość wędrówki jonów nie jest identyczna, np. w temperaturze pokojowej jony OH^- wędrują do anody kilkakrotnie prędzej, niż jony Cl^- . Jeżeli zaś na anodzie następować będzie rozładowywanie jonów OH^- , to obok chloru zacznie się tam wydzielać tlen reagujący niezwłocznie z węglem anodowym do CO_2 . Wskutek tego powstawałyby duże straty prądu, a wydzielający się chlor byłby zanieczyszczony dwutlenkiem węgla.

Podobnie, gdyby doszło do zetknięcia między NaOH i Cl_2 , byłyby możliwe następujące reakcje uboczne: w roztworze zimnym



w roztworze gorącym



Zarówno podchloryn, jak i chloran atakują silnie anody grafitowe tworząc CO_2 , a w konsekwencji zanieczyszczają roztwór wodorotlenku pewnymi ilościami węglanu sodowego; straty prądu będą zaś tym większe im więcej zregeneruje się NaCl rozłożonego uprzednio na NaOH i Cl_2 .

Te komplikacje w dużej mierze mogą być opanowane przez zachowanie kilku podstawowych założeń technologicznych. Tak więc aby nie dopuścić do mieszania się anolitu z katolitem, co jest najbardziej zasadniczym wa-

runkiem prawidłowości ruchu, trzeba zastosować jedną z następujących alternatyw konstrukcyjno-ruchowych:

a) katodę rtęciową oraz rozkład utworzonego amalgamatu poza układem elektrolizy; albo

b) przeponeę oddzielającą katolit od anolitu. Wykorzystanie tej zasady doprowadziło do opracowania i zrealizowania szeregu tzw. metod diafragmowych, operujących bądź to przeponami półprzepuszczalnymi, bądź też diafragmami przepuszczalnymi; i wreszcie

c) metodę dzwonową (warstwową), nie wymagającą stosowania diafragmy, a polegającą na wykorzystaniu znacznych różnic ciężaru właściwego cieczy anodowej i katodowej.

Ponadto, aby ograniczyć straty ciepła i prądu oraz zredukować do minimum niebezpieczeństwo wydzielania się na anodzie O_2 względnie CO_2 , pracuje się przy podwyższonej temperaturze elektrolitu, przy doborze odpowiednich elektrod i przy zachowaniu wysokiego stężenia roztworu; wreszcie ważne jest użycie możliwie czystych surowców, a więc soli zawierającej co najmniej 98,5% $NaCl$ obok niedużych ilości jonów Ca^{++} , SO_4^{--} , części nierozpuszczalnych i śladów takich zanieczyszczeń, jak związki żelaza, magnezu itp., oraz stosowanie miękkiej wody do przygotowania elektrolitu.

Jedną z najwcześniejszych metod elektrolizy roztworów wodnych soli była metoda rtęciowa. W tym przypadku materiał katodowy, a więc rtęć, bierze bezpośrednio czynny udział w reakcji chemicznej, a niebezpieczeństwo procesów wtórnych wywołanych wędrówką jonów wodorotlenowych do anody jest z samego założenia wykluczone. Wydzielający się na katodzie sól względnie potas jest zatrzymywany w postaci metalicznej przez rtęć. Ponieważ jednak przy wyższym stężeniu Na lub K nastąpiłby gwałtowny rozkład amalgamatu połączony z wydzieleniem wodoru i wymieszaniem elektrolitu oraz zachodziłoby zjawisko gęstnienia rtęci, przeto z elektrolizera odprowadza się amalgamat już przy zawartości ok. 0,2% Na . Następnie poddając ten amalgamat rozkładowi poza układem w czystej, wolnej od chlorków wodzie uzyskuje się stężony (do 50%) i szczególnie czysty roztwór $NaOH$.

Stopniowo nowsze metody o lepszej wydajności energetycznej i bardziej uproszczonym mechanizmie ruchowym poczęły wypierać pierwsze elektrolizery tego typu (Castnera). Ale ostatnio, wobec wzrostu zapotrzebowania na bardzo czysty ług sodowy (np. dla fabryk jedwabiu sztucznego), a w czasach wyjątkowych również ze względu na trudności w uzyskaniu azbestu metoda rtęciowa powróciła do swego znaczenia (systemy: Castnera, Solvaya, Krebsa-Udecholma, Kellnera, Whitinga, Wildermana i in.).

Do najbardziej rozpowszechnionych typów należą elektrolizery diafragmowe. Diafragmy półprzepuszczalne, tj. nie stawiające zbyt dużego oporu dla przepływu prądu, a równocześnie trudniej przepuszczalne dla elektrolitu, buduje się zwykle z cementu z dodatkiem ok. 30% $NaCl$,

który po skrzepnięciu cementu wyługuje się z diafragmy. W celu utrzymania wysokiego stężenia elektrolitu, w środku komory anodowej umieszcza się perforowane naczynie wypełnione stałą solą. Ruch prowadzi się w temperaturze ok. 94°C (ogrzewanie parowe) pod małym podciśnieniem odprowadzając ekshaustorami produkty gazowe. Bilansując wyniki ruchowe fabryk posługujących się diafragmą półprzepuszczalną trzeba jednak przyznać, że i w tym wypadku chlor jest zanieczyszczony pewnymi ilościami dwutlenku węgla, co oczywiście powoduje i odpowiednie straty prądu.

Trudności te zostały opanowane w znacznie wyższym stopniu po zastosowaniu elektrolizerów o diafragmach filtracyjnych, przepuszczalnych. Istota nowości tej metody polega na stałym ruchu elektrolitu od anody poprzez diafragmę do katody, a więc w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu jonów wodorotlenowych. Metoda ta, należąca obecnie do najbardziej rozpowszechnionych w przemyśle, została wykształcona w dwóch głównych alternatywach: z pionowym (cylindrycznym) oraz z poziomym ustawieniem diafragmy. Przykładem rozwiązania pierwszego, posiadającego w praktyce kilka odmian konstrukcyjnych, jest np. elektrolizer Gibbisa, przedstawiony na rys. III-34.

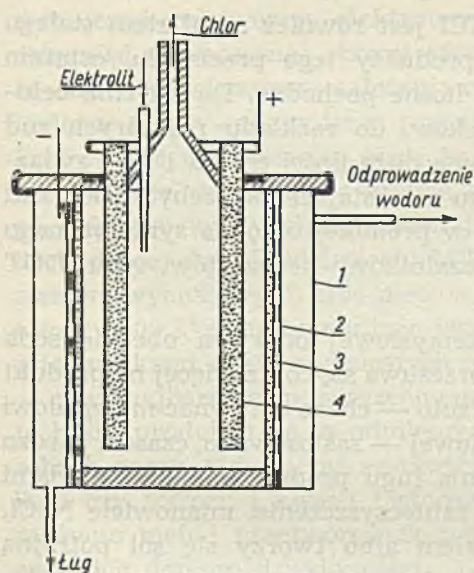
Każda z komórek elektrolitycznych Gibbisa jest samodzielnym urządzeniem przetwórczym. Średnica cylindra katodowego 2, zbudowanego z perforowanej blachy stalowej, a wyłożonego na całej swojej wysokości diafragmą azbestową 3, wynosi 600 mm; wysokość cylindra dochodzi do 1 m. Elektrolit wprowadzony lejem od góry elektrolizera przesącza się stale z przestrzeni anodowej przez diafragmę i perforowaną katodę do zewnętrznego, stalowego zbiornika 1. Tu z górnej części odprowadza się wodór, a otworem dolnym odcieka rozcieńczony roztwór NaOH z resztą nieprzetworzonej solanki. Napięcie na zaciskach wynosi 3,6 V; gęstość prądu 5 A/dcm²; temperatura ruchowa 65°C; zużycie anody 4 na tonę wytworzonego NaOH ok. 8 kg.

Do tej samej grupy należą np. elektrolizery Krebsa, stosujące napięcie na zaciskach 3,7 V oraz gęstość prądu 7 A/dcm², za pomocą których uzyskuje się chlor o zawartości do 95% czystego Cl₂ i bardzo czysty wodór. Za najbardziej wydajne pod względem energetycznym uchodzą elektrolizery Hookera „S“; wg informacji cytowanych w literaturze napięcia wynosi tu 3,5 V, gęstość prądu 6 A/dcm², uzysk NaOH na dobę i jednostkę roboczą ponad 200 kg, a w przeliczeniu na 1 kWh 400—420 g NaOH i 380 g Cl₂; trwałość anody wynosi od 350 do 600 dni roboczych, a trwałość diafragmy 175—250 dni, w zależności od stopnia oczyszczenia surowca⁷¹.

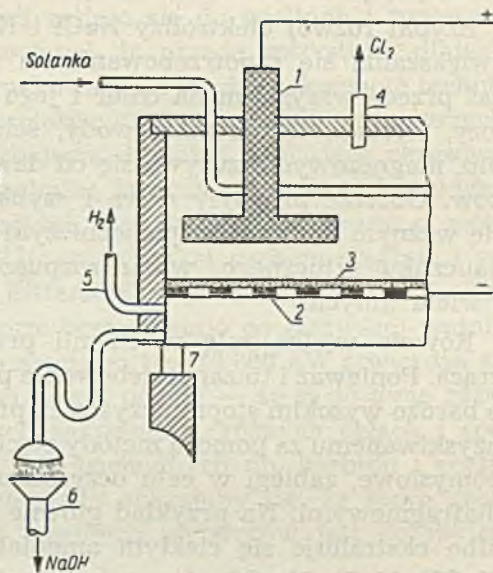
Reprezentantem drugiego rozwiązania są elektrolizery znane i szeroko rozpowszechnione pod nazwą Siemens-Billitera. Buduje się je w postaci dużych skrzyń stalowych, wyłożonych wewnątrz materiałem odpornym na wpływy chemiczne. Równoległe do dna skrzyni rozciągnięta jest siatka katodowa z drutów stalowych o średnicy 3—4 mm, pokryta diafragmą

sporządzoną z włókien azbestowych i z siarczanu barowego. Nad diafragmą umocowane są anody grafitowe.

Fragment elektrolizera z diafragmą poziomą Siemens-Billitera przedstawiono na rys. III-35. Anoda 1 i katoda 2 połączone są normalnie ze źródłem prądu stałego. Powierzchnia poziomo umieszczonej katody pokryta jest diafragmą 3. Roztwór soli przesącza się przez diafragmę i przez perforowaną (albo siatkową) katodę do dna skrzyni, skąd jako roztwór ługu odpływa przelewem 6 do dalszej przeróbki. Z górnej części skrzyni przewodem 4 odprowadza się gazowy chlor, a przewodem dolnym 5 od-



Rys. III-34. Schemat cylindrycznego elektrolizera Gibbsa



Rys. III-35. Fragment elektrolizera z diafragmą poziomą systemu Siemens-Billitera

chodzi wodór. Skrzynia ustawiona jest jak zawsze na izolatorach 7. Pojemność prądowa wanny wynosi od 2 000 do kilkunastu tysięcy amperów, przy czym gęstość prądu (anodowa) waha się od 5 do 10 A/dcm². Napięcie na zaciskach wynosi od 3,5 do 4,7 V, a temperatura ruchowa ok. 90°C. Stężenie produkowanego ługu dochodzi do 130 g NaOH na litr (albo do 200 g KOH na litr), Cl₂ zawiera do 1,5% CO₂, wydajność prądowa waha się ok. 95%. Rezultaty są więc w porównaniu z innymi metodami dość korzystne⁷².

Jest zrozumiałe, że nawet najlepsza diafragma stawia pewien opór przy przepływie prądu. Na tym tle zrodziła się koncepcja prowadzenia elektrolizy bez diafragmy i bez stosowania katody rtęciowej. Wykorzystano tu zjawisko, zgodne z obliczeniami teoretycznymi i z praktyką ruchową, że różnica ciężarów właściwych spowodowana różnicą stężeń katolitu i anolitu jest dostatecznie duża, aby można było zrezygnować ze stoso-

wania przepony, oczywiście pod warunkiem, że wyeliminuje się burzący naturalne uwarstwienie cieczy ruch turbulentny, powodowany wydzielaniem się wodoru. Na tej podstawie powstała początkowo w fabryce chemicznej w Aussig tzw. metoda dzwonowa; istota tej metody polegała na umieszczeniu katody poza obszernym dzwonem anodowym, co utrudniało mieszanie się anolitu z katolitem⁷³; poszczególne elektrolizery typu Aussig były tak małe, że średnie instalacje tego typu wymagały by dysponowania np. 25 tys. jednostek dzwonowych. Toteż w latach następnych (1910 r. i później) zgłoszono wiele usprawnień i odmian tej metody (np. metoda Billiter-Leykam i in.).

Szybki rozwój elektrolizy NaCl i KCl jest również rezultatem stałego zwiększania się zapotrzebowania na produkty tego przemysłu, ostatnio zaś przede wszystkim na chlor i jego liczne pochodne. Do bielenia celulozy, włókna, chlorowania wody, ścieków, do rozkładu niektórych rud (np. magnezowych) zużywa się od dawna duże ilości chloru i jego związków. Obecnie przybyły nowe i szybko wzrastające potrzeby; chlor stał się ważnym materiałem pomocniczym w produkcji włókna syntetycznego kauczuku sztucznego, wielu rozpuszczalników, preparatów typu DDT i wielu innych.

Równie wielką rolę w chemii przemysłowej odgrywa obecnie soda żrąca. Ponieważ i tu zapotrzebowanie przesuwa się coraz więcej na produkt o bardzo wysokim stopniu czystości, przeto — chcąc dorównać materiałowi uzyskiwanemu za pomocą metody rtęciowej — zastosowano, czasem bardzo pomysłowe, zabiegi w celu oczyszczania ługu produkowanego metodami diafragmowymi. Na przykład główne zanieczyszczenie, mianowicie NaCl, albo ekstrahuje się ciekłym amoniakiem albo tworzy się sól potrójną $\text{NaOH} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ i w tej postaci usuwa się go z roztworu.

Ważnymi produktami rynkowymi są liczne chloropochodne nieorganiczne: podchloryny, chloryny, chlorany i nadchlorany; metody otrzymywania tych produktów zostały unowocześnione i zrationalizowane przez zastosowanie wyższych ciśnień, próżni, obniżonej temperatury względnie przez zwiększenie intensywności produkcji w nowej aparaturze.

Produkcję chlorynu sodowego NaClO_2 , silnego środka utleniającego, podjęto w 1940 r. na większą skalę przemysłową. Obecnie duże znaczenie jako materiały wyjściowe do produkcji ważnych katalizatorów uzyskały takie chloropochodne, jak AlCl_3 , SbCl_3 i SbCl_5 , BeCl_2 , FeCl_2 i FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 , TiCl_3 i in. Chlorki siarki S_2Cl_2 i SCL_2 służą nie tylko do zimnej wulkanizacji kauczuku oraz do chlorowania półproduktów organicznych ale również, podobnie jak fosgen (COCl_2), odegrały niemałą rolę przy fabrykacji gazów bojowych w okresie pierwszej wojny. Wreszcie chlor działa bardzo energicznie na wiele związków organicznych: nie nasyconych typu acetyleny i etyleny oraz na związki aromatyczne; liczne szeregi takich chloropochodnych znajdują zastosowanie jako materiały wyjściowe do otrzymywania związków o podwójnym wiązaniu

(np. chlorek winylu) albo do zastępowania grupy Cl przez grupy OH, NH₂, H₂ itd.

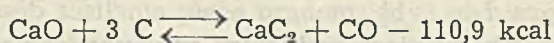
Tak więc łańcuch wytwórczy, zaczynający się w elektrolizerach soli, jest bardzo długi i w najwyższym stopniu zróżnicowany pod względem wartości użytkowych poszczególnych produktów.

3. Procesy elektrotermiczne

Początki elektrotermii przemysłowej przypadają na koniec ubiegłego wieku lub też na sam przelom stulecia. Jeżeli mimo to cały kompleks techniczno-przetwórczy elektrotermii zalicza się do wielkich i typowych osiągnięć nowoczesnej chemii stosowanej, to przede wszystkim dlatego, że zarówno podstawowe założenia ruchowe jak i ich konsekwencje technologiczne uległy całkowitemu przewartościowaniu w czasach najnowszych. Porównując np. pierwsze piece karbidowe, tyglowe, pracujące okresowo, niewydajnie, produkujące prawie techniką laboratoryjną bloki karbidowe po 300—400 kg z najnowocześniejszymi, gigantycznymi piecami o mocy dochodzącej do kilkudziesięciu MW⁷⁴, pracującymi ruchem ciągłym i systemem wyciekowym, albo piece z Bitterfeld do produkcji białego fosforu o mocy 500 kW, funkcjonujące jeszcze bezpośrednio po pierwszej wojnie, z jednostkami z lat trzydziestych o mocy po 10—12 000 kW stwierdza się — przy najbardziej powierzchownej nawet ocenie — że są to dwie różne techniki produkcyjne, o odmiennych założeniach, różnych celach i sposobach pracy. Gdyby zaś zestawić listę pochodnych np. karbidu i acetyleny czy fosforu i kwasu fosforowego, to okazałoby się, że spora część zarówno metod przetwórczych jak i samych wytworów jest dorobkiem ostatnich dopiero dziesięcioleci.

Cała dziedzina elektrotermii jest obecnie szeroko rozbudowana. Do najważniejszych jednak produktów przemysłowych tej grupy należą: węgiel wapnia CaC₂ (karbid), biały fosfor i karborund; toteż na tej problematyce technologicznej należy skupić główną uwagę.

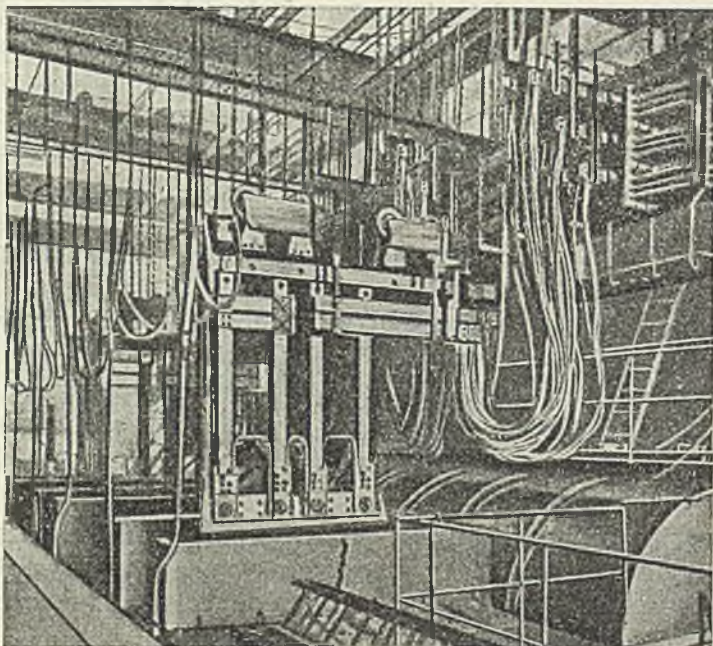
Reakcja tworzenia karbidu jest endotermiczna i odwracalna: wyrazić ją można równaniem



Aby zainicjować tę reakcję niezbędne jest doprowadzenie mieszanki wsadowej, składającej się z wapna palonego i koksu, do bardzo wysokiej temperatury, rzędu 2400—2500°C. W tych warunkach w piecu elektrycznym tworzy się faza ciekła: CaO + CaC₂, w której rozpuszczają się dalsze ilości CaO i reagują z węglem w myśl powyższego równania. Gdy ten stan jest już w piecu osiągnięty, poziom temperatury dostosowuje się do pożądanej jakości karbidu. Np. do wytworzenia karbidu o najwyższej możliwej teoretycznie — przy idealnie czystych surowcach — zawartości CaC₂, tj. ok. 94%, temperatura musiałaby być utrzymana na poziomie

2290°C. Bierze się jednak pod uwagę, że dysocjacja karbidu zaczyna się przejawiać już powyżej 1800°C, a w temp. 2500°C karbid byłby całkowicie rozłożony na składniki elementarne. W ruchu fabrycznym najczęściej utrzymuje się temperaturę w granicach 1900—2000°C, co odpowiada karbidowi 80—83-proc. i zapewnia stan wysokiej płynności stopu.

Piec karbidowy jest piecem łukowo-oporowym. Ciała stałe, nie przewodzące prądu, stają się często zupełnie dobrymi przewodnikami w stanie stopionym. Taki właśnie przypadek zachodzi z karbidem stopionym w piecu, przy czym jego opór uzależniony jest od zawartości CaO w stopie: przy wzroście CaO w mieszaninie aż do 30% opór elektryczny stale wzrasta, a powyżej tej granicy — spada.



Rys. III-36. Piec karbidowy trójfazowy na 8000 kW systemu Helfensteina

Nowoczesne, odciekowe piece karbidowe, pracujące metodą ciągłą, wprowadzone zostały do przemysłu przez A. Helfensteina w 1904 r.; prototyp takiego pieca na prąd zmienny o mocy 3000 kW wytrzymał próbę eksploatacji, a jego moc była następnie systematycznie powiększana do ok. 8000 kW. Piec karbidowy Helfensteina przedstawiony jest na rys. III-36.

I w tym wypadku dźwignią rozwojową produkcji karbidu był przemysł azotowy, który w drugim i trzecim dziesięcioleciu bieżącego wieku przetwarzał coraz większe ilości karbidu na cyjanoamidek wapniowy (azotniak); następnie jednak syntezę oparte na acetylenie jako materiały wyj-

ściowym przyspieszyły tempo rozwojowe do tego stopnia, że produkcja karbidu w ciągu ostatniego pięćdziesięciolecia (1906—1955 r.) wzrosła więcej niż 20-krotnie⁷⁵.

Refleksy tego rozwoju ilościowego można odnaleźć również i w konstrukcji coraz intensywniej pracujących jednostek piecowych. Buduje się je obecnie jako obszerne naczynia ujęte z zewnątrz w silną konstrukcję stalową, ustawioną na wysokim podeście; ściany wewnętrzne pieca sporządza się z dobrego materiału ogniotrwałego, a dno wykłada się płytami elektrodowymi albo płasko, albo z graniastymi występami umieszczonymi naprzeciwko właściwych elektrod (tworzącymi tzw. elektrody denne). W dolnej części pieca, w jego ścianie czołowej, odpowiednio do elektrod rozmieszczone są otwory wyciekowe dla karbidu, a między nimi, nieco poniżej, wykonuje się czasem mniejsze otwory do odprowadzania stopów cięższych (żelazokrzemu), nie mieszających się z karbidem. Jeżeli chodzi o zabezpieczenie ścian pieca przed działaniem wysokiej temperatury, jakiej w zasadzie nie wytrzymuje żaden ze znanych materiałów ogniotrwałych, to miarodajna jest reguła, że najbardziej odporną na trudne warunki pracy jest zwykle ta substancja, która w danych warunkach powstaje. W omawianym przypadku jest nią właśnie sam karbid, oblepiający i chroniący ściany pieca.

Z punktu widzenia elektrotechniki rozróżnia się piece jednofazowe (np. systemu Migueta) i piece trójfazowe. Te ostatnie są w przemyśle najczęściej stosowane, a ze względu na rozmieszczenie ruchomych elektrod mogą występować w następujących odmianach:

a) jako piece asymetryczne, w których trzy pakiety elektrod ustawione są w jednym szeregu obok siebie,

b) jako piece asymetryczne, w których elektroda środkowa wysunięta jest nieco naprzód,

c) jako piece symetryczne, w których trzy pakiety elektrod rozmieszczone są w równej od siebie odległości, w wierzchołkach trójkąta równobocznego.

Nomenklaturę „asymetryczne“ i „symetryczne“ stosuje się tylko ze względu na sposób zasilania pieca prądem, gdyż pod względem konstrukcyjnym piece asymetryczne są w najwyższym stopniu symetryczne. Różnice w rozmieszczeniu elektrod mają znaczenie dość zasadnicze. Prąd płynący przez każdą z elektrod powoduje powstawanie prądów indukcyjnych w przewodach dwóch innych elektrod. Ponieważ przy szeregowym ustawieniu elektrod odległości, a więc i wpływy indukcyjne między elektrodami są różne, przeto i obciążenie prądem poszczególnych pakietów jest zróżnicowane; w rezultacie jedna z elektrod pracuje intensywniej („faza dzika“) niż pozostałe⁷⁶. Piece asymetryczne buduje się albo jako piece prostokątne (najczęściej), albo jako piece owalne; piece symetryczne zaś otrzymują zewnętrzną formę trójkąta o zaokrąglonych narożnikach, albo

też formę kolistą. W piecach okrągłych straty ciepłe wskutek promieniowania i przewodzenia są znacznie mniejsze niż w piecach prostokątnych, mających przy takiej samej mocy większą powierzchnię. Dla przykładu można przytoczyć, że powierzchnia dna w piecu trójfazowym o mocy 20 tys. kW przy kształcie prostokątnym wynosi 60 m², a przy kształcie okrągłym — tylko 32 m². Różnice są więc dość znaczne.

Problematyka ruchowa pieca karbidowego, pomimo tak znacznego postępu w dziedzinie automatyzacji obsługi w ostatnich dziesięcioleciach, nie jest całkiem prosta. Teoretycznie na tonę CaC₂ należy wprowadzić do pieca 875 kg czystego CaO i 562 kg czystego, elementarnego węgla. Ponieważ w rzeczywistości stosuje się techniczne wapno palone i koks, toteż na 1 t 80—85-proc. karbidu zużywa się średnio 950—1000 kg wapna i od 600 do 680 kg koksu lub antracytu. Gdy dawniejsze piece okresowe na 1 t wytworzonego CaC₂ zużywały do 7500 kWh energii elektrycznej i ok. 90 kg elektrod, to obecnie zużycie prądu zredukowane zostało do 3200 kWh (lub niżej), a zużycie elektrod doprowadzono — w korzystnych warunkach — do ok. 20 kg, dochodząc w trudniejszych warunkach ruchowych nawet do ok. 40 kg na tonę karbidu.

Wahania w konsumpcji prądu są zresztą uzależnione od jakości produkowanego karbidu⁷⁷. Ponadto wydajność energetyczna i materiałowa pieca jest w pewnej mierze funkcją jakości przetwarzanych surowców. Ponieważ zaś zanieczyszczenia wapna i koksu sumują się w produkcie gotowym oraz bardzo często utrudniają przebieg procesu, a niektóre z nich obniżają silnie wartość karbidu, przeto przemysł ten musi stawiać dość wysokie wymagania co do jakości obu materiałów wyjściowych. Na przykład MgO i Al₂O₃ powodują zgęstnienie stopu w piecu, a więc utrudniają wyciek; tlenki żelaza i krzemu tworzą żelazokrzem, produkt w postaci stopionej niebezpieczny dla dna pieca. Zanieczyszczeniami szczególnie obciążającymi są związki fosforu i siarki; obniżają one wartość karbidu, a przy wytwarzaniu acetyleny związki fosforowe mogą utworzyć samozapalny PH₃ (niebezpieczna zawartość w gazie już powyżej 0,06% obj. PH₃).

Powszechnie wymaga się więc, by koks (najlepiej hutniczy wysokotemperaturowy) względnie stosowany ostatnio półkoks dostarczany do fabrykacji CaC₂ zawierał mało popiołu i wody, by wykazywał wysoki stopień wytrzymałości mechanicznej, oraz wysoki współczynnik oporu elektrycznego⁷⁸. Wapno zaś musi być dobrze wypalone (tj. wolne od węglanu i wodorotlenku), suche, z jak najmniejszą zawartością zanieczyszczeń, w szczególności ilość P₂O₅ nie powinna przekraczać 0,004%, a udział SiO₂ winien wynosić poniżej 2,0%. W niektórych krajach (Szwecja, Norwegia, Jugosławia) zamiast koksu stosuje się czasem węgiel drzewny, surowiec posiadający w tym wypadku bardzo wiele zalet z wyjątkiem wytrzymałości mechanicznej. Do pieca karbidowego wprowadza się porcjami możliwie jednorodną mieszaninę koksu i wapna, o określonym uziarnieniu (orzecz), suchą i wolną od pyłu.

Gotowy, stopiony karbid odprowadza się trzema otworami wyciekowymi (z pieców trójfazowych) wg ustalonej kolejności. Otwory te są po przednim wycieku zasklepione karbidem zakrzepłym w niższej temperaturze; aby więc dostać się do ciekłego „bagna“ karbidowego i spowodować jego wyciek, przetapia się otwory prądem za pomocą małej, lecz długiej elektrody, o średnicy 10—15 cm umieszczonej na zewnątrz pieca na ruchomym podeście, tworząc spięcie (łuk elektryczny) między skrzepem tkwiącym w otworze wyciekowym a końcem elektrody. Po przetopieniu otworu rozpalony do białości karbid wylewa się strumieniem z pieca, podobnie jak żelazo z wysokich pieców lub żużel z generatorów tlenowo-odciekowych. W czasie wycieku pobiera się tzw. „próby łyżkowe“ lub chwytą odpryski karbidu w celu prowadzenia analitycznej kontroli jakości produkowanego CaC_2 .

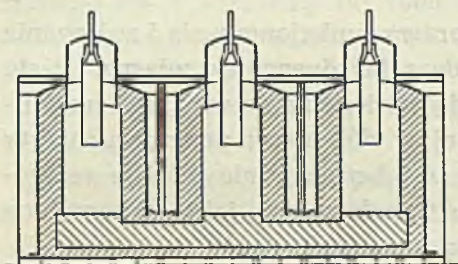
Drugim ważnym zagadnieniem jest sprawa funkcjonowania i zużywania cennego materiału elektrodowego. Każda z faz dysponuje własną, często chronioną płaszczem blaszanym elektrodą zawieszoną na dźwigach umożliwiających podnoszenie i opuszczanie jej w dół pieca; poprzez uchwyty metalowe głowica elektrody połączona jest bezpośrednio i ściśle ze źródłem prądu. Zarówno stojący w pobliżu transformator, jak i wspomniane uchwyty są intensywnie chłodzone wodą.

Stosowane najczęściej w przemyśle prostokątne elektrody blokowe składają się z trzech dokładnie spojonych ze sobą części, tworzących pakiet o wymiarach w przekroju poprzecznym np. 500×1500 mm, zasilany z jednej fazy. Gęstość prądu przepływającego przez takie bloki zależy zarówno od typu pieca, jakości i wielkości elektrod, jak i od wymagań ruchowych (temperaturowych) pieca; normalnie wynosi ona 8—10 A/cm², przy napięciu sięgającym — w dużych jednostkach piecowych — od 90 do ok. 150 V. Elektrody takie pracują okresowo, tzn. po zużyciu ok. czterech piątych ich długości przerywa się dopływ prądu na danej fazie, wyciąga się w górę uchwyt metalowy z niedopałem i podłącza się nowy, przygotowany pakiet elektrodowy. Taka operacja nie trwa zwykle dłużej niż kilkanaście minut.

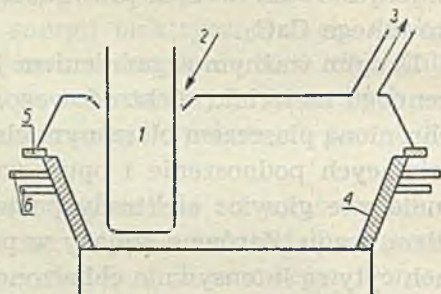
Niemniej jednak połączone z tym systemem niedogodności i straty są dość znaczne. Dlatego też od dawna podejmowane były liczne próby i różnorodne wysiłki nowatorskie, zmierzające do zastąpienia elektrody blokowej elektrodą ciągłą. Na przykład próbowano posługiwać się albo przedłużanymi elektrodami o przekroju okrągłym, o nagwintowanych na wzór części rurociągowych zakończeniach, które — bez zatrzymywania ruchu pieca — dośrubowywano do reszty zużytej elektrody, albo też ogrzaną do temperatury ok. 100°C, rozdrobioną masę elektrodową nakładano do form nadbudowanych nad pracującą elektrodą, a wypalanie masy następowało już w piecu, przy stopniowym obniżeniu elektrody w kierunku strefy reakcyjnej. W ten sposób powstały różne rodzaje elektrod ciągłych,

pracujących nie zawsze bez trudności, jak np. elektrody Söderberga, Migueta i in. Również w Polsce wypracowano po wojnie w fabrykach karbidu własny typ elektrody ciągłej⁷⁹.

Najważniejszym i najtrudniejszym zagadnieniem związanym z pracą pieców karbidowych było jednak od początku ujęcie i wykorzystanie wielkiego i cennego produktu ubocznego reakcji, jakim jest tlenek węgla. Na każdą tonę wytworzonego 80—83-proc. karbidu tworzy się w piecu 300—350 Nm³ CO, reprezentującego ok. 20% wartości cieplnej wprowadzonego do procesu koksu. Wydzielający się na całej powierzchni pieca gaz po zetknięciu się z powietrzem w najlepszym razie spala się bezużytecznie; utrudnia to pracę na górnym podejściu pieca i powoduje niszczenie mate-



Rys. III-37. Zamknięty piec karbidowy trójfazowy (Helfensteina)



Rys. III-38. Nowoczesny zamknięty piec karbidowy: 1 — elektroda, 2 — wprowadzenie koksu i wapna, 3 — odprowadzenie gazów i pyłu, 4 — obmurowanie ogniotrwale, 5 — zamknięcie piaskowe, 6 — pierścienie wzmacniające

riału. Równocześnie przez otwartą górę pieca uchodzi ok. 6% wapna w postaci subtelnej mgły i jako żrący pył osadza się w najbliższej okolicy pieca karbidowego. Od dawna więc dążono do zbudowania pieców zamkniętych, umożliwiających zużytkowanie CO i zapobiegnięcie uciążliwemu pyleniu. Pierwsze rozwiązanie dał już Helfenstein, nakrywając oddzielnie trzy części pieca, odpowiadające trzem fazom prądowym (rys. III-37).

Pierwsze wyniki pracy pieców tego typu nie były jednak zadowalające. Napelnianie pieców surowcem i regulowanie odległości elektrod od dna pieca zostało w ten sposób utrudnione, a gazy były często zanieczyszczone. Próbowano więc różnych udoskonaleń i zgłoszono w tej dziedzinie wielką liczbę pomysłów ujętych w zastrzeżenia patentowe. Sprawy nie można i obecnie uważać za całkowicie rozstrzygniętą, a w przemyśle karbidowym pracują nadal piece otwarte, spalające wydzielający się gaz; niemniej jednak trzeba stwierdzić, że ilość pieców zamkniętych wzrasta, utylizując coraz większe ilości CO w różny sposób. Na rys. III-38 przedstawiono raz większe ilości CO. Na rys. III-38 przedstawiono schemat jednego z typowych, nowoczesnych, zamkniętych pieców karbidowych.

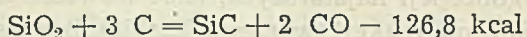
Od 1936 r. buduje się również piece karbidowe w ten sposób, aby cały produkowany materiał ściekał w stanie gorącym bezpośrednio z pieca do dużych bębnow obrotowych (o długości do 30 m), lekko pochylonych, w których następuje ochłodzenie i rozdrobnienie bardzo twardego materiału. Jeszcze ważniejsze są może próby przeprowadzone z pomyślnymi rezultatami na skalę półtechniczną w Związku Radzieckim i w Niemczech, a nawracające do koncepcji najstarszych, choć wówczas nieudanych, mianowicie przeprowadzania reakcji tworzenia karbidu bez współdziałania pieca elektrycznego; przez spalenie części koksu w strumieniu czystego tlenu⁸⁰ osiąga się pożądaną poziom wysokiej temperatury.

Przemysł karbidowy uważany jest obecnie za jeden z kluczowych działów przemysłu chemicznego. CaC_2 — stanowiąc związek o wysokim stopniu aktywności — stał się materiałem wyjściowym dwu potężnych i kompleksowych dziedzin przetwórczych oraz materiałem pomocniczym dla wielu innych przemysłów. Dawne jego znaczenie jako źródła gazu (acetyleny) o dużej sile świetlnej zeszło całkowicie na plan dalszy. Obecnie karbid odgrywa podstawową rolę jako materiał wyjściowy do produkcji acetyleny, z którym wiąże się bezpośrednio szereg ważnych syntez organicznych, np. aldehydu, bezwodnego kwasu octowego, chlorooctowego, acetonu, octanu sodowego, octanu winylu i wielu innych. Ponadto reakcja karbidu z azotem prowadzi do uzyskania cyjanoamidku wapniowego CaCN_2 , tj. azotniaku, jednego z najaktywniejszych nawozów azotowych. Z 1 kg dobrego karbidu (80—83-proc.) pod działaniem wody wywiązuje się ok. 300 l acetyleny. Ten „litraż“ karbidu uważany jest za najważniejszą cechę, gdy chodzi o syntezę organiczne na podstawie acetyleny; natomiast dla produkcji nawozu ważna jest jego specyficzna zdolność pochłaniania azotu — wg nomenklatury fabrycznej tzw. „beta“ azotowania — cecha nie równoznaczna z „litrażem“ karbidu.

Liczne możliwości zbytu znalazł również karbid w metalurgii, gdzie oddaje usługi przy nawęglaniu żelaza i stali, odwęglaniu surówki, przy produkcji tantalu i niobu jako środek redukcyjny, przy wydzielaniu bizmutu z ołowiu itp.

Na nieco innej zasadzie oparta jest przemysłowa produkcja węglika krzemu SiC , tj. karborundu, w oporowych piecach elektrycznych. Karborund zyskał w przemyśle i w nowoczesnej technice dość duże znaczenie ze względu na bardzo wysoki stopień twardości, zbliżony do twardości diamentu, oraz z powodu swojej odporności na odczynniki chemiczne. Do pieca oporowego wprowadza się mieszaninę o składzie następującym (średnio): 35% koksu naftowego (o zawartości popiołu $\pm 1\%$), 54% czystego i suchego piasku kwarcytowego, 5% soli kuchennej i ok. 6% trocin. Dodatek soli ma na celu współdziałanie w przebudowie tlenków metali ciężkich na lotne chlorki, trociny zaś stanowią czynnik spalniający mieszaninę. Początkowo budowano małe piece elektryczne, których dobową produkcja nie przekraczała 200 kg karborundu.

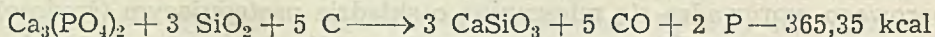
Obecnie konstruuje się piece oporowe jednofazowe, poziome o mocy 3000 kW (i więcej), o wydajności 5 do 10 t węgla krzemu na dobę. Przez środek takiego pieca wypełnionego mieszaniną układa się rdzeń z drobno-granulowanego, czystego koksiku wysokotemperaturowego, stanowiącego przewód dla prądu. Silnie endotermiczna reakcja (pod ciśnieniem 1 at) rozpoczyna się w temp. 1635°C i przebiega wg schematu



Na 1 kg technicznego karborundu zawierającego ponad 90% SiC zużywa się obecnie średnio 8 kWh energii elektrycznej; ze 100 kg mieszaniny uzyskuje się zwykle ok. 15,5 kg węgla krzemu grubokrystalicznego, produktu najwyższej jakości, 11,5 kg karborundu drobnokrystalicznego oraz znaczne ilości (ok. 25 kg) produktu niejednorodnego, odpowiadającego swoim składem wzorowi $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$.

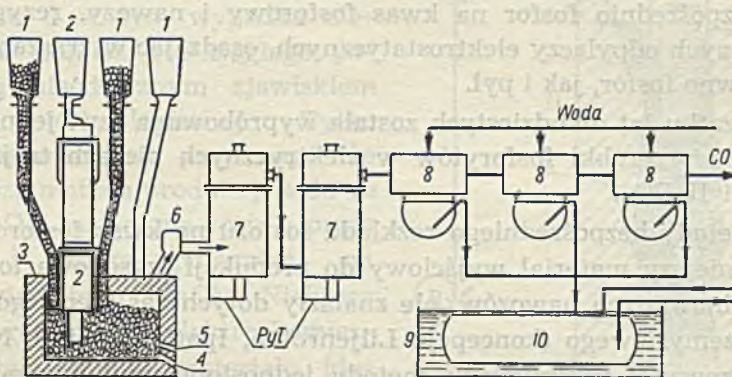
Fosfor biały produkowano w piecach elektrycznych (w Bitterfeld) już od 1900 r. Ale dopiero w latach dwudziestych, w oparciu o nowe założenia technologiczne, przemysł fosforowy zmierzający do fabrykacji bądź to kwasu ortofosforowego H_3PO_4 , bądź też czystego fosforu elementarnego zdobył poważne podstawy rozwojowe. W tym właśnie czasie — obok metody termoelektrycznej — zrealizowano również (1929 r.) metodę wielkopieczową, tj. bezprądową, produkcji fosforu i kwasu fosforowego; polegała ona na prażeniu i rozkładzie brykietów fosforytowych z koksem i piaskiem w szybach wielkopieczowych, przy podmuchu powietrza o wysokiej temperaturze. Tworzące się w procesie gazy oczyszczano w multicyklonach i odpylaczach elektrostatycznych, po czym wydzielano fosfor i wymywano P_2O_5 . Rywalizacja tych dwóch metod trwała czas dłuższy i zakończyła się w pierwszej fazie zwycięstwem metod elektrotermicznych. Przypuszcza się jednak, że współzawodnictwo nie jest ostatecznie zakończone; podobnie jak to ma miejsce w kilku innych wypadkach, zastosowanie czystego tlenu zamiast powietrza może zregenerować w przyszłości metodę wielkopieczową, a nawet dać jej pewną przewagę nad metodami elektrotermicznymi.

Obecnie jednak stosowane wielkie piece trójfazowe o mocy 5—12 tys. kW pracują ekonomicznie, dając produkt — jeżeli chodzi o fosfor elementarny — bardzo wysokiej jakości; zaletą tych metod jest również to, że mogą przetwarzać fosforyty stosunkowo niskoprocentowe (30—35% P_2O_5). Zasadnicza reakcja w piecu fosforowym przebiega wg schematu



Metoda przerobu fosforytów na fosfor elementarny, stosowana w fabrykach w Piesteritz, w wielkich jednostkach piecowych po 10 000 kW, przy napięciu 135 V jest przedstawiona schematycznie na rys. III—39. Zastosowano tu piece prostokątne, obudowane silną konstrukcją stalową, o średnicy czołowej 8 m i wysokości 6 m. Ściany boczne wyłożone są materia-

lem ogniotrwałym, a dno pieca zbudowane jest z węgla elektrodowych. Piece są trójfazowe, szczelnie zamknięte, chłodzone z zewnątrz wodą i wyposażone w elektrody ciągłe Söderberga 2. Jednocześnie szerokich rur blaszanych prowadzi wymieszane surowce z zasobników 1 do wnętrza pieca 3; mieszanina składa się ze 100 cz. fosforytów, 18 cz. koksu i 28 cz. kwarcytu. Temperatura w dolnej części pieca wynosi ok. 1400°C. Na dnie pieca osadza się w niedużych ilościach stopiony żelazofosfor, który mniej więcej raz na tydzień odprowadza się przez specjalny otwór 4 znajdujący się w najniższej części pieca; natomiast przez otwór 5 co 4—5 godz usuwa się stopiony żużel, składający się głównie z krzemianów wapnia. Żużel ten, którego na każdą tonę fosforu tworzy się powyżej 7 t, jest bardzo uciążliwym odpadkiem fabryacyjnym.



Rys. III-39. Instalacja do produkcji fosforu metodą Piesteritz

Z pieca, w którym utrzymuje się małe nadciśnienie gazów obojętnych, (ok. 10 mm H₂O) odpływają stale gazy o temp. 300—400°C (CO i gaz obojętny) oraz pary fosforu (ok. 400 g P na m³ gazu), obciążone dość znacznymi ilościami pyłu; przewodem 6 wchodzą one do odpylaczy Cottrella 7 pracujących pod napięciem 40 000 V. W pierwszym odpylaczu zatrzymuje się ok. 90% unoszonego pyłu, w drugim usuwa się praktycznie całą resztę. Aby uniknąć przy tym kondensacji par fosforu przestrzega się, by temperatura nie spadała poniżej określonego poziomu; w razie potrzeby odpylacze ogrzewa się częścią gazu zawierającego CO.

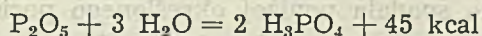
Po odpyleniu oczyszczone gazy i pary przeprowadza się przez szereg kondensatorów 8, w których kolejno obniża się temperaturę wody chłodzącej (np. w pierwszym 90—80°C, w drugim 60°C, w trzecim 20—30°C). W tych warunkach fosfor, o bardzo wysokim stopniu czystości (99,9%) wydziela się prawie ilościowo i ścieka (tt. + 44,1°C) do zbiornika 10 umieszczonego w basenie wodnym 9. Natomiast gaz zawierający do 92% CO, po usunięciu śladów PH₃ za pomocą węgla aktywnego i śladów H₂S za pomocą tlenków żelaza, może być użyty poza układem.

Według sprawozdań ruchowych Piesteritz na 1 t wytworzonego fosforu zużywa się w opisanej instalacji średnio 7,6 t fosforytów o zawartości ok. 35% P_2O_5 , 1,5 t koksu, 2,5 t kwarcytu oraz ok. 30 kg elektrod; obok produktu zasadniczego, tj. fosforu, uzyskuje się tu ok. 2800 Nm³ CO, 0,1 t żelazofosforu o zawartości 20—25% P, a wreszcie dużą ilość odpadku w postaci żużla.

Zbudowane poza Piesteritz piece fosforowe różnią się nie tylko mocą i niektórymi szczegółami konstrukcyjnymi, ale również i założeniami ruchowymi. Często np. stosuje się masywne elektrody blokowe, podobne do używanych w piecach karbidowych. W przypadku przetwarzania fosforytów względnie apatytów drobnoziarnistych stosuje się wstępnie — dość kosztowne zresztą — brykietowanie surowca. Wreszcie wg niektórych metod (np. TVA — Tennessee Valley Authority w USA), przerabiając bezpośrednio fosfor na kwas fosforowy i nawozy, rezygnuje się z kosztownych odpylaczy elektrostatycznych, osadzając w zraszanych wieżach zarówno fosfor, jak i pył.

Na początku lat dwudziestych została wypróbowana tzw. jednostopniowa metoda przeróbki fosforytów w elektrycznych piecach trójfazowych na P_2O_5 i H_3PO_4 .

Inne metody bezpośredniego rozkładu fosforu na kwas fosforowy, najodpowiedniejszy materiał wyjściowy do produkcji wysokowartościowych lub kombinowanych nawozów, nie znalazły dotychczas szerszego zastosowania przemysłowego (konceptje Liljenrotha, Ipatiewa i in.). Natomiast wg zrealizowanej przemysłowo metody jednostopniowej mieszaninę fosforytów, koksu i piasku, najczęściej z niedużym dodatkiem złomu żelaznego rozkłada się w piecach elektrycznych o mocy np. 5000 kW, utrzymując w piecu zmniejszone ciśnienie, tak by przez otwory zasypowe dochodził do strefy reakcyjnej nadmiar powietrza. Pary fosforu ulegają w tych warunkach spalaniu do P_2O_5 , a CO do CO_2 . Nadmiar dopływającego powietrza reguluje się w ten sposób, aby temperatura w strefie reakcyjnej nie przekraczała np. 1800°C. W odpowiednich skrubkach zraszanych wodą i rozcieńczonym kwasem fosforowym pięciotlenek fosforu przetwarza się na kwas fosforowy wg reakcji.



Operując zasadą przeciwprądu doprowadza się stężenie kwasu fosforowego do 85% H_3PO_4 . Kwas ten przerabia się następnie w fabrykach nawozów sztucznych.

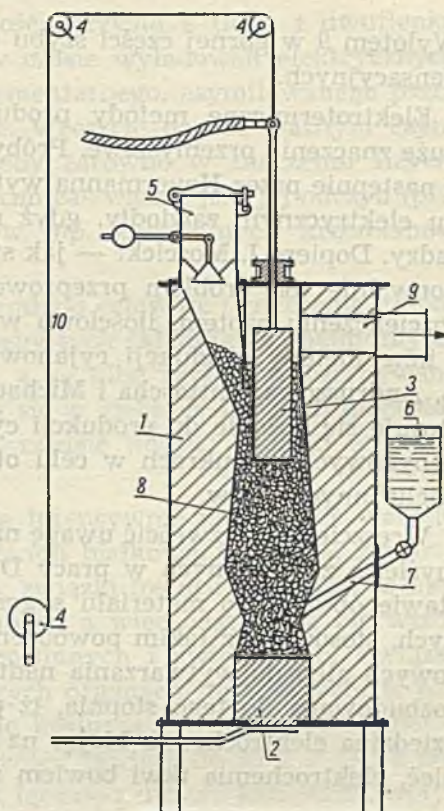
4. Inne procesy elektrochemiczne

To wszystko co z działów elektrochemii leży poza właśnie omówionymi przykładami nie jest kompleksem zagadnień drugorzędnych tego przemy-

słu i tej tak potężnie rozwiniętej techniki. Przeciwnie, z punktu widzenia technologicznego i przemysłowego, znajdują się tu dziedziny pierwszorzędnej wagi, które w ciągu niezwykle krótkiego czasu wytworzyły własną i specyficzną technikę, własne założenia i środki operacyjne, własne kryteria badawcze i naukowe oraz mają własne osiągnięcia o wartościach nieprzemijających. Przede wszystkim zaliczyć tu należy całą elektrometalurgię z tak podstawowymi obecnie produktami, jak glin, jak różne stopy, i tak cenne metale, jak miedź, cynk, magnez, lit, sód, potas i in. I w tym wypadku elementy racjonalizacji i ciągłego postępu są nieodłącznym zjawiskiem ewolucji technologicznej. Tylko przykładowo można przytoczyć, że dawniejsza metoda produkcji sodu ze stopu NaOH zastąpiona została przez nowszą i tańszą, polegającą na elektrolizie stopu NaCl. Niektóre z metali rafinowane elektrochemicznie zbliżają się do materiału idealnie czystego, co dla przemysłu nie jest bez znaczenia.

Z odwodnionego kwasu borowego wytwarza się obecnie w piccach elektrycznych węglík boru, twardszy i jeszcze odporniejszy niż węglík krzemu. Z koksu naftowego lub smołowego, a nawet z antracytu otrzymuje się elektrotermicznie wyroby z węgla uszlachetnionego w postaci elektrod, tygli, szczotek do prądnic i silników elektrycznych itd. Takich przykładów można przytoczyć znacznie więcej. Również do technologii organicznej metody elektrochemiczne przenikają coraz częściej i coraz głębiej. Jednym z bardzo ważnych materiałów pomocniczych w operacjach chemicznych jest dwusiarczek węgla CS₂. Obok starszej metody retortowej, zastosowano do jego produkcji nowszą metodę, ciągłą, elektrochemiczną. Urządzenie i funkcjonowanie takiej instalacji systemu Griesheim-Elektron przedstawiono na rys. III-40.

Z zasobnika 5 wprowadza się do pieca szybego 1 węgiel drzewny albo półkoks z węgla brunatnych lub torfu. Dół pieca wyposażony jest w grafitową przeciwelektrodę 2, a w górnej części pieca zawieszona jest na linii 10 elektroda główna 3, uruchamiana za pomocą wielokrążków 4.



Rys. III-40. Piec elektryczny do produkcji siarczku węgla (system Griesheim-Elektron)

Z ogrzewanego parą zbiornika 6 przewodem 7 stopiona siarka ścieka na rozpalony koks w miejscu zwiężenia szybu 8 i reaguje tu wg równania



Wylotem 9 w górnej części szybu odpływają pary CS_2 do urządzeń kondensacyjnych.

Elektrotermiczne metody produkcji C_2H_2 oraz HCN również mają duże znaczenie przemysłowe. Próby podjęte początkowo przez Berthelota, a następnie przez Hoyermana wytwarzania HCN z metanu i azotu w łuku elektrycznym zawiodły, gdyż nie zdołano opanować wydzielania się sadzy. Dopiero I. Mościcki — jak stwierdzają obcy autorzy⁸¹ — rozwiązał pomyślnie ten problem przeprowadzając CH_4 (gaz ziemny), po silnym rozcieńczeniu azotem, ilościowo w HCN. Następnie dopiero opracowano i inne metody produkcji cyjanowodoru (Andriessena oraz katalityczne: L. Andrussowa, Mittascha i Michaela). Również metody elektrochemiczne stosuje się obecnie do produkcji cyjanku sodowego, do redukcji grup aldehydowych w cukrach w celu otrzymania odpowiednich alkoholi, i do wielu innych celów.

Wreszcie warto zwrócić uwagę na szereg procesów stosowanych w przemyśle, a zestawionych w pracy D. N. Andriejewa⁸². Autor ten na podstawie obszernego materiału sugeruje, że metoda wyładowań elektrycznych, stosowana z takim powodzeniem np. jako woltolizacja olejów smarowych albo do wytwarzania nadtlenu wodoru itp., zostanie niebawem rozbudowana do tego stopnia, iż powstanie nowa, wielka i samodzielna dziedzina elektrochemii. Mając na swoim koncie tyle znakomitych osiągnięć, elektrochemia tkwi bowiem nadal „in statu nascendi“.

Rozdział VI

PRZEMYSŁ NAWOZÓW POMOCNICZYCH

1. Znaczenie nawozów i tendencje rozwojowe

Najistotniejszymi czynnikami wzrostu i rozwoju roślinności są z jednej strony substancje chemiczne zawarte i czerpane przez rośliny z gleby i powietrza, z drugiej zaś — struktura gleby. Substancje zawarte w ziemi użytkowanej pod uprawę można podzielić na kilka grup: jedne z nich znajdują się w tak znacznym nadmiarze w stosunku do potrzeb roślinności, że o ich wyczerpaniu nawet w ciągu najdłuższego okresu czasu mowy być nie może; inne, występujące w ilościach zmiennych, często niedostatecznych, stanowią podstawowy materiał do budowy ciał białkowych lub też decydują o bujności wzrostu, o żywotności i aktywności komórek oraz całych tkanek roślinnych, o stopniu retencji wody itd.

Ostatnią wreszcie grupę stanowią pierwiastki występujące w glebach normalnie w ilościach śladowych, wywierając mimo to — jak wykazały nowsze badania — niemały wpływ katalityczny na rozwój określonych upraw.

Z zasobów atmosferycznych roślinność korzysta z tlenu i dwutlenku węgla, z tlenów azotu powstających w czasie wyładowań elektrycznych w atmosferze, a pośrednio i z azotu elementarnego, asymilowanego przez niektóre bakterie wegetujące w glebie. Wreszcie bardzo ważnym czynnikiem urodzajności jest struktura gleby zarówno w znaczeniu fizycznym, jak i chemicznym; przede wszystkim zaś ważny jest jej odczyn (pH) oraz obecność niektórych aktywatorów, np. koloidalnych krzemianów magnezu i innych pierwiastków.

Już w połowie ubiegłego wieku zrozumiano celowość i znaczenie gospodarcze planowego doprowadzenia do gleby tych składników chemicznych, które decydują o rozwoju roślinności, a są albo szybko wyczerpywane przez kolejne uprawy albo też znajdują się w glebie w ilościach niedostatecznych. Do tej grupy w pierwszym rzędzie należą: związki azotowe, fosforowe i potasowe.

Stwierdzono, że azot związany działa intensywnie na bujność wzrostu roślin, na przyspieszenie budowy substancji białkowej, w której zawarty jest w znacznej ilości, bo od 11 do 18%; związki fosforu natomiast są niezbędne do syntezy białek i węglowodanów, a więc odgrywają pierwszorzędną rolę w budowie organizmów roślinnych i zwierzęcych. Związki fosforu koncentrują się w najważniejszych organach funkcyjnych: w nasionach roślin oraz w mózgu i układzie kostnym zwierząt. Przykładowo można przytoczyć, że popiół ziarna pszenicy zawiera do 50% P_2O_5 , a popiół słomy zaledwie 5%. Wreszcie potas, łącznie z innymi kationami, wpływa na trwałość i aktywność komórek roślinnych, a ponadto wzmacnia chłonność wody, czyniąc w ten sposób roślinę znacznie odporniejszą na okresy posuchy. Oczywiście wiele innych pierwiastków i związków chemicznych bierze bezpośredni lub pośredni udział w procesach biologicznych.

Aby wprowadzane do gleby substancje chemiczne mogły odegrać w całej pełni czynną rolę nawozową, muszą one być dostarczone w odpowiednich związkach, przy zachowaniu określonego stosunku ilościowego N:P:K, a wreszcie związki te muszą być choćby częściowo rozpuszczalne w wodzie.

Aż do pierwszego dziesięciolecia bieżącego wieku ilość i jakość stosowanych w rolnictwie nawozów pomocniczych była stosunkowo skromna, a ich technologia bardzo wąska. Z grupy nawozów azotowych rozporządzano wówczas głównie saletrą chilijską oraz siarczanem amonowym pochodzenia koksowniczego; z grupy nawozów fosforowych — superfosfatem, tomasyną i termicznie przetworzonymi fosforytami, a z grupy nawozów potasowych — przeważnie surowymi, mielonymi minerałami zawierającymi mniejsze lub większe ilości związków potasowych, jak ka-

init, karnalit, sylwin itp. Ponadto znane i stosowane były niektóre naturalne nawozy mieszane, jak guano peruwiańskie (o zawartości do 14% związków azotowych i ok. 10% kwasu fosforowego), mączka kostna itp.

Ten stan uległ w następnych dziesięcioleciach radykalnej zmianie. Obok najgłębszej ewolucji jakościowej i ilościowej w zakresie stosowania wszystkich trzech grup nawozów, głębokiej zmianie i rozbudowie uległy metody technologiczne produkcji nawozów fosforowych i azotowych. Równocześnie zaś krystalizowały się coraz wyraźniej nowe kierunki w tym przemyśle, zmierzające do:

- 1) zestawiania mieszanek nawozowych stosowanie do różnych potrzeb gleby i różnych upraw;
- 2) zastępowania substancji stanowiących w produktach nawozowych balast substancjami nawozowo aktywnymi i wartościowymi;
- 3) propagowania pełnego nawożenia za pomocą nawozów wieloskładnikowych i koncentrowanych;
- 4) przestawiania produkcji nawozów prowadzonej systemem okresowym na produkcję systemem ciągłym;
- 5) wykorzystania nowych, niedostępnych dawniej zasobów surowcowych;
- 6) obniżania cen nawozów dostarczanych rolnictwu.

2. Związki azotowe

Od najdawniejszych czasów gleba była zasilana w azot trzema sposobami: 1) przez działanie bakterii nitryfikujących lub amonizujących, żyjących samodzielnie lub w symbiozie z roślinami motylkowymi; 2) przez rozpuszczanie się w wodzie deszczowej tlenków azotu powstających w czasie burz; 3) przez rozkład substancji białkowych wprowadzonych z obornikiem do gleby (reprodukcja związków azotowych). W drugiej połowie ubiegłego wieku rozwinięte zostały na większą skalę nowe, przemysłowe metody utylizowania azotu nagromadzonego w poprzednich epokach geologicznych w ziemi a mianowicie: wydobywanie górnicze i przerób takich materiałów, jak saletra chilijska, saletra bengalska lub guano, oraz wykorzystanie NH_3 , ubocznego produktu chemicznej przeróbki węgla i kopaliny pokrewnych do produkcji siarczanu amonowego.

W 1910 r. produkcja związków azotowych wynosiła (w tonach czystego N):

saletra chilijska i związki pokrewne	395 000 t, tj. 65,0%
siarczan amonowy (produkcja uboczna)	206 000 t, tj. 33,5%
związki syntetyczne (azotniak i związki otrzymany metodą łukową)	9 000 t, tj. 1,5%
Razem	610 000 t, tj. 100,0%

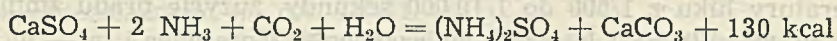
z czego ok. 20—22% zużywał przemysł chemiczny, a resztę — a więc 78—80% — rolnictwo.

Od tego momentu rozpoczyna się coraz silniejszy rozwój syntezy, utylizującej azot zawarty w powietrzu. W 1953—54 r. sumaryczna produkcja związków azotowych wynosiła już 6350 tys. t (czystego azotu), z czego ok. 90% przypadało na związki syntetyczne⁸³.

W grupie związków syntetycznych cztery typy połączeń chemicznych stanowią punkt wyjściowy do zróżnicowanej wytwórczości nawozów azotowych i mieszanych. Są to związki: amonowe, azotanowe, cyjanoamidkowe i mocznikowe. Jak wynika z wywodów poprzednich (rozd. IV), podstawą tych wszystkich produkcji — za wyjątkiem cyjanoamidku — jest synteza amoniaku. Ale najbardziej bezpośrednio z syntezą amoniaku wiąże się produkcja siarczanu amonowego $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, realizowana obecnie na największą skalę przemysłową, przy czym dawne systemy produkcji okresowej coraz częściej wypierane są przez systemy ciągłe.

Na przykład metodą Fausera wytwarza się produkt — w porównaniu z siarczanem amonowym koksowniczym — wprost idealnie czysty, suchy i całkowicie biały. Zasada produkcji polega na tym, że gazowy NH_3 wprowadza się do wielkich komór reakcyjnych, w których od góry, w przeciwną stronę, spada doskonale rozpylony 65-proc. kwas siarkowy. Proces reguluje się ilościowo w ten sposób, by w wyniku silnie egzotermicznej reakcji zobojętnia temperatura w komorze utrzymywała się na poziomie ok. 130°C , zapewniającym całkowicie odparowanie wody, wprowadzonej z kwasem siarkowym. Resztę uchodzącego z parą wodną amoniaku zatrzymuje się w aparacie kolumnowym, a suchy i drobno-kryształiczny siarczan odbiera się z dna komory. Metoda ta jest prosta i wydajna.

W okresie pierwszej wojny (1914—1918 r.) rozwinięto w Niemczech produkcję siarczanu amonowego bez zużywania kwasu siarkowego. W tym celu dokładnie zmielony anhydryt lub gips, ewentualnie CaSO_4 z produkcji kwasu fosforowego zarobiony ługiem pokrystalicznym, wprowadza się do dużych kotłów wyposażonych w mieszadła, a zbudowanych z materiału nie ulegającego w tych warunkach korozji. Do cieczy z zawiesiną wprowadza się odpadkowy CO_2 z procesu konwersyjnego i syntetyczny NH_3 ; mieszając energicznie i utrzymując małe nadciśnienie (2—3 at) oraz temp. $55\text{—}60^\circ\text{C}$ otrzymuje się siarczan amonowy wg reakcji

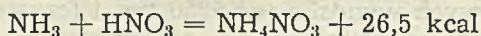


Wytrącony węglan odfiltrowuje się, roztwór siarczanu zagęszcza się, poddaje krystalizacji i odwirowuje, a ług pokrystaliczny zużywa się do zrobienia nowych porcji anhydrytu. Wytrącony węglan wapniowy służył do rozcieńczania azotanu amonowego, stosowanego jako nawóz (saletrzak).

Również chlorek amonowy (salmiak) w mieszaninie z superfosfatem lub z drobno zmielonym CaCO_3 stosuje się jako nawóz azotowy (wapnamon).

Podobnie jak dawniej saletra chilijska, tak obecnie wielkie znaczenie nawozowe posiadają takie produkty azotanowe, jak saletra amonowa i sa-

letra wapniowa. Azotan amonowy tworzy się przez zobojętnianie 40—50% kwasu azotowego amoniakiem gazowym wg równania



I w tym wypadku znalazła zastosowanie w przemyśle udoskonalona metoda Fausera. Otrzymany wysoko skoncentrowany produkt (35% N) stosowany jest najczęściej do sporządzania nawozów wieloskładnikowych (w mieszaninie z pełnowartościowym nawozowo KCl lub $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) albo nawozów rozcieńczonych (do ok. 16% N) za pomocą zmielonych fosforytów (nitrofos) lub zmielonego kamienia wapiennego (saletrzak).

Jednym z najlepszych nawozów azotowych w ogóle jest saletra wapniowa, powstająca przez roztwarzanie kamienia wapiennego w kwasie azotowym, a następnie silne stężenie ługu w odparowaczach i zgranulowanie saletry w wieżach granulacyjnych w temperaturze ok. -5°C . Wysoki stopień higroskopijności saletry powodował początkowo niemałe trudności przy dłuższym magazynowaniu i następnym rozsiewaniu nawozu. Znaczną część tych trudności opanowano dodając do 85-proc. roztworu saletry 5% azotanu amonowego; uzyskuje się wówczas produkt mniej higroskopijny, zawierający ok. 15,5% N związanego (w tym 0,75% N amonowego) oraz 28% CaO, dobry do granulowania, wytrzymujący nawet dłuższe składowanie w workach wykładanych papierem na lepiku asfaltowym.

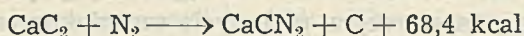
Podstawową operacją technologiczną przy produkcji azotanów: amonowego, wapniowego, sodowego lub potasowego jest obecnie prawie wyłącznie omówiona poprzednio technika produkcji kwasu azotowego przez spalanie NH_3 . Początkowo jednak stosowano w tym celu w krajach rozporządzających taną energią wodną (Norwegia) metody łukowe, zużywając 60—70 kWh na 1 kg N związanego. Jeżeli nawet później zaniechano posługiwania się metodami łukowymi, to jednak dla ścisłości należy zaznaczyć, że sprawy tej nie można uważać za rozstrzygniętą definitywnie i niepodzielnie na korzyść metody utleniania amoniaku.

Przeprowadzone próby wykazały np., że doprowadzając stężenie tlenu w powietrzu do 50% można obniżyć zużycie energii elektrycznej w metodzie łukowej o ok. 20%. We Francji przeprowadzono próby laboratoryjne w innym kierunku: redukując czas przebywania gazu w zasięgu wysokiej temperatury łuku z 1/500 do 1/10 000 sekundy, zużycie prądu zmniejsza się do ok. 22 kWh na 1 kg azotu związanego⁵¹. Może więc i ta — w zasadzie najprostsza — metoda wiązania azotu z powietrza w łuku elektrycznym zostanie kiedyś w udoskonalonej formie przywrócona do znaczenia przemysłowego.

Najbardziej zróżnicowana problematyka technologiczna spiętrzyła się jednak dookoła syntezy cyjanoamidku wapniowego (azotniaku). Reakcja zachodząca przy działaniu czystego azotu na rozdrobniony i gorący karbid początkowo nie była nawet jednoznacznie interpretowana. Dopiero w 1898 r. F. Rothe udowodnił, że w reakcji tej tworzy się pochodna amidu

kwasy cyjanowego ($\text{H}_2\text{N})\text{CN}$, tj. cyjanoamidak wapniowy: CaCN_2 . Niezwłocznie też oceniono, że reakcja ta otwiera nową drogę wiązania azotu powietrza i wytwarzania silnie zasadowego i skoncentrowanego nawozu azotowego; ale zarówno w praktyce produkcyjnej, jak i w zakresie stosowania azotniaku jako nawozu i jako bardzo aktywnego chemicznie materiału wyjściowego dla przemysłu chemicznego wyłoniły się znaczne trudności.

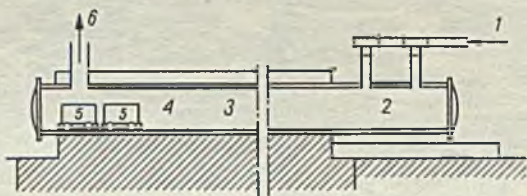
Reakcja podstawowa



jest egzotermiczna i odwracalna; zainicjowanie jej wymaga wysokiej temperatury. Gdyby wyzwalone ciepło reakcji nie było sprawnie odprowadzane, spowodowałoby podwyższenie temperatury powyżej poziomu optymalnego dla tworzenia się azotniaku. Im czystszy chemicznie jest karbid, tym oporniej przebiega proces azotowania; odwrotnie, doprowadzany do pieca azot powinien być możliwie czysty i absolutnie suchy. Po zazotowaniu karbidu w temperaturze ok. 1100°C szerniały od wydzielonego C (grafitu) produkt stanowi stopioną bryłę, chociaż ani CaC_2 , ani CaCN_2 , nie topią się w tej temperaturze. Przypuszcza się więc, że w fazie pośredniej może powstawać np. cyjanek wapniowy $\text{Ca}(\text{CN})_2$, który w danym układzie topiłby się już poniżej temp. 600°C .

Pierwszy przełamał zasadnicze trudności produkcyjne w 1901 r. Polzeniusz, Krakowianin, przy pomocy katalitycznego współdziałania chloru wapniowego; chlorek dodany do zmielonego karbidu pozwalał na

Rys. III-41. Piec tunelowy do azotowania karbidu systemem Polzeniusza



znaczne obniżenie temperatury reakcji (o ok. 400°C). Tą metodą, uzupełnioną później przez Kraussa, wyprodukowano w Niemczech w 1905 r. większe ilości azotniaku. Schemat instalacji pracującej metodą Polzeniusza przedstawiono na rys. III-41.

Dużą zaletą tej instalacji było to, że pracowała ona systemem ciągłym. Główną część instalacji stanowi piec tunelowy, długości 50—70 m. Przewodem 1 doprowadza się do pieca czysty i suchy azot. Karbid zmielony na pył i wymieszany z chlorkiem i fluorkiem wapniowym w ilościach 2—5% ładuje się do prostokątnych, perforowanych skrzyń stalowych wyłożonych papierem falistym; skrzynie te umieszcza się na niskich wózkach 5, które szeregowo wprowadza się do pieca tunelowego i przesuwają się w przeciwnym kierunku do strumienia azotu przez strefę podgrzewania 4, strefę reakcyjną 3 i strefę chłodzenia 2. Zapoczątkowując proces podgrze-

wa się pierwsze wózki z karbidem, po czym reakcja, jako egzotermiczna, przebiega dalej samorzutnie. Gazy odlotowe odpływają z pieca przewodem 6. Zdolność produkcyjna pieca tunelowego wynosiła ok. 30 t azotniaku na dobę.

W tym samym roku uruchomiona została pierwsza fabryka azotniaku, pracująca metodą Franka i Caro w Piano d'Orta, w Italii. Proces był prowadzony okresowo z wstępnym ogrzewaniem oporowym, bez pomocy katalizatorów. Ta właśnie metoda w ciągu następnych kilkunastu lat rozpowszechniła się najszerzej w przemyśle azotniakowym. Widok ogólny takiej piecowni przedstawiono na rys. III-42.



Rys. III-42. Widok ogólny piecowni do azotowania karbidu metodą Franka i Caro

Wysokie kosze z grubej, perforowanej blachy stalowej (widoczne po prawej stronie piecowni), wyłożone papierem falistym, napełnia się zmiełonym na pył, 75—80-proc. karbidem (z dodatkiem fluorytu oraz ok. 20% gotowego cyjanoamidku, co skraca czas azotowania). Sam środek kosza, przy zasypywaniu go karbidem, zabezpiecza się pionowo ustawioną rurą, tak aby utworzyła się wolna przestrzeń o średnicy kilku centymetrów. Napełnione kosze dźwigi przenoszą do pieców. Tu, po ostrożnym wyjęciu rury i osadzeniu w centrum kosza (pieca) pręta oporowego (elektrody), zamyka się piec szczelnie, włącza się prąd i ogrzewając wewnę-

trzną część wsadu do temperatury ok. 1000°C przepuszcza się czysty i suchy azot. Po pewnym czasie przerywa się dopływ prądu, gdyż ciepło reakcji podtrzymuje temperaturę na wymaganym poziomie.

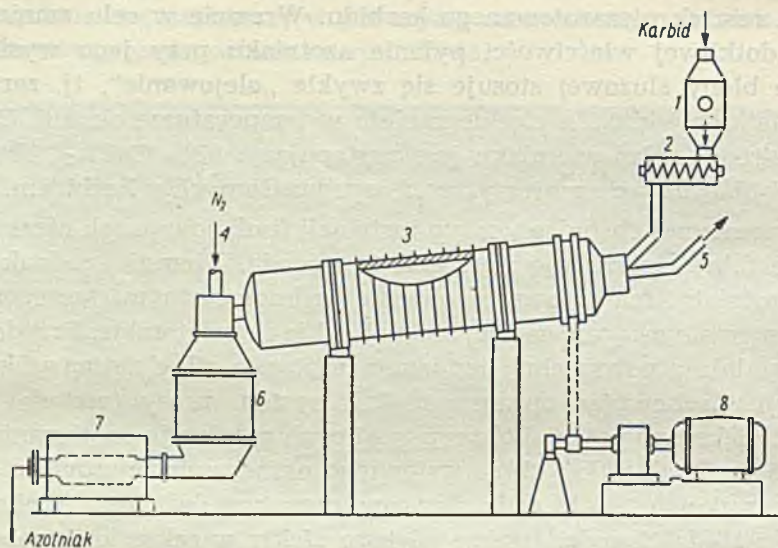
Po zakończeniu azotowania, przy „beta“ odpowiadającym 80—90% wydajności teoretycznej otrzymuje się stopiony blok azotniaku zawierającego średnio 22—24% N związanego. Materiał ten rozdrabnia się najpierw w łamaczach, następnie w młynach („czarnych”), po czym w mieszalnikach obrotowych przez zastrzyk niedużej ilości mgły wodnej uwalnia się produkt od resztek niezazotowanego karbidu. Wreszcie w celu zmniejszenia bardzo dotkliwej właściwości pylenia azotniaku przy jego wysiewaniu (atakuję błony śluzowe) stosuje się zwykle „olejowanie”, tj. zarabianie go z dodatkiem ok. 0,2% ciężkiego oleju w temperaturze ok. 100°C. Przybliżony średni skład azotniaku jest następujący: 63% CaCN_2 , 17% CaO , 12% C i 8% różnych zanieczyszczeń wprowadzonych z karbidem.

Przy wprawnej obsłudze ten typ instalacji funkcjonuje tak niezawodnie, że wiele fabryk posługuje się nadal tą metodą. Niemniej jednak fabrykacja azotniaku ma w swoim bilansie technologicznym, szczególnie od 1931 r., niemałe osiągnięcia racjonalizatorskie i nowatorskie. Przede wszystkim zgodnie z powszechną tendencją nastąpiło silne zintensyfikowanie produkcji. Zachowując opisany właśnie system pracy (metoda Franka i Caro) zwiększano pojemność poszczególnych pieców do azotowania od 1 t aż do 15 t na jednostkę; okres wstępnego ogrzewania oporowego, wynoszący początkowo 12—18 godz, skrócono przy tym do 1 godz, a okres azotowania z 36 do 12 godz. Jeszcze większe efekty w zakresie intensyfikacji produkcji uzyskano przy pomocy metody Carlsona (w państwach skandynawskich), który zastosował system ciągły i skrócił okres azotowania do rzędu kilkunastu sekund. Carlson posługuje się w zasadzie systemem fluidyzacyjnym w piecach o wysokości 22 m; drobno zmielony i suchy karbid w zawieszynie gazowej opada w dół pieca spotykając się z azotem gazowym, płynącym w przeciwnym kierunku. W celu przyspieszenia biegu reakcji ogrzewa się elektrycznie zarówno azot (w łuku elektrycznym), jak i karbid wprowadzony do górnej części pieca.

Niemałym osiągnięciem było zrealizowanie w tym samym czasie metody bezpośredniego wytwarzania azotniaku granulowanego, nie wymagającej tak uciążliwych operacji jak łamanie i mielenie stopionego azotniaku, a dającej produkt nie powodujący trudności z rozsiewaniem pyłącego nawozu. Do azotowania wprowadza się karbid drobnoziarnisty wykorzystując odpadkowy miął karbidowy do innych celów. Schemat instalacji pracującej tą metodą przedstawiono na rys. III-43.

Ze zbiornika 1 urządzenie ślimakowe 2 wprowadza w ciąg godzinowy ok. 1300 kg 70-proc. karbidu o granulacji od 0,5 do 2,0 mm z domieszką 60 kg pyłu CaCl_2 (w charakterze katalizatora) do pieca obrotowego 3, wyłożonego wewnątrz materiałem ogniotrwałym; piec jest nieco pochylony, tak aby ziarna karbidu samoczynnie przesuwają się w jednym kie-

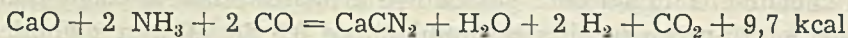
runku. Piec w początkowym okresie procesu ogrzewa się do wysokiej temperatury. W przeciwnym kierunku, przewodem 4 wprowadza się czysty i suchy azot; ilość azotu dozuje się w ten sposób, aby temperatura w miejscu pierwszego zetknięcia azotu z karbidem wahała się tylko w wąskich granicach 780—800°C, a przy opuszczaniu pieca przez wylot 5 osiągała ok. 1050°C. Zazotowany i niezbrulony materiał spada do zbiornika 6, skąd przechodzi do instalacji chłodniczej 7. Silnik elektryczny 8 wprawia w ruch piec obrotowy.



Rys. III-43. Piec obrotowy do produkcji azotniaku granulowanego

Stałe mieszanie drobnoziarnistego karbidu i powolne podwyższanie temperatury od 800 do 1050°C powodują, że proces azotowania jest w tym wypadku bardzo dokładny, że „beta“ azotowania dochodzi do 94%, że nadmiar wprowadzanego azotu jest nieduży, a pozostałość nie przereagowanego karbidu w azotniaku — znikoma. Podczas długotrwałej eksploatacji urządzenia notowano dobre rezultaty, osiągając na jednostkę piecową i godzinę 1500—2000 kg azotniaku o zawartości 22,4% N.

Wreszcie można zaznaczyć, że zgłoszono szereg patentów (Monsanto Chem. Co. i in.) chroniących metody wytwarzania tzw. białego azotniaku. Proces przeprowadzany — w zależności od metody — w temperaturze od 700 do 1100°C, opiera się na działaniu nadmiarem amoniaku i tlenku węgla względnie mocznika na tlenek wapniowy i jest w zasadzie odwróceniem biegu kwaśnej hydrolizy cyjanoamidku; wyraża się on następującym równaniem:



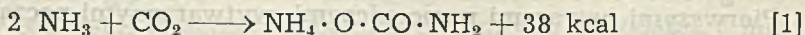
Czas reakcji jest w tym wypadku krótki (rzędu kilkunastu minut), a produkt wolny od wydzielonego węgla (grafitu) wykazuje wysoką zawartość azotu, dochodzącą do 26% N. Jednak z powodu kosztowności procesu i za-

chodzących reakcji ubocznych nie został on dotychczas zrealizowany na skalę wielkoprzemysłową.

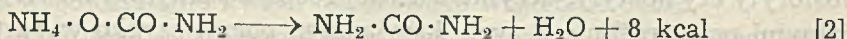
Jak zaznaczono już, cyjanoamidak wapniowy jest związkami o dużej aktywności chemicznej. W pewnych okresach niektóre z tych reakcji miały pierwszorzędne znaczenie przemysłowe. Tak więc CaCN_2 pod działaniem gorącej wody przechodzi w dwucyjanodwuamid $(\text{CN} \cdot \text{NH}_2)_2$, pod działaniem przegrzanej pary przechodzi praktycznie ilościowo w węglan wapniowy i amoniak, pod działaniem zaś kwasów mineralnych, w obecności braunsztynu — w mocznik, a stopiony z NaCl daje mieszaninę cyjanoków sodowego i wapniowego. Większość tych reakcji nie ma jednak obecnie znaczenia przemysłowego.

Przykładem szybko postępującej ewolucji może być właśnie produkcja mocznika $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, który w ostatnich dziesięcioleciach stał się ważnym produktem przemysłowym, znajdując coraz szersze zastosowanie zarówno jako nawóz pomocniczy, jak i do wyrobu takich materiałów jak tworzywa sztuczne, klej kaurytowy i wiele innych. Wszystkie dawne metody otrzymywania mocznika, łącznie ze stosunkowo nową, a opierającą się na przerobie cyjanoamidku wapniowego, utraciły obecnie wszelkie znaczenie praktyczne; podstawą nowoczesnej produkcji wielkoprzemysłowej jest prawie wyłącznie synteza ciśnieniowa.

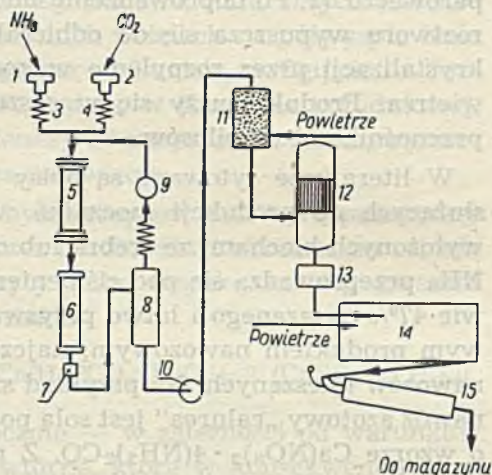
Metoda stosowana przez BASF przedstawiona jest schematycznie na rys. III-44. Doprowadzane np. z oddziałów syntezy i konwersji NH_3 i CO_2 przechodzą przez oddzielne sprężarki 1 i 2 oraz chłodnice 3 i 4, po czym wtłaczane są łącznie z gazami poreakcyjnymi ($\text{NH}_3 + \text{CO}_2$) pod ciśnieniem ok. 110 at najpierw do reaktora wstępnego 5, a potem do baterii autoklawów ciśnieniowych 6. W tych aparatach zachodzą dwie reakcje egzotermiczne, mianowicie:



Tworzy się więc karbaminian amonowy, a temperatura wzrasta do 150°C . W tych warunkach zachodzi częściowo reakcja [2] połączona z wydzielaniem cząsteczki wody



W rezultacie powstaje mieszanina zawierająca obok karbaminianu ok. 35% mocznika. Przechodzi ona przez komorę rozprężającą 7 do kolumny



Rys. III-44. Schemat instalacji ciśnieniowej do produkcji mocznika (BASF)

destylacyjnej 8. Równoległe z ciśnieniem spada tu i temperatura do ok. 70°C, a w tych warunkach karbaminian amonowy rozkłada się na NH_3 i CO_2 . Gazy te po przejściu chłodnic i sprężarki 9 powracają pod ciśnieniem roboczym do obiegu. Natomiast zagęszczony w kolumnie roztwór mocznika z zawartością małej ilości amoniaku pompa 10 przetłacza do kolumny oczyszczającej 11, wypełnionej pierścieniami Raschiga. Tu, przy przedmuchiowaniu powietrzem, wytrącają i osadzają się drobne zanieczyszczenia (sole żelaza), a przefiltrowany roztwór zagęszcza się w odparowaczu 12. Po doprowadzeniu do pożądanego stężenia porcje stężonego roztworu wypuszcza się do odbieralnika 13; koncentrat ten poddaje się krystalizacji przez rozpylenie w komorze 14 za pomocą sprężonego powietrza. Produkt suszy się w suszarce obrotowej 15 i odprowadza się przenośnikami do silosów.

W literaturze cytowane są opisy udoskonalonych urządzeń tego typu, służących do produkcji mocznika w autoklawach wysokociśnieniowych, wyłożonych blachami ze srebra lub ołowiu; amonolizę CO_2 w bezwodnym NH_3 przeprowadza się pod ciśnieniem 300 at⁸⁵. Mocznik zawierający prawie 47% związanego i łatwo przyswajalnego azotu jest bardzo wartościowym produktem nawozowym; najczęściej stosuje się go do sporządzenia nawozów mieszanych. Na przykład szeroko rozpowszechniony w Ameryce nawóz azotowy „calurea“ jest solą podwójną saletry wapniowej i mocznika o wzorze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Z nadtlakiem wodoru mocznik tworzy trwałe kompleksy tzw. ortizon, a w obecności siarczku antymonu, przez przyłączenie H_2S — tiomocznik $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Jedną z technologicznie interesujących nowości jest próba otrzymywania nawozów azotowych metodą katalitycznej kondensacji mocznika z formaldehydem w reakcjach podobnych do reakcji przebiegających przy tworzeniu mas plastycznych. Tendencja ta wynikała z faktu, że nawozy azotowe są przeważnie łatwo rozpuszczalne i wymywalne z gleby, gdy natomiast niektóre uprawy wymagają nawozu azotowego działającego stale w ciągu długiego okresu czasu. Wspomniany produkt kondensacji zawiera ok. 38% azotu, z którego 75% znajduje się w związkach nierozpuszczalnych w wodzie, ale nitryfikujących się stopniowo w glebie w okresie wielu miesięcy.

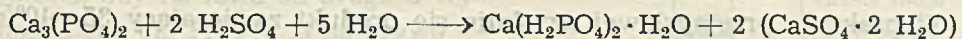
3. Związki fosforowe

Pierwszymi nawozami pomocniczymi, wytwarzanymi początkowo metodami półprzemysłowymi przez samych rolników, były związki fosforowe. Chodziło wówczas (1840—1850 r.) o to, aby nierozpuszczalne związki fosforowe znajdujące się w takich surowcach, jak kości, a nieco później, jak fosforyty czy apatyty, uczynić bardziej rozpuszczalnymi i łatwiej przyswajalnymi przez rośliny. Z tych doświadczeń począł szybko wyrastać nowy, wielki przemysł superfosfatowy. W dwadzieścia lat później (1866r.) do grupy nawozów fosforowych przybyły jeszcze żuźle Thomasa (tomasyna),

otrzymywane metodą termiczną jako produkt uboczny przy przerobieniu surowego, a bogatego w fosfor żelaza na stal wysokogatunkową.

Założenia technologiczne produkcji superfosfatów są następujące: H_3PO_4 jako kwas trójzasadowy może tworzyć trzy szeregi soli. Z wchodzących tu praktycznie w rachubę soli ziem alkalicznych, sole pierwszorzędowe, jakkolwiek słabo, są jednak rozpuszczalne w wodzie; drugorzędowe są bardzo trudno rozpuszczalne, a trzeciorzędowe należą już do całkowicie nierozpuszczalnych. Właśnie ta ostatnia grupa reprezentowana przez fosforan trójwapniowy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ stanowi podstawowy składnik naturalnych fosforytów i apatytów występujących w olbrzymich ilościach na półwyspie Kola i w centralnej Azji Radzieckiej, w Algierze, w Tunisie, w Egipcie, w Jordanii oraz w Ameryce północnej na Florydzie, w Karolinie południowej, w okręgu Tennessee, a wreszcie w Indonezji i na wyspach Oceanii, wymieniając tylko główne złoża tego surowca na świecie.

Fosforan trójwapniowy trzeba więc było przeprowadzić w rozpuszczalny jednowapniowy, tj. w $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Przez bardzo długi okres czasu cel ten osiągnano rozkładając zmielone fosforyty (albo mączkę kostną) kwasem siarkowym w myśl sumarycznego równania



W procesie tym zachodzą jednak ubocznie — w zależności od warunków pracy — różne niepożądane reakcje wtórne, które w konsekwencji przy długim magazynowaniu superfosfatu mogą nawet powodować cofanie się stopnia rozpuszczalności wskutek częściowego regenerowania fosforanu trójwapniowego. Ponadto, jak wskazywała narastająca z ciągłym postępowaniem naukowo-technicznym krytyka, w produkowanym tą metodą superfosfacie przeważają substancje stanowiące w nawozie niepożądany balast: powyżej 40% całości stanowi gips, 20—30% reprezentują inne wprowadzone z surowcami obciążenia oraz wilgoć (do 12%), a zaledwie 16—20% — to nawozowo czynny kwas fosforowy. Pod wpływem tej krytyki opracowano zupełnie nowe metody produkcyjne, które spowodowały w tym przemyśle przełom nie mniejszy od tego, który obserwuje się w technice wytwórczej związków azotowych. Główne rozwiązania zmierzały przede wszystkim do ograniczenia albo nawet do wyeliminowania przy przerobieniu fosforytów kwasu siarkowego, jako czynnika wiążącego dwie trzecie rozporządzalnego w surowcu wapna do gipsu, tj. balastu psującego częściowo strukturę gleby.

Zamierzony cel został osiągnięty kilkoma odmiennymi metodami, a mianowicie:

a) przez oparcie procesu przebudowy nierozpuszczalnego fosforanu trójwapniowego w związki lepiej rozpuszczalne (w wodzie lub w kwasie cytrynowym) na współdziałaniu kwasu fosforowego względnie P_2O_5 ;

b) przez wydzielenie czystego kwasu fosforowego H_3PO_4 i wiązanie go za pomocą odczynników alkalicznych jak NH_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ NaOH . Metody te stosuje się głównie przy produkcji nawozów mieszanych;

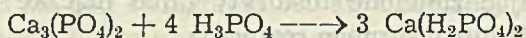
c) przez zastąpienie kwasu siarkowego kwasem azotowym, wiążąc część wapna fosforytowego do bardzo cennej nawozowo saletry wapniowej. Ta metoda ma szczególne znaczenie przy produkcji nawozów mieszanych;

d) przez czysto termiczny rozkład fosforytów;

e) przez kombinowanie technologiczne wymienionych metod.

Tak w stosunkowo krótkim czasie powstała bardzo szeroka skala zróżnicowanych metod produkcji albo wysokoskoncentrowanych nawozów fosforowych, albo też wartościowych nawozów mieszanych.

Jedną z takich postępowych, a dość wczesnie zastosowanych nowości jest tzw. mokra metoda produkcji „superfosfatu podwójnego“. Metoda ta jest realizowana dwustopniowo i prowadzi do otrzymania produktu zawierającego 40—50% czynnego kwasu fosforowego. Pierwszy cykl operacyjny polega na rozkładzie fosforytów kwasem siarkowym stosowanym w nadmiarze; wolny kwas fosforowy znajdujący się w roztworze oddziela się od wytrąconego gipsu przez filtrację. W następnym cyklu surowe fosforyty rozkłada się kwasem fosforowym, a zasadnicza reakcja przebiega wg schematu



W praktyce przemysłowej uzyskuje się produkt zawierający 35—40% kwasu fosforowego rozpuszczalnego w wodzie i ok. 9% kwasu rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym oraz ok. 20% CaO. Z biegiem czasu powstało szereg odmian ruchowych tej metody, pracujących systemem ciągłym (Dorra, Nordengrena).

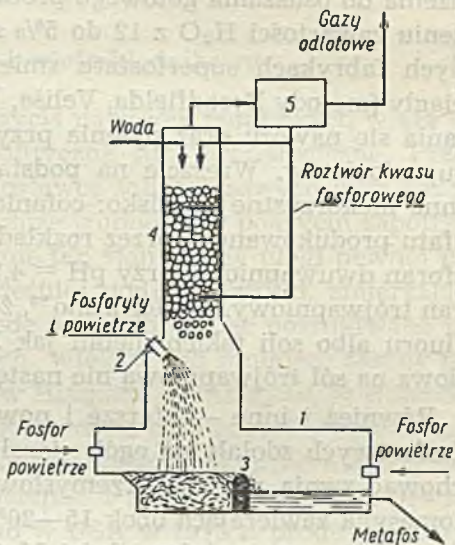
Znacznie większe powodzenie przemysłowe miała omówiona już wcześniej elektrochemiczna metoda suchego rozkładu fosforytów z wydzieleniem elementarnego fosforu, utlenienia go do P_2O_5 i przetworzenia na stężony kwas ortofosforowy H_3PO_4 . W oparciu o tę metodę można było eliminować całkowicie udział kwasu siarkowego zarówno przy produkcji kwasu fosforowego, jak i przy wyrobie superfosfatu podwójnego. Niebawem posunięto się jeszcze dalej: stosując wstępnie koncentrowanie fosforytów, tj. usuwając do granic praktycznych możliwości wszelkie zanieczyszczenia surowca, a następnie rozkładając taki koncentrat czystym kwasem fosforowym, uzyskano produkt wysokowartościowy, nazywany dla odróżnienia od poprzedniego „superfosfatem potrójnym“.

Wprowadzenie do techniki przemysłowej metod chemicznych i elektrochemicznych w celu wytwarzania kwasu fosforowego na dużą skalę fabryczną stworzyło natychmiast dalsze możliwości przetwórcze i wytwórcze. Z punktu widzenia nawozowego szczególnie ważnymi i cennymi pochodnymi były: ortofosforan amonowy i ortofosforan dwuamonowy. Powstają one przez zobojętnianie kwasu ortofosforowego amoniakiem gazowym. Sól jednoamonowa $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ stosowana jest szeroko w Ameryce jako doskonały nawóz azotowo-fosforowy; sól dwuamonowa, produkowana w dużych ilościach np. w Piesteritz, służy tam jako składnik nawozów mieszanych. Aby prawidłowo ocenić wagę tego zagadnienia można przytoczyć, że np.

100 kg fosforanu dwuamonowego o zawartości 53% P_2O_5 i 21% N_2 odpowiada 300 kg zwykłego superfosfatu i 100 kg siarczanu amonowego. Fosforany amonowe i sodowe znajdują ponadto zastosowanie w przemyśle spożywczym, drożdżowym, farmaceutycznym i in.

Przykładem metody bezpośredniego rozkładu fosforytów za pomocą P_2O_5 jest produkcja metafosforanu wapniowego $[Ca(PO_3)_2]_n$ wysokoskoncentrowanego nawozu fosforowego (65% P_2O_5), oraz metafosforanu potasowego, nawozu dwuskładnikowego o średniej zawartości 58% P_2O_5 i 35% K_2O . Schemat ruchowy instalacji do wytwarzania metafosforanu wapniowego przedstawiony jest na rys. III-45.

Do obszernej, poziomej części komory reakcyjnej 1 wtłacza się z dwu przeciwległych stron mieszaninę powietrza i par fosforu, spalając je do P_2O_5 . Równocześnie przez trzy dysze 2, rozmieszczone powyżej strefy spalania fosforu w pionowej części komory, dmuchawy powietrzne rozpylają mączkę fosforytową. Regulując ilość spalanego fosforu ustala się temperaturę w komorze reakcyjnej w ten sposób, aby na lewo od progu 3 wynosiła ona ok. 1100°C, a na prawo — tj. w przestrzeni, w której znajduje się gotowy stop metafosforanu — nie przekraczała 950°C. Spadający w dół pył fosforytowy reaguje z P_2O_5 częściowo już w stanie zawiesiny, częściowo zaś na dnie komory w stopie, gdzie reakcja dochodzi do stadium końcowego. Utworzony metafosforan, znajdujący się w postaci stopu, przelewa się przez próg do prawej części komory, skąd ścieka do chłodnicy obrotowej. Natomiast nie zaabsorbowane pary P_2O_5 przechodzą — z zachowaniem zasady przeciwprądu — przez nadbudowaną wieżę 4 wypełnioną koksem, zraszany od góry wodą i rozcieńczonym kwasem fosforowym. Woda reaguje z pięciotlenkiem do kwasu fosforowego, który stęża się w aparacie chłodniczym 5.



Rys. III-45. Schemat instalacji do produkcji metafosforanu wapniowego

Najważniejszą nowością technologiczną związaną z rozkładem fosforytów było zastąpienie kwasu siarkowego przez kwas azotowy. W ten sposób można było stworzyć zamknięty cykl przetwórczy, w którym surowce i materiały pomocnicze były zużywane w całości do produkcji najcenniejszych nawozów mieszanych azotowych i azotowo-fosforowych, bez odrzucania jakichkolwiek produktów ubocznych lub odpadkowych. Zagadnieniu temu będzie poświęcona uwaga przy omawianiu grupy nawozów trójskładnikowych. Można jednak dla przykładu podać, że na podstawie metody

Odda (względnie I. G. Farben) fosforyty roztwarza się w nadmiarze kwasu azotowego. Z jednej strony powstaje tu azotan wapniowy, który w temp. -20°C wydziela się z roztworu w postaci krystalicznej i może być bez trudu odwirowany. W ten sposób ta część wapna, która przy rozkładzie fosforytów kwasem siarkowym tworzy szkodliwy balast (gips), tu wykorzystana jest celowo i racjonalnie. Z drugiej zaś strony zubożając dwustopniowo roztwór macierzysty amoniakiem, uzyskuje się mieszaninę składającą się z azotanu amonowego, z fosforanów jedno- i dwuamonowego oraz z fosforanu dwuwapniowego.

Wypada jeszcze zaznaczyć, że zachowując nawet starsze metody przerobu fosforytów czy to za pomocą kwasu siarkowego, czy też kwasu fosforowego, dokonano i w tym zakresie szeregu ulepszeń technologicznych. Na przykład za wzorem gdańskich fabryk superfosfatu — budowano urządzenia do osuszania gotowego produktu, stwierdzono bowiem, że po obniżeniu zawartości H_2O z 12 do 5% superfosfat nie ulega zbrylaniu. W innych fabrykach superfosfatu zmieniono system okresowy produkcji na ciągły (metody Broadfielda, Veliša, Lütjensa i in.). W celu uniknięcia zbrylania się nawozu oraz pylenia przy rozsiewaniu stosowano granulowanie superfosfatów. Wreszcie na podstawie długotrwałych badań opanowano inne niekorzystne zjawisko: cofania się stopnia rozpuszczalności superfosfatu produkowanego przez rozkład fosforytów kwasami. Na przykład fosforan dwuwapniowy przy $\text{pH} = 4,5$ przechodzi w nierozpuszczalny fosforan trójwapniowy. Stwierdzono⁸⁶, że przy dodatku małych ilości związków fluoru albo soli takich metali jak Fe, Mn, Mg, Al, Ni powrotna przebudowa na sól trójwapniową nie następuje.

Również i inne — starsze i nowsze — metody wytwarzania nawozów fosforowych zdołały na ogół, niezależnie od nakreślonej linii ewolucji, zachować swoją pozycję przemysłową i rynkową. Przede wszystkim więc tomasyna zawierająca obok 15—20% P_2O_5 znaczne ilości aktywnego CaO (do 55%) oraz mniejsze ilości MgO, MnO, Al_2O_3 i in. jest jako nawóz wolnodziałający, a odkwaszający gleby, zawsze chętnie przyjmowana przez rolników. Również metody termiczne, zmierzające do zwiększania stopnia rozpuszczalności związków fosforowych przez wyżarzanie fosforytów z różnymi dodatkami zyskały nieraz dość poważne znaczenie przemysłowe. Na przykład metoda chorzowska, polegająca na stapianiu apatytów z piaskiem i sodą w piecach typu karbidowego, prowadzi do uzyskania nawozu zwanego supertomasyną, a stosowanego również jako składnik nawozu mieszanego — supertomasyny azotniakowej.

W Niemczech od 1916 r. wskutek dużych trudności wojennych w dysponowaniu kwasem siarkowym na dość dużą skalę przemysłową rozwinięto produkcję fosforytów spiekanych metodą Rhenania. Istota tego procesu polega na termicznej obróbce fosforytów z dodatkiem takich minerałów, jak leucyt, fonolit i in., w piecach obrotowych typu cementowego, w temperaturze dochodzącej do 1300°C . Po licznych udoskonaleniach ruchowych

uzyskano produkt zawierający 24—31% P_2O_5 w postaci związków rozpuszczalnych w kwasie cytrynowym.

Wyższe zawartości P_2O_5 , dochodzące do 40%, posiada produkt nawozowy, zwany precipitatem, składający się przeważnie z fosforanu dwuwapniowego.

Te i inne, nie wymienione tu nawozy pomocnicze nie posiadają obecnie takiego znaczenia, jakie posiadały przed rozwinięciem produkcji nawozów wieloskładnikowych, związanych pośrednio lub bezpośrednio z fabrykacją fosforu elementarnego, czystego pięciotlenku fosforu, kwasu ortofosforowego oraz opartych na przerobie fosforytów za pomocą kwasu azotowego. Mając natomiast na uwadze wszystkie kluczowe osiągnięcia technologiczne w tej dziedzinie, można stwierdzić, że ta część problematyki nawozowej została w ostatnich dziesięcioleciach rozwiązana nie tylko wszechstronnie, ale i w najwyższym stopniu racjonalnie.

4. Nawozy potasowe i wieloskładnikowe

Z potężniejącym stale rozwojem zużycia nawozów potasowych wiąże się bardziej zagadnienia ekonomiczno-polityczne niż technologiczne. Przed pierwszą wojną światową głównym dostawcą soli potasowych były Niemcy. W czasie wojny wyłoniły się więc duże trudności w pokryciu zapotrzebowania na potas. Jakkolwiek po wojnie ten stan rzeczy uległ pewnej poprawie, to jednak kontynuowano wcześniej podjęte wysiłki, zmierzające zasadniczo w dwóch kierunkach. Przede wszystkim więc poszukiwano intensywnie nowych złóż soli potasowych. Większe lub mniejsze zasoby potasu odkryto w Związku Radzieckim, w Hiszpanii, w Abisynii, w Holandii, w Polsce i w innych krajach. Drugą możliwością było odzyskiwanie związków potasowych w różnych procesach przemysłowych, przetwarzających minerały lub rudy zawierające ten składnik. I ta droga przyniosła pewne, choć skromne, osiągnięcia. Na przykład w USA w 1918 r. produkcja przydatnych w rolnictwie soli potasowych w oparciu o przerób niektórych rud wynosiła 60 000 t (w przeliczeniu na K_2O). Problematyka technologiczna związana z kopalnictwem soli potasowych była w zasadzie ograniczona, wysuwając na plan pierwszy sprawę urządzeń do wzbogacania surowców. W ten sposób uzyskano możliwość produkowania soli, w których zawartość K_2O przekraczała nawet 60%.

Dopiero nowoczesna tendencja wytwarzania nawozów kombinowanych, wieloskładnikowych, zawierających obok azotu i fosforu również potas, przesunęła częściowo zapotrzebowanie na sole potasowe, a szczególnie na ich koncentraty, z rolnictwa na fabryki nawozów azotowych i fosforowych. Powstanie drugiej, okrężnej drogi docierania potasu do rolnictwa nie pozostało bez wpływu na ewolucję metod przetwórczych.

Już pod koniec lat dwudziestych zaczęto wytwarzać w coraz większych ilościach różne nawozy mieszane, nie tylko azotowo-fosforowe, ale i azotowo-potasowe oraz azotowo-fosforowo-potasowe. Do tej grupy należały ta-

kie produkty jak saletra amonowo-potasowa ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$) oraz różne mieszaniny złożone z fosforanu dwuamonowego, chlorku potasowego i siarczynu amonowego.

W tym czasie podjęto np. w Niemczech produkcję nawozu wieloskładnikowego pod nazwą „nitrofoska“, zawierającego 17,5% N, 13,0% P_2O_5 i 22,0% K_2O . Fosforan dwuamonowy zarabiano ze skoncentrowanymi solami potasowymi, po czym dodawano stopionego azotanu amonowego i mieszano te trzy składniki w urządzeniu ślimakowym tak dokładnie, aby uzyskać możliwie jednorodny materiał. Ten schemat produkcji „nitrofoski“ został gruntownie zmieniony w 1934 r.; cykl produkcyjny został wówczas rozbity na trzy odrębne stadia. W operacji pierwszej, prowadzonej ruchem ciągłym w kwasoodpornych kotłach z mieszadłami, rozdrobnione apatyty rozkłada się 45—50-proc. kwasem azotowym. Powstającą ubocznie w tym procesie mieszaninę tlenków azotu (NO i NO_2) absorbuje się w wieżach alkalicznych, a wywiązujący się CO_2 wydala się poza układ z gazami odlotowymi. W kotle pozostaje stężony, kwaśny roztwór azotanu wapniowego i fosforanu jednowapniowego. W następnej operacji roztwór ten w hermetycznych naczyniach zobojętnia się amoniakiem gazowym aż do osiągnięcia $\text{pH} = 3,5$. Ciepło zobojętnienia i ciepło doprowadzone z zewnątrz powoduje odparowanie wody.

W rezultacie tworzy się sucha mieszanina soli azotowych i fosforowych, głównie azotanu amonowego i saletry wapniowej z fosforanem jednolitu dwuamonowym oraz fosforanem dwuwapniowym. W operacji końcowej dodawano jeszcze stężonego chlorku potasowego, przy czym następowała wymiana między chlorkiem potasowym i saletrą amonową w kierunku tworzenia się KNO_3 i NH_4Cl . W fabryce w Piesteritz w drugiej połowie lat trzydziestych wytwarzano do 1000 t tego nawozu na dobę.

Podobnie wg metody TVA (metoda amerykańska) fosforyty rozkłada się nadmiarem kwasu azotowego. Bez oddzielania saletry wapniowej wprowadza się do utworzonej mieszaniny równocześnie amoniak i dwutlenek węgla; w rezultacie po wytrąceniu węglanu wapniowego uzyskuje się stężony roztwór azotanu amonowego oraz związków amonowo-fosforowych. Do tego roztworu dodaje się KCl , a następnie suszy się i miele, uzyskując nawóz pełny, zawierający wszystkie trzy zasadnicze składniki: azot, fosfor i potas.

Na podstawie bogatych materiałów naukowo-doświadczalnych można podać, że pełne nawożenie każdego hektara ziemi przeznaczonej pod uprawę zboża lub ziemniaków wynosi średnio 40 kg N, 60 kg P_2O_5 i 80 kg K_2O , a pod uprawę buraków — 70 kg N, 60 kg P_2O_5 i 90 kg K_2O . Obliczono, a częściowo sprawdzono praktycznie w niektórych krajach (Holandia), że przy takim nawożeniu obszary zajęte obecnie pod uprawę roślin mogłyby wyżywić i zaopatrzyć nie 2,5, ale 7 miliardów ludności, czyli prawie trzy razy więcej niż obecnie i to biorąc za podstawę normę spożycia w najbardziej przodujących pod tym względem krajach świata. Jest to matematyczny wyraz potencjalnego znaczenia problematyki nawozowej.

Również jakościowo problematyka ta ulega współcześnie bardzo głębokiej ewolucji. Obok sprawy dostarczenia rolnictwu nawozów skoncentrowanych i wieloskładnikowych, działających szybko lub powoli, możliwie niewymywalnych z gleby, przed produkcją nawozów syntetycznych wystają dalsze, wciąż nowe zadania. Jednym z takich zagadnień, interesują-



Rys. III-46. Fragment magazynu azotniaku z urządzeniem do workowania

cych i pilnych, jest katalizowanie funkcji rozwojowych roślin przez tzw. mikro-nawozy, tj. sole lub pierwiastki znajdujące się w glebie w śladach. O ile liczba pierwiastków wchodzących w skład substancji roślinnej w stosunkowo znacznych ilościach nie przekracza 10, o tyle liczba pierwiastków, których ślady znajduje się w popiele roślin wynosi kilkadziesiąt. Niektóre z nich wywierają nieproporcjonalnie duży — dodatni lub ujem-

ny — wpływ na poszczególne uprawy. Jest to więc nowy, wielki temat dla technologii nawozów pomocniczych⁸⁷.

W 1910 r. w stosunku do ilości pobranych z gleby trzech podstawowych związków chemicznych dostarczono w postaci nawozów pomocniczych: fosforu 65%, potasu 25%, azotu 7%⁸⁸. Pomimo zwiększenia obszarów uprawnych i znacznego zwiększenia plonów z 1 ha, a więc i znacznie większego wyczerpywania zasobów mineralnych gleby, sytuacja nawozowa w świecie ulegała radykalnej poprawie. Ilość wprowadzonego do gleby azotu, fosforu i potasu w postaci nawozów sztucznych w stosunku do poboru tych składników z gleby wzrosła w stosunku do cyfr z 1910 r. bardzo znacznie. Nie jest to oczywiście równoznaczne ze zbliżaniem się do maksymalnego pułapu pełnego nawożenia. Praktycznie ważne jest również to, że rozpiętość średnich zbiorów z ha w różnych okręgach rolniczych świata jest wciąż bardzo duża, a fakt ten musi wywierać wpływ na dynamikę rozwoju przemysłu nawozów pomocniczych.

Łatwo dostrzeżalnym wskaźnikiem rosnącej wciąż produkcji nowoczesnych fabryk nawozowych jest rozbudowywanie ich urządzeń magazynowych i wysyłkowych. Na rys. III-46 przedstawiono fragment magazynu azotniaku; magazyn ten ma powyżej 250 m długości i zaopatrzony jest w automatyczne urządzenia do intensywnego workowania nawozu.

Rozdział VII

SYNTEZY ORGANICZNE Z TLENKU WĘGLA I WODORU

1. Rozwój technologiczny

Uruchamianie wartości surowcowych całej wielkiej grupy materiałów węglowych i naftowych może dokonywać się na różnych drogach: poprzez reakcje chemiczne aktywizowane zwykle środkami termicznymi, termiczno-katalitycznymi, katalityczno-ciśnieniowymi itp. Zasadnicze koncepcje i rozwiązania technologiczne w tej dziedzinie, koncentrowały się w ciągu dłuższego okresu czasu (w XIX i na początku XX stulecia) na zagadnieniu przebudowy paliw stałych na paliwa gazowe; pod koniec tego okresu przejawiały się wyraźniej również tendencje przejścia od paliw stałych do materiałów wyjściowych i paliw ciekłych. Gdy wreszcie oba te zadania nie tylko pomyślnie zrealizowano, ale i doprowadzono do kresu praktycznych możliwości, tj. gdy w instalacjach generatorowych przetworzono całą substancję organiczną paliwa stałego na gaz o pożądanym i zróżnicowanym właściwościach kalorycznych oraz o prawie dowolnie zmiennym składzie chemicznym, a w procesie uwodorniania przemieniano w zasadzie całość materiału palnego, np. węgla na produkty ciekłe, wówczas nastąpiła radykalna zmiana tendencji technologicznych, narzucająca nowe zagadnienie:

jak dojść od związków gazowych do określonych surowców i paliw ciekłych, a sporadycznie nawet i do substancji stałych. Kierunek problematyki technicznej został więc krańcowo odwrócony.

Niektóre z fundamentalnych osiągnięć w tym zakresie omówiono już poprzednio wskazując na nowe procesy tworzenia węglowodorów typu benzynowego z węglowodorów gazowych, posługując się reakcjami polimeryzacji i uwodorniania albo alkilowania odpowiednich olefin (Część trzecia, rozdz. II, 4). Jeżeli jednak idzie o konsekwencje technologiczne, to jednym z najpoważniejszych osiągnięć współczesnej chemii jako nauki oraz chemii technicznej jest opracowanie całego łańcucha katalitycznych syntez organicznych, posługujących się jako surowym materiałem wyjściowym gazem generatorowo-wodnym lub otrzymaną na innej drodze mieszaniną gazową składającą się z CO i H₂. W ten sposób podjęto wielkie zagadnienie planowej syntezy związków chemicznych o najszerszym zróżnicowaniu jakościowym i często o bardzo skomplikowanej strukturze w oparciu o dwa najprostsze związki gazowe, stojące do dyspozycji przemysłowej w praktycznie nieograniczonych ilościach.

Przejście jednak do koncepcji teoretycznej sprawdzonej doświadczalnie do praktyki przemysłowej nie było i w tym przypadku ani łatwe, ani szybkie. W 1902 r. udostępniono wyniki prac P. Sabatiera i I. B. Senderensa, którzy posługując się mieszaniną gazową CO i H₂ w stosunku 1 : 3, w temp. 200—280°C, przy współdziałaniu katalizatora niklowego i pod ciśnieniem atmosferycznym przeprowadzili redukcję CO wodorem, uzyskując w rezultacie gazowy metan i parę wodną. Na podstawie tego samego materiału wyjściowego E. Orłow uzyskał w 1908 r. w syntezie bezciśnieniowej etylen, stosując jako kontakt mieszaninę niklu i palladu i temperaturę ok. 100°C. Tuż przed wybuchem pierwszej wojny światowej Schneider i BASF zastosowali po raz pierwszy w syntezach tego typu wysokie ciśnienie (120 at) i wysoką temperaturę (360°C) uzyskując z CO i H₂ na katalizatorze składającym się z tlenków osmu i kobaltu mieszaninę różnych węglowodorów i związków tlenowych. Po wojnie, w latach 1920—1940 zainteresowanie tym procesem ożywiło się oczywiście ponownie, a wyrazem tego faktu był lawinowy wzrost zgłoszeń patentowych w tym zakresie. Stosując gaz wodny lub mieszaninę H₂ i CO w stosunku objętościowym 1 : 1, 2 : 1 lub 3 : 1, ciśnienia od atmosferycznego nawet do 1000 at, temperatury w granicach 150—500°C, sporadycznie zaś nawet do 800°C, a jako katalizatory ZnO, Cr₂O₃, albo Al₂O₃, CaO, MgO, MnO₂, ThO₂, AlCl₃, CaCl₂, FeS względnie inne sporządzone na podstawie Fe, Ni, Co, Mo, W, V, Cu, U, Pd, Cd, Sb, Ba, Se, Te, Ag itd., G.L.E. Patart, Fr. Fischer, H. Tropsch, M. Pier, O. C. Elvins, A. W. Nash, E. A. Prudhomme, K. Winkler, R. Wietzel, T. A. Holmgren i wielu innych pod firmą różnych koncernów chemicznych lub samodzielnie usiłowali syntetyzować na tej drodze różne związki tlenowe, a w szczególności metanol i wyższe alkohole oraz węglowodory nasycone i nienasycone, formaldehyd i mieszaniny tych związków. Stopniowo akcja przenie-

sienia tych nowości do praktyki przemysłowej przybierała również na sile. W 1923 r. pojawił się w handlu pierwszy metanol syntetyczny, a od 1926 r. produkcja tą metodą poczyną nawet dominować na rynku zbytu. W latach 1932/33 podjęto próby wytwarzania węglowodorów typu benzynowego znaną już od 1925 r. metodą beziśnieniowej syntezy Fischera i Trop-scha, początkowo w skali półtechnicznej, a po opanowaniu piętzących się trudności również w zakresie przemysłowym. W każdym razie w 1936 r. pojawiły się w Niemczech pierwsze benzyny i oleje opałowe wytworzone tą metodą. W tym samym roku rozwiązana została przez F. Fischera i H. Pichlera synteza średniociśnieniowa, a w dwa lata później przez Pich-lera synteza wysokociśnieniowa, prowadząca — przy użyciu rutenu jako katalizatora — do najczystszych parafin stałych. W latach czterdziestych przepracowano i wypróbowano w różnych warunkach ruchowych szereg dalszych syntez organicznych z tlenku węgla i wodoru przy użyciu naj-lepszych spośród setek przebadanych katalizatorów.

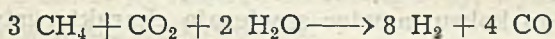
Ten cały pobieżnie tylko naszkicowany rozwój technologiczny jest o tyle bardziej przełomowym osiągnięciem nowoczesnej chemii przemysłowej, że przy dość częstym operowaniu gazami zawierającymi w różnych ilościach i proporcjach wodór i tlenek węgla nie zauważono nigdy przedtem zjawis-ka tworzenia się choćby tylko w śladach jakichkolwiek związków węglo-wodorowych, bądź też związków składających się z C, H i O. Musiał więc być znaleziony jakiś szczególny aktywator tych reakcji, zachodzących po-między CO i H₂. Przyjmując zaś to założenie za fakt dokonany staje się niezwłocznie wobec innego, równie zasadniczego dylematu: jeżeli bowiem istniałby czynnik umożliwiający taką reakcję, to musiałaby być ona wielo-kierunkowa, czyli realizująca — równie trudno lub równie łatwo — wszel-kie możliwe kombinacje pomiędzy atomami węgla, wodoru i tlenu, jakie były teoretycznie dopuszczalne dla określonych proporcji reagujących ciał. Dodatkowo należałoby liczyć się i z tą komplikacją, że obok procesów głównych uruchomiony zostałby tu cały splot reakcji wtórnych, prowa-dzących zarówno do związków nasyconych, jak i nienasyconych oraz od produktów gazowych aż do wyższych parafin stałych lub innych ciężkich polimerów, tworzących się zawsze tam, gdzie w rachubę wchodzi reszty cząsteczek o wolnych wartościowościach. Nie może też ulegać wątpliwości że z trzech podstawowych parametrów w tym procesie, tj. temperatury, ciśnienia i katalizatorów, właśnie te ostatnie muszą być istotnym czyn-nikiem aktywującym. W zasadzie bowiem można dokonać przemiany CO zarówno w temperaturze niskiej (np. 100°C), jak i w temperaturach znacznie wyższych oraz w operacjach beziśnieniowych, średniociśnienio-wych lub też wysokociśnieniowych; natomiast nie można w żadnej z tych syntez pominąć współdziałania właściwego katalizatora. W praktyce prze-mysłowej nie chodzi bowiem o to, by jakiś kompleks reakcji uruchomić, ale o to by proces przetwórczy był przynajmniej zbliżony do jednokierun-kowego, tj. aby prowadził do przewagi ściśle określonych produktów

końcowych. W danym wypadku postulat ten oznaczał, że zastosowane katalizatory muszą odznaczać się wysokim stopniem selektywności.

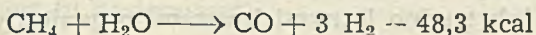
2. Gaz do syntezy

Teoretycznie surowcem dla tych procesów jest mieszanina gazowa zawierająca CO i H₂ o zmiennych proporcjach ilościowych; praktycznie materiałem wyjściowym całej tej grupy syntez są różne gazy techniczne wytwarzane lub tylko przetwarzane w specjalnych urządzeniach, a ostatnio również i niektóre gazy odpadkowe. W każdym przypadku surowiec trzeba dostosować do wymagań syntezy, a więc podnieść sumaryczną zawartość CO i H₂ możliwie do maksimum, ustawić stosunek CO : H₂ według potrzeb ruchowych danego procesu, a wreszcie usunąć z gazu zarówno szkodliwe zanieczyszczenia, paraliżujące np. aktywność katalizatorów, jak i nadmiar składników obojętnych dla syntezy.

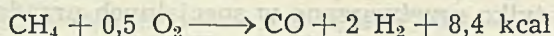
Największe znaczenie jako przemysłowe surowce wyjściowe posiadają w tym przypadku gaz ziemny typu metanowego i gaz wodny. Jeżeli surowcem jest gaz wodny, to musi on być poddany różnym wstępnym operacjom, jak usuwanie zanieczyszczeń, przede wszystkim związków siarki, jak podwyższanie zawartości wodoru albo przez konwersję części gazu wodnego z parą wodną, albo przez dodatek czystego wodoru, pozostającego po skropleniu i usunięciu innych składników z gazu koksowniczego, wreszcie jak wydzielanie CO₂ i reszty związków siarkowych np. w płuczkach ciśnieniowych lub też innymi skutecznymi metodami. Przemiana gazu ziemnego (metanu) na gaz syntezowy jest znacznie prostsza (pod warunkiem, że nie zawiera on związków siarki) i tańsza od poprzedniej. Zwykle, przed konwersją metanu z parą wodną spala się część gazu ziemnego do CO₂ w celu doprowadzenia w następnej operacji



do pożądanego stosunku H₂ : CO jak 2 : 1 (dla syntezy węglowodorów metodą Fischera i Tropscha, syntezy metanolu i in.). Wymienioną reakcję przeprowadzano początkowo w cowperach, następnie w piecach rurowych z kosztownych stali specjalnych, wytrzymujących wysokie temperatury; obie metody są procesami katalitycznymi. Obecnie uważa się te urządzenia za pracujące mniej ekonomicznie; stosując natomiast spalanie części CH₄ tlenem lub powietrzem wzbogaconym w tlen w prostych i niekosztownych komorach wyłożonych kamieniami ogniotrwałymi, w obecności pary wodnej i bardzo aktywnego katalizatora (Ni osadzonego na MgO) uzyskuje się bardzo korzystne wyniki przy stosunkowo niewielkim zużyciu ciepła. Do produkcji gazu syntezowego wykorzystuje się ostatnio w coraz mniejszych ilościach również gaz koksowniczy, w którym trzeba rozłożyć metan, np. wg równania



W instalacjach Koppersa, opierających się na rozkładzie czysto termicznym, stosuje się cowpery nagrzewane do temp. 1400°C; przetwarzają one do 10 tys. Nm³ gazu na godzinę, przy użyciu ok. 0,75 kg pary i ok. 980 kcal ciepła na 1 m³ przetworzonego gazu koksowniczego. W technice przemysłowej znalazły jednak zastosowanie i inne metody pracy, o możliwie prostych środkach operacyjnych. Tak np. rozkład metanu może być przeprowadzony w zwykłych piecach szybowych typu generatorowego, w obecności rozżarzonego koksu i tlenu, według równania



Przemiana metanu⁸⁹ dochodzi do 95⁰/₀, a na 1000 Nm³ gazu syntezowego o zawartości 92—94⁰/₀ H₂ i CO zużywa się ok. 600 Nm³ gazu koksowniczego, 120—130 Nm³ tlenu, ok. 60 kg koksu, a ponadto, łącznie z wykonaniem wszelkich prac pomocniczych, jak produkcja tlenu, łoczenie gazu, odpylanie, ok. 60 kWh. Również katalityczne utlenianie CH₄ w mieszaninach gazowych stosowane jest z powodzeniem.

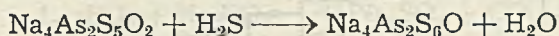
Wreszcie można zaznaczyć, że do produkcji gazu syntezowego mogą być wykorzystane np. gazy odpadkowe z zamkniętych pieców karbidowych. Ponieważ składają się one głównie z CO, przeto znaczną część gazu trzeba konwertować katalitycznie z parą wodną i usunąć utworzony w procesie CO₂. Próbnie posłużono się również gazami pochodzącymi ze zgazowania drewna za pomocą tlenu i pary wodnej (metoda Lacottea) oraz lotnymi produktami tworzącymi się przy fermentacji butanolowej (Część trzecia, rozdz. X). Taki gaz składa się w przybliżeniu z 60⁰/₀ CO₂ i 40⁰/₀ H₂; przepuszczając go przez warstwę rozżarzonego koksu konwertuje się CO₂ na CO.

Jak wynika z tego sumarycznego przeglądu, wyjściowe materiały gazowe do syntezy — z nielicznymi, choć ważnymi wyjątkami — są albo pochodnymi węglowymi, albo przynajmniej podlegają przemianie w obecności rozżarzonego koksu, a więc zawierają charakterystyczne zanieczyszczenia wszystkich gazów węglowych, wśród których np. związki siarki są szczególnie niebezpieczne dla katalizatorów. Stąd też równoległe do rozwoju wielkich syntez organicznych opartych na reakcjach gazowych również i zagadnienie oczyszczania gazów stało się sprawą pierwszorzędnej wagi⁹⁰.

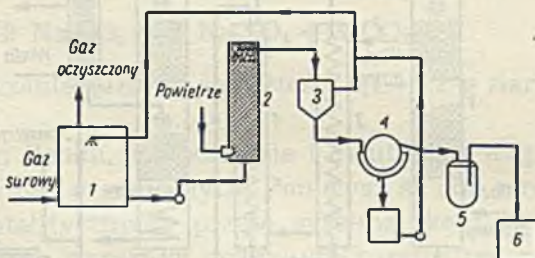
Obok starej i wypróbowanej metody suchego oczyszczania gazów od H₂S za pomocą wodorotlenku żelazowego oraz nowszej posługującej się węglem aktywnym rozwinęły się w ostatnich dziesięcioleciach różne sposoby tzw. mokrego oczyszczania gazów. W grupie pierwszej, obejmującej takie metody, jak zrealizowana w kilku odmianach metoda Thylox, jak metoda Ferro-Koppersa, Seaborda i szereg innych, stosuje się ciecze alkaliczne z zawiesiną wodorotlenków metali (wg metody Seaborda stosuje się tylko roztwór Na₂CO₂); w grupie drugiej stosowanej szeroko w przemyśle, używa się roztworów soli silnych zasad nieorganicznych ze słabymi lub trudno lotnymi kwasami organicznymi (metody np.

Alkacid, Girdlera i in.); trzecia i ostatnia grupa obejmuje takie metody, jak Katasulf, sulfamonomową, wielotioanianową W. Felda, które opierają usuwanie H_2S głównie na współdziałaniu amoniaku zawartego w tych gazach. Do najbardziej rozpowszechnionych w przemyśle należą metody: Thylox i Alkacid, które mogą posłużyć tu do zilustrowania schematów ruchowych i wyników pracy. (rys. III-47 i III-48).

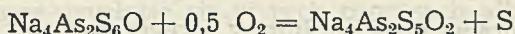
Zanieczyszczony gaz przemywa się w skruberze 1 (rys. III-47) roztworem tioarsenianu sodowego lub amonowego, zawierającym ok. 7 g As_2O_3 na litr roztworu. Wówczas zachodzi reakcja z siarkowodorem



Rys. III-47. Schemat instalacji do usuwania H_2S z gazów metodą Thylox

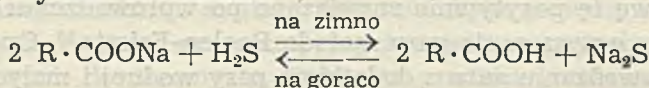


Przereagowany roztwór wprowadza pompa do aparatu kolumnowego 2, gdzie w temp. 30—40°C przy przedmuchiwaniu powietrzem w przeciwnym kierunku następuje proces regeneracyjny



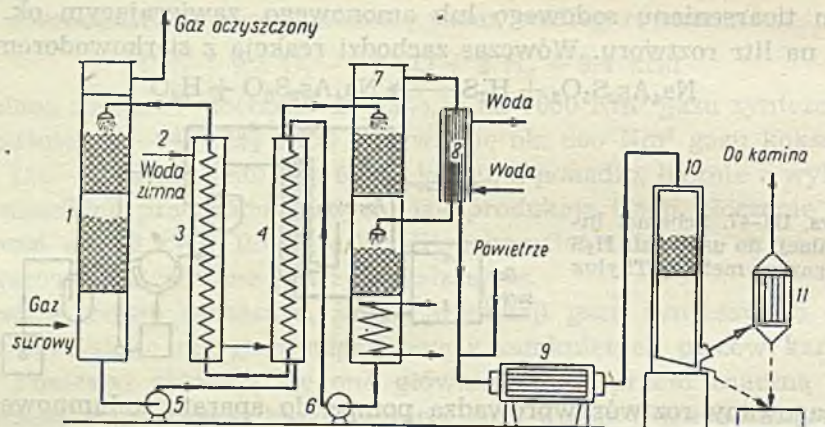
Wydzielona idealnie rozdrobiona siarka gromadzi się w górnej, spienionej warstwie i przechodzi stopniowo do odbiornika 3. Papkę siarkową z zawartością 30—40% wody wydziela się na filtrach obrotowych 4; wydzieloną masę poddaje się stapianiu w autoklawach 5, po czym czystą, stopioną siarkę odprowadza się do zbiornika 6. Metodą Thylox, zużywającą na 1 tonę czystej S ok. 20 kg As_2O_3 i do 480 kg sody, wydziela się średnio 99,7% zawartego w gazie siarkowodoru.

Roztwory wodne silnych zasad nieorganicznych z aminokwasami organicznymi wymywają z gazów nie tylko H_2S , ale i CO_2 . Natężenie procesu w kierunku usuwania głównie H_2S może być częściowo regulowane bądź to przez użycie aminokwasów o selektywnej zdolności absorpcyjnej, bądź też przez skracanie czasu zetknięcia gazu z roztworem wiążącym H_2S znacznie prędzej niż CO_2 . W praktyce stosuje się roztwory różnych czynników, jak soli sodowych lub potasowych glikokolu, soli alaniny, kwasu metyloaminopropionowego lub kwasu dwumetyloaminooctowego i in.⁹¹. Podstawą procesu w metodzie Alkacid jest reakcja odwracalna, którą można wyrazić równaniem



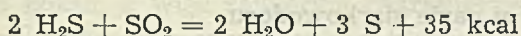
przy czym R może oznaczać np. $NH_2 \cdot CH_2$ albo $CH_3 \cdot CH \cdot NH_2$ itp. Technika ruchowa jest tu następująca:

W skruberze 1 (rys. III-48) przemyna się gaz w przeciwnym kierunku do absorpcyjnego, po czym oczyszczony gaz odprowadza się z układu. Przereagowany roztwór, gromadzący się w dole skrubera, podaje pompa 5 poprzez prawy wymiennik ciepła 4 do kolumny odgazowującej 7. Dół tej kolumny jest ogrzewany za pomocą węzownicy parowej; odpędzone gazy i pary przechodzą przez urządzenie chłodniczo-kondensacyjne 8, z przeciwną cyrkulacją zimnej wody, a utworzone kondens-



Rys. III-48. Schemat instalacji do usuwania H_2S z gazów metodą Alkacid

saty ściekają do gorącej części kolumny. Zregenerowany i gorący roztwór właściwa pompa 6 przetłacza najpierw przez prawy wymiennik ciepła 4, następnie przez lewy 3, chłodzony energicznie strumieniem zimnej wody 2. Wydzielony w kolumnie 7 i osuszony w chłodnicy 8 gaz, zawierający obok CO_2 ok. 30% H_2S , zmieszany z powietrzem spala się częściowo w kotle 9, po czym w piecu kontaktowym 10 redukuje się resztę siarkowodoru dwutlenkiem siarki w myśl znanego równania



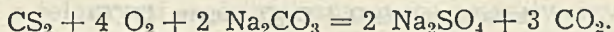
Stopioną siarkę oziębia się w odbieralniku 11, a gazy odlotowe odprowadza się do komina. Instalacje te nadają się do oczyszczania dużych ilości gazu (np. w Leuna ok. 80 tys. m^3 /godz), przy czym zużycie pary i prądu jest stosunkowo znaczne (w Leuna na 1 t wyprodukowanej siarki ok. 11 t pary i ok. 680 kWh)⁹².

Oczyszczanie gazu syntezowego od związków siarki, szczególnie w procesach ciśnieniowych, można posunąć bardzo daleko, ale usunięcie ostatnich resztek siarki organicznej, tak jak to jest wymagane przy syntezie typu Fischera-Tropscha (katalizator kobaltowy), jest uciążliwe i bardzo trudne. Sprawę tę pozytywnie rozwiązano po wprowadzeniu dodatkowego, subtelnego oczyszczania gazu metodą Roelen-Feissta⁹³. Operacja polega na przeprowadzaniu gazu z dodatkiem pary wodnej i małych ilości tlenu (0,15—0,30% obj.) przez wysokie kolumny metalowe, wyposażone w przepuszczalne złoża specjalnie spreparowanej masy oczyszczającej

(masy Luxa z dodatkiem ok. 30% sody), wolnej od pyłu, o uziarnieniu 10—15 mm; ciężar usypowy tej masy wynosi średnio ok. 0,7 kg/l. Temperatura ruchowa w tym procesie w zależności od stopnia zużycia masy wynosi 180—280°C. Rozkład organicznych związków siarki przebiega według równań podanych przykładowo dla dwusiarczku węgla

1. $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$;
2. $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$
3. $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$;
4. $\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$

Sumarycznie:



Metoda ta umożliwia odsiarczanie gazu do zawartości 0,1—0,2 g siarki na 100 Nm³ gazu syntezowego.

Procesy redukcji wodorem tlenku, a w zasadzie i dwutlenku węgla, są podstawą bardzo licznych syntez organicznych. Ponieważ są one z reguły reakcjami zdecydowanie katalitycznymi, przeto systematykę tych procesów należy oprzeć na innym, wyraźniej zmiennym parametrze ruchowym, tj. na ciśnieniu. Przy takim założeniu najważniejsze przemysłowo

I. Syntezy bezciśnieniowe. Stosując różne katalizatory i różne warunki ruchowe uzyskuje się w tych procesach albo gazowy metan, albo też wyższe węglowodory gazowe, ciekłe i stałe.

II. Syntezy średniociśnieniowe (do 25 at). Różnicując i w tym przypadku katalizatory i inne parametry ruchowe można otrzymać zarówno węglowodory parafinowe, jak i związki szeregu olefinowego oraz różne organiczne związki tlenowe.

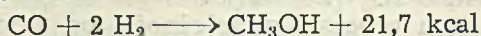
III. Syntezy wysokociśnieniowe (zwykle ciśnienia rzędu 100—350 at). Podnosząc ciśnienie powoduje się znaczne zróżnicowanie produktów końcowych, przy czym tlen odgrywa coraz wyraźniejszą rolę w syntetyzowanych cząsteczkach. Do tej grupy należą np. syntezы metanolu, wyższych alkoholi alifatycznych, kwasów, aldehydów, ketonów oraz czystych parafin twardych.

Bardziej szczegółowe zreferowanie kilku technologicznie i gospodarczo ważniejszych przykładów zezwoli na głębsze wniknięcie w mechanikę procesów tego typu oraz ich znaczenie obecne i perspektywiczne.

3. Synteza metanolu i wyższych alkoholi

W omawianej dziedzinie synteza metanolu była jednym z pierwszych i przełomowych osiągnięć przeszczepionych z pełnym powodzeniem z pracowni naukowych do przemysłu. Dała ona produkt jakościowo szczególnie wysokiej wartości, stosunkowo tani i w zasadzie produkowany w dowolnie dużych ilościach. Podstawowa reakcja chemiczna, na której opiera

się proces produkcyjny, połączona z silną kontrakcją objętościową, a wyrażona równaniem:



wskazywała, że zastosowanie ciśnienia obok współdziałania selektywnego katalizatora musi wywierać w tym przypadku wpływ decydujący. Wyniki badań naukowych (tabl. III-7) potwierdziły w całej rozciągłości wagę tego wniosku.

Tablica III-7

Ciśnienie całkowite i rozkład ciśnień cząstkowych CO, H₂ i CH₃OH w procesie syntezy metanolu, w stanie równowagi⁹¹

(katalizator ZnO + Cr₂O₃, temp. 427°C)

Ciśnienie całkowite ata	Ciśnienie cząstkowe, ata		
	CO	H ₂	CH ₃ OH
1	0,33	0,66	0
10	3,26	6,52	0,22
100	19,00	38,00	43,00
1000	51,60	103,20	845,20

Dalsze badania wykazały, że przy jednorazowym przejściu czystej mieszaniny gazowej CO + 2H₂ przez ten sam wysoko aktywny katalizator, w temperaturze ruchowej 300°C, w zależności od zastosowanego ciśnienia tworzyło się w stanie równowagi metanolu: przy ciśnieniu 10 at praktycznie 0%; przy 50 at 8%; przy 100 at 24,2%; przy 300 at 62,3%⁹⁵. Tak więc synteza ta jest jednym z najbardziej typowych procesów katalityczno-ciśnieniowych. Jeżeli jednak wpływ ciśnienia jest z reguły jednokierunkowy, to wpływ katalizatorów względnie i innych parametrów ruchowych może być silnie zróżnicowany.

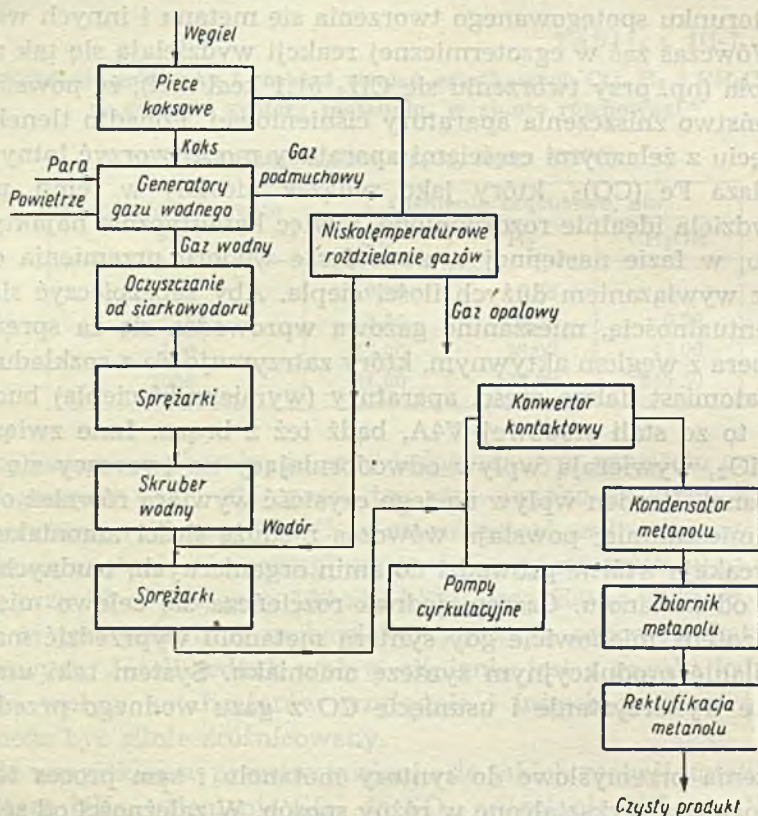
Przede wszystkim w przeciwstawieniu do takich reakcji katalitycznych, jak synteza NH₃, utlenianie SO₂ do SO₃, utlenianie NH₃ do NO i NO₂ i wiele innych, przebiegających w zasadzie jednokierunkowo, w syntezie metanolu trzeba liczyć się z możliwością reakcji ubocznych, dlatego też należy operować kontaktami jak najbardziej selektywnymi. Po przebadaniu wprost olbrzymiej liczby materiałów w pracowniach naukowych, po zgłoszeniu setek wniosków patentowych w tej dziedzinie okazało się, że warunek ten spełniają zadowalająco kontakty złożone z tlenków Zn i Cr; są one ponadto stosunkowo mało wrażliwe na zawartość śladów siarki w gazie syntezowym. Materiał, w którym stosunek ilości atomów Zn i Cr wynosi 3 : 2, a wytworzony z bardzo czystych surowców, przerobiony na cylindryczne pastylki o równej średnicy i wysokości, o nieco wypukłych powierzchniach czołowych (w celu zachowania nieregularnego układu w usypie), przy czystym gazie syntezowym zachowuje pełną aktywność i wysoki stopień selektywności nawet w ciągu roku pracy. Na 1 litr takiego katalizatora i na godzinę, przy ciśnieniu 225 at, w temp.

380—400°C uzyskuje się średnio do 2 l czystego metanolu. Ale nawet nieznaczne ślady alkaliów w kontakcie ZnO — Cr_2O_3 , pochodzące np. z wytrącania ZnO alkaliami, powodują widoczne już odchylenia w wynikach reakcji; tworzą się bowiem wyżej cząsteczkowe produkty kondensacji. Również zetknięcie się reagujących gazów z niektórymi pochodnymi Al, Si, a przede wszystkim z Fe, np. w materiale aparaturowym, powodować może różne ujemne skutki w tej syntezie. Tak np. żelazo działa na mieszaninę w kierunku spotęgowanego tworzenia się metanu i innych węglowodorów. Wówczas zaś w egzotermicznej reakcji wydzielają się tak znaczne ilości ciepła (np. przy tworzeniu się CH_4 51,1 kcal/mol), że powstaje niebezpieczeństwo zniszczenia aparatury ciśnieniowej. Ponadto tlenek węgla w zetknięciu z żelaznymi częściami aparatury może tworzyć lotny karbonyłek żelaza $Fe(CO)_5$, który jako związek niestabilny w temp. powyżej 250°C wydziela idealnie rozdrobione, a więc katalitycznie najaktywniejsze żelazo; w fazie następnej w atmosferze wodoru przemienia ono CO na CH_4 z wywiązaniem dużych ilości ciepła. Aby zabezpieczyć się przed taką ewentualnością, mieszaninę gazową wprowadza się za sprężarkami do absorbera z węglem aktywnym, który zatrzymuje Fe z rozkładu karbonyliku. Natomiast dalsze części aparatury (wymyenniki ciepła) buduje się już bądź to ze stali stopowej V4A, bądź też z brązu. Inne związki, jak Al_2O_3 , SiO_2 , wywierają wpływ odwodorniający na tworzący się w syntezie metanol. Pewien wpływ na jego czystość wywiera również obecność azotu w mieszaninie; powstają wówczas nieduże ilości amoniaku, który poprzez reakcje wtórne prowadzi do amin organicznych, trudnych do oddzielenia od metanolu. Czasem jednak rozcieńcza się celowo mieszaninę gazową azotem, mianowicie gdy synteza metanolu wyprzedzić ma w kolejnym planie produkcyjnym syntezę amoniaku. System taki umożliwi racjonalne wykorzystanie i usunięcie CO z gazu wodnego przed syntezą NH_3 .

Urządzenia przemysłowe do syntezy metanolu i sam proces technologiczny mogą być wykształcone w różny sposób. W zależności od selektywności i aktywności katalizatora, od ciśnienia, temperatury i szybkości przepływu gazów przy jednorazowym przejściu mieszaniny gazowej przez reaktor 10—20% surowca ulega przemianie na metanol. Produkty reakcji łącznie z nieprzereagowaną masą gazową przechodzą z reaktorów do kondensatorów i chłodnic, w których wydziela się metanol z niedużą ilością takich produktów ubocznych, jak wyższe alkohole (propylowy, izobutyłowy, izoheksyłowy), eter metylowy, ślady kwasów organicznych, ketonów, amin, węglowodorów nienasyconych, a wreszcie ok. 3—5% wody. Nieprzereagowane gazy zawraca się natomiast do obiegu z tym, że stopniowo wzrasta stężenie składników obojętnych; gdy dojdzie ono do 20—30% obj., część gazu musi być z obiegu usunięta i zastąpiona świeżą mieszaniną, tak by ciśnienie cząstkowe składników czynnych w syntezie odpowiadało znowu wymaganiom ruchowym. Praktycznie na 1 tonę uzyskanego metanolu, w zależności od udziału CO_2 , N_2 i innych gazów obojętnych w ma-

teriale wyjściowym oraz w zależności od warunków ruchowych, trzeba zużyć do 2550 Nm³ gazu świeżego.

Na rys. III-49 przedstawiono wykres produkcyjny syntezy metanolu z CO i H₂ przy założeniu, że mieszanina składa się z dwóch różnych materiałów: z gazu wodnego wytwarzanego w generatorach przerabiających koks grubych sortymentów oraz z wodoru uzyskanego z gazu koksowniczego przez skraplanie i usunięcie innych składników.



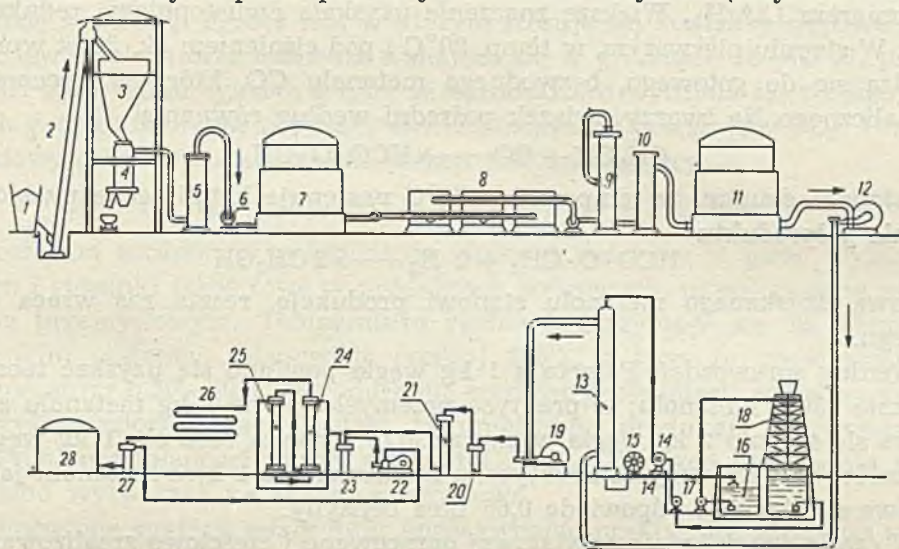
Rys. III-49. Schemat produkcji syntetycznego metanolu z gazu wodnego zasilenego czystym wodorem

Bardziej instruktywny obraz syntezy metanolu, opartej na gazie wodnym i procesie konwersyjnym, przedstawiono na rys. III-50.

Z silosów fabrycznych 1 przenośnik czerpakowy 2 przenosi koks do zasobnika 3, skąd przedostaje się on do baterii generatorów gazu wodnego 4. Wytworzony gaz przepływa kolejno przez skrubery 5 i urządzenie ssąco-tłoczące 6, kierując się do zbiornika gazu surowego 7. Gaz ten po oczyszczeniu od H₂S w skrzyniach oczyszczających 8 tłoczy się do konwersyjnego pieca kontaktowego 9, w którym część CO w obecności pary ulega przemianie na CO₂ i H₂. Produkt ten oziębiony w chłodnicy 10 gromadzi się w zbiorniku gazu skonwertowanego 11. Sprężarki pierwszego stopnia 12 sprężają gaz do ok. 25 at i wprowadzają do skrubera w celu wymycia CO₂. W kolumnie 13 zraszanej wodą podawaną na górę aparatu

przez pompę 14 wymywa się w przeciwnym kierunku CO_2 , po czym oczyszczony gaz odprowadza się do dalszej przeróbki. Woda przemywająca, nasycona dwutlenkiem węgla po przejściu przez turbinę Peltona 15 płynie do zbiornika 16, skąd pompa 17 podaje ją na wieżę odgazowującą 18. Woda ta powraca do obiegu.

Oczyszczony gaz podlega następnie sprężaniu w sprężarkach drugiego stopnia 19 aż do ciśnienia roboczego (200—700 at). Z oddziału sprężarek gaz przechodzi kolejno: przez pierwszy oddzielacz oleju 20 (oczyszczenie po



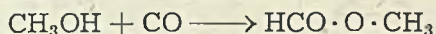
Rys. III-50. Schemat fabrykiacji syntetycznego metanolu

sprężarkach), przez wieżę adsorpcyjną 21 wypełnioną węglem aktywnym, mającą za zadanie zatrzymanie żelaza pochodzącego z rozkładu karbonylku; wreszcie z gazem obiegowym, tłoczonym przez pompy 22, poprzez drugi oddzielacz oleju 23, wymiennik ciepła 24 dostaje się do pieca kontaktowego 25, gdzie wobec zgranulowanego kontaktu (średnica granulek 2—14 mm) zachodzi właściwa reakcja. Przereagowaną i gorącą mieszaninę par i gazów po oddaniu części ciepła w wymienniku 24 kieruje się przez chłodnicę 26 i kolumnę rozprężającą 27, w celu rozdzielania obu faz: metanolu oraz gazowej pozostałości. Jest to właśnie gaz obiegowy tłoczony pompą 22 do cyklu produkcyjnego; surowy metanol zaś ścieka do zbiornika 28.

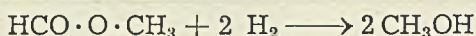
Już w wymiennikach ciepła mieszanina gazowa podgrzewa się do temperatury bliskiej temperaturze wymaganej przez reakcję (350—390°C); reakcja syntezy metanolu jest egzotermiczna, przebiega ona w zasadzie samorzutnie; sporadycznie trzeba nawet odprowadzać z reaktora nadmiar ciepła za pomocą zastrzyków zimnego gazu, omijającego wymienniki ciepła. Niemniej jednak reaktory wyposażone są w urządzenia elektryczne do podgrzewania mieszaniny. Taka konieczność zachodzi w chwilach rozruchu instalacji; ponadto jednak ewentualność dodatkowego podgrzewania wchodzi w rachubę przy chwilowym obniżeniu ciśnienia cząstko-

wego reagujących gazów, np. po rozcieńczeniu azotem, albo w związku z osłabieniem aktywności wyczerpującego się katalizatora itp.

W czasie ostatniej wojny opracowano a częściowo i zastosowano w praktyce nowe metody syntezy metanolu. Niektóre z nich mogą budzić pewne zainteresowanie technologiczne, choć nie znalazły jeszcze zastosowania w przemyśle chemicznym. Tak np. udało się przeprowadzić proces uwodornienia CO_2 w roztworze eteru etylowego glikolu dwuetylenowego do metanolu bez podwyższonego ciśnienia i w temperaturze pokojowej, działając nadmiarem LiAlH_4 . Większe znaczenie uzyskała dwustopniowa redukcja CO. W stopniu pierwszym, w temp. 80°C i pod ciśnieniem ok. 30 at wprowadza się do gotowego, bezwodnego metanolu CO, który w obecności metalicznego Na tworzy związek pośredni według równania



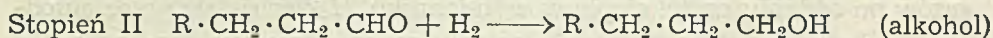
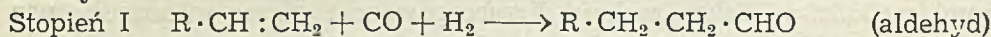
W stopniu drugim, w temp. $175\text{--}185^\circ\text{C}$ następuje katalityczne uwodornienie półproduktu



Półowa uzyskanego metanolu stanowi produkcję, reszta zaś wraca do obiegu.

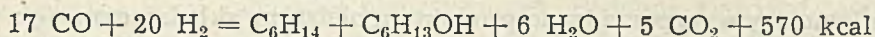
Według sprawozdań Patarta z 1 kg węgla powinno się uzyskać teoretycznie 630 g metanolu; w praktyce przemysłowej na 1 kg metanolu zużywa się średnio 2 kg węgla w charakterze surowca oraz ok. 1 kg węgla do celów energetycznych. Praktyczna równowartość 1 litra metanolu jako paliwa silnikowego odpowiada 0,66 litra benzyny.

W czasie drugiej wojny światowej opracowano i częściowo zrealizowano przemysłowo syntezę wyższych alkoholi, tzw. syntezę okso, polegającą na działaniu mieszaniny CO i H_2 na olefiny⁹⁶ w obecności bardzo aktywnego katalizatora kobaltowego, przy zastosowaniu metod wysoko- albo średniociśnieniowych. W rzeczywistości w reakcjach tych przebiegających dwustopniowo uzyskuje się mieszaninę aldehydów i alkoholi bogatszych o jeden atom węgla w cząsteczce od olefin użytych jako materiał wyjściowy



Reakcje te stanowią więc pomost między omawianymi syntezami z CO i H_2 a syntezami z olefin. Ubocznie zachodzą reakcje prowadzące do estrów, ketonów, izozwiązków itp. i właśnie te komplikacje opóźniły przemysłową realizację tej metody. Do podobnego celu zmierzała zresztą metoda Fischera z 1923 r., a w stopniu jeszcze wyższym metoda P. K. Frolicha z 1928 r. Frolich, stosując jako kontakt mieszaninę ZnO i Cr_2O_3 alkalizowaną małą ilością KOH, ciśnienie robocze ok. 240 at i zmienne temperatury dochodzące nawet do 480°C , uzyskał z mieszaniny o składzie 25,9% CO i 69,0% H_2 produkt zawierający obok metanolu i etanolu 33,5% propanolu i nieco wyższych alkoholi oraz 35,0% wody. Praktycznie z grupy syntez okso zrealizowano w latach czterdziestych syntezę izobutanolu. Posłużono się

w tym przypadku aparaturą podobną do tej, którą stosowano do produkcji metanolu, zmieniając tylko niektóre parametry ruchowe. Stosowano alkalizowany katalizator Zn—Cr, podwyższając temperaturę ruchową o 30—40°C oraz zwiększając zawartość CO w mieszaninie, a równocześnie zmieniając szybkość przepływu gazów w stosunku do procesu metanolo-wego. W rezultacie uzyskano produkt zawierający: ok. 50% metanolu, 14% izobutanolu oraz resztę złożoną z różnych substancji tlenowych i wę-glowodorowych. W tym samym czasie zrealizowano w Niemczech tzw. metodę synolową. Proces ten, w którym stosuje się kontakty stopowe na podstawie żelaza oraz ciśnienia wahające się w granicach 18—30 at, pro-wadzi się w kilku cyklach z tym, że każdorazowo wydziela się z reagują-cych gazów utworzone produkty ciekłe i usuwa się powstający CO₂. Przy-kładowy schemat zachodzących reakcji jest następujący:



Określa on zarazem w przybliżeniu stosunki ilościowe w gazie wyjścio-wym i stosunki jakościowe w produktach końcowych, uzyskiwane w pro-cesie przemysłowym. Temperaturę ruchową utrzymuje się na niezbyt wysokim poziomie, mianowicie poniżej 200°C z tym, że podwyższenie temperatury o 30—40°C powoduje już wyraźne przesunięcie równowagi na korzyść węglowodorów. Synteza ta umożliwiła produkcję pierwszorzę-dowych, prostolańcuchowych alkoholi C₉—C₂₀, których poprzednio nie umiano wytwarzać na skalę przemysłową.

Omówione syntezy miały duże konsekwencje praktyczne. Zarówno me-tanol i jego estry, jak i alkohole wyższe, w szczególności propanol, buta-nole i alkohol amyłowy są cennymi rozpuszczalnikami. Liczne pochodne tych związków, udostępnione chemii przemysłowej na szeroką skalę, zna-lazły zastosowanie jako zmiękczacze lub jako materiały pomocnicze do wyrobu półproduktów organicznych, niektórych materiałów wybuchowych, a przede wszystkim do produkcji formaldehydu, a więc i do wyrobu two-rzyw sztucznych i licznych mas plastycznych.

4. Synteza węglowodorów

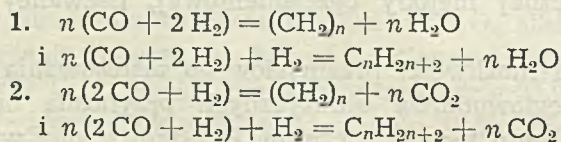
Momentem przełomowym dla podejmowanych od dawna usiłowań zmie-rzających do syntetycznego wytwarzania węglowodorów typu benzyno-wego z mieszaniny gazowej CO i H₂ stał się fakt opublikowania w 1925 r. wyników uzyskanych przez Fr. Fischera i H. Tropscha, a dotyczących nowej, katalitycznej metody bezciśnieniowej, nazwanej później „syn-tinową”.

Niezależnie od możliwości przemysłowego zastosowania tej metody do wytwarzania węglowodorów alifatycznych przynosiła ona dwie nowe wartości w znaczeniu technologicznym. Z jednej strony wykazała ona, że istnieją funkcyjne powiązania pomiędzy wszystkimi głównymi parametra-mi procesu, tj. temperaturą, katalizatorem i ciśnieniem, z drugiej zaś

wyznaczała dalszy, graniczny punkt syntezy, realizowanej w możliwie najłagodniejszych warunkach fizycznych. W ten sposób znając przebieg i wyniki obu krańcowych możliwości: syntezy wysokociśnieniowej i syntezy bezciśnieniowej, uzyskiwało się niezawodne wskazówki co do dalszych badań, dalszych poszukiwań i prawdopodobnych perspektyw zamykających się pomiędzy tymi dwoma biegunowo różnymi założeniami technologicznymi.

Rezultaty osiągnięte na tej drodze przez Fischera i Tropscha w skali półtechnicznej różniły się zasadniczo od wyników metod wysokociśnieniowych. Stosując względnie niskie temperatury oraz obniżając ciśnienie do poziomu atmosferycznego i wprowadzając bardzo aktywne i selektywne działające katalizatory uzyskano nie tylko zmianę kierunku reakcji chemicznych, ale i rozwinięcie dostatecznej ich szybkości, tak że w wyniku końcowym rozporządzano produktem oleistym, składającym się z węglowodorów głównie nasyconych, od najlżejszych do stałych parafin; produkt ten był prawie całkowicie wolny od organicznych związków tlenowych, otrzymywanych przy zastosowaniu metod wysokociśnieniowych. Główny cel wieloletnich badań i poszukiwań został więc osiągnięty. Mimo to przejście od doświadczeń laboratoryjnych i półtechnicznych do pierwszych osiągnięć przemysłowych trwało prawie 10 lat wypełnionych żmudnym wysiłkiem nad rozwiązaniem dwóch fundamentalnych trudności tego procesu. Trudność pierwsza polegała na znalezieniu katalizatorów zarówno dostatecznie aktywnych w niskiej temperaturze (ok. 200°C), jak i zachowujących tę właściwość przez czas dłuższy na niezmiennym poziomie. Początkowo bowiem ich aktywność zamierała w ciągu kilku lub kilkunastu dni, a nawet po znalezieniu doskonałych choć drogich kontaktów kobaltowych, stosowanych z dodatkiem tlenku torowego, a osadzonych na ziemi krzemkowej, ich okres używalności nie przekraczał kilku tygodni⁹⁷. Druga trudność polegała na konieczności utrzymania temperatury w bardzo wąskich granicach, a więc i na sprawnym odprowadzeniu z przestrzeni kontaktowej nadmiaru ciepła. Aby zdać sobie sprawę z wagi tego zagadnienia, należy przypomnieć, że w tej silnie egzotermicznej reakcji wydziela się ok. 23% całej potencjalnej energii cieplnej reprezentowanej przez oba reagujące gazy; teoretycznie wystarczyłoby to do podgrzania gazu syntezowego do temp. ok. 1500°C, co byłoby oczywiście równoznaczne z unicestwieniem założeń i skutków tej metody pracy.

W wielkim uproszczeniu proces ten może przebiegać w dwóch kierunkach uzależnionych przede wszystkim od katalizatora



Reakcja pierwsza zachodzi przy współdziałaniu kontaktu kobaltowego, druga w obecności katalizatora żelaznego, zawsze przy zachowaniu ich

aktywności i w określonej temperaturze. Z przytoczonych równań wynikałoby też, że w obu przypadkach produktem końcowym będą te same węglowodory szeregu parafinowego, a główna różnica sprowadza się do produktów odpadkowych: w pierwszym przypadku będzie to woda jako rezultat eliminowania z układu tlenu, w drugim zaś — dwutlenek węgla wiążący połowę atomów węgla wprowadzonego do procesu. W istocie rzeczy w obu przypadkach proces jest dwustopniowy; w stopniu pierwszym odbywa się synteza olefin, w której — być może — etylen odgrywa przejściowo dość ważną rolę; w drugim następuje wtórne uwodornienie olefin. Teza ta może być potwierdzona doświadczalnie. Jeżeli zwiększy się szybkość przepływu gazów przez reaktor, powstanie zjawisko wzmożonego usuwania związków nienasyconych z powierzchni kontaktu, przed zakończeniem cyklu reakcyjnego, a w rezultacie pojawią się w odbieralniku pokaźne ilości związków nienasyconych. Podobne zjawisko zaobserwuje się przy użyciu katalizatora o niższej zdolności uwodornienia (np. Fe); proces uwodornienia opóźni się, a więc w produktach końcowych zmniejszy się ilość CH_4 i węglowodorów parafinowych, zwiększy się stężenie olefin, a procesy polimeryzacyjne będą dalej zaawansowane. Stosując natomiast katalizator o wysokiej zdolności uwodornienia (np. Co) spotęguje się natychmiast zjawisko tworzenia się węglowodorów nasyconych szeregu metanowego, niezdolnych już do polimeryzacji. Również wzrost ciśnienia w przypadku przewagi wodoru w gazie syntezowym powodować będzie zmniejszenie ilości związków nienasyconych na korzyść nasyconych. Należy tu jeszcze wyjaśnić, na czym w rzeczywistości polega mechanizm reakcji zachodzącej w obecności katalizatora żelaznego i dającej ubocznie tak znaczne ilości CO_2 . Otóż i w tym przypadku zasadnicza reakcja syntezy zachodzi według schematu „kobaltowego”; natomiast para wodna w obecności Fe jako katalizatora powoduje zjawisko konwersji CO do CO_2 i H_2 . Reasumując można stwierdzić, że w syntezie Fischera i Trop-scha sterownicza rola przypada czynnikowi katalizującemu proces.

Po długotrwałych poszukiwaniach i próbach zatrzymano się na kontakcie składającym się ze 100 cz. Co, 15 cz. ThO_2 i 200 cz. ziemi krzemkowej. W 1938 r. zmieniono nieco ten skład wprowadzając na 100 cz. Co, 5 cz. ThO_2 , 8 cz. MgO i 180—200 cz. ziemi krzemkowej. Udział MgO podniósł znacznie wytrzymałość mechaniczną katalizatora. Aby zabezpieczyć jego trwałą aktywność, muszą być zachowane dwa warunki: pierwszy odnoszący się do czystości przetwarzanego gazu, a drugi — do sposobu włączania świeżego kontaktu do ruchu. Katalizator uczulony jest w wysokim stopniu na różne zanieczyszczenia, zawarte choćby w bardzo drobnych ilościach w gazie. Szybkie i zupełne sparaliżowanie aktywności kontaktu kobaltowego powodują takie związki siarkowe, jak H_2S , COS, CS_2 i in., oraz lotne związki arsenu, selenu, antymonu itp. Również zawartość znaczniejszej ilości tlenu (powyżej 0,2% obj.) jest szkodliwa; jeżeli zaś katalizator jest odporny nawet na parę przegrzaną, to jednak

ulega uszkodzeniu wobec pary nasyconej. Toteż oczyszczanie gazu syntezowego musi być przeprowadzone dokładnie, najczęściej z zastosowaniem omówionej już metody O. Roelena i W. Feissta. Ale nawet przy najskrupulatniejszym oczyszczeniu gazu syntezowego kontakt świeżo włączony do pracy wykazuje minimalną aktywność i musi dopiero stopniowo „dojrzewać” w ruchu do rozwinięcia pełni swoich zdolności katalitycznych. W związku z tym stosuje się zwykle następujący schemat ruchowy: do reaktora ze świeżym kontaktem wprowadza się początkowo gaz resztowy z ostatniego stopnia przeróbki, utrzymując temperaturę na niskim poziomie. Po 7—14 dniach funkcja reaktora w systemie wielostopniowym poczyna cofać się w kierunku stopnia pierwszego. Tuż przed osiągnięciem pełnej aktywności obserwuje się na katalizatorze dojrzewającym w piecu zjawisko tzw. „szczytu metanowego”, w czasie którego tworzą się w reaktorze duże ilości metanu. Ostatecznie, po przejściu tych wszystkich etapów i nastawieniu temperatury pieca na optymalną, tj. po upływie 20—30 dni, można przesunąć piec z nowowmontowanym kontaktem do pierwszego stopnia przeróbki. Od tej chwili, po efektywnym przepracowaniu 600—700 godz, poczyna przejawiać się w syntezie bezciśnieniowej wyraźny spadek aktywności katalizatora, pogłębiający się odtąd bardzo szybko. Jest to wynikiem faktu zwięzania się strefy reakcyjnej przez osadzanie się w dolnej, zimniejszej partii katalizatora produktów parafinowych o wysokiej temperaturze topnienia. Do regenerowania kontaktu służą umieszczone w pokrywie reaktora dysze rozpylające typu Körtzinga (kilkadziesiąt sztuk o średnicy 1,4 mm), przez które — po wyłączeniu pieca z ruchu — zrasza się kontakt na gorąco np. syntetyczną benzyną ciężką lub olejem dieslowym w ciągu 6 godz; podnosząc następnie temperaturę do ok. 210°C działa się w ciągu 8 godz. czystym wodorem. Po takiej operacji katalizator może być ponownie włączony do ruchu. W syntezie średniociśnieniowej osadzanie się parafin na powierzchni katalizatora nie następuje; kontakt znajduje się w stanie jakby ciągłej ekstrakcji własnymi produktami olejowymi, a gaz syntezowy rozpuszczając się w stopionej parafinie styka się dalej z katalizatorem. Z użyciem kontaktu kobaltowego wiąże się jeszcze jedno charakterystyczne zjawisko: w produkcie końcowym znajdują się węglowodory gazowe, ciekłe i stałe; ta mieszanina zawiera najmniej węglowodorów o dwóch atomach C w cząsteczce, a najwięcej węglowodorów o 5 i 6 (a czasem dodatkowo o 15—17) atomach C w cząsteczce.

Zagadnienie ciepła i temperatury w bezciśnieniowej syntezie Fischera i Tropscha wywołało również dość skomplikowaną problematykę konstrukcyjną. Podstawowym warunkiem korzystnej wydajności produktów węglowodorowych ciekłych jest utrzymanie temperatury w granicach 170—210°C, na określonym dla danych warunków ruchowych, możliwie niezmiennym poziomie. Żadna ze znanych i wypróbowanych reakcji egzotermicznych nie mogła posłużyć za wzór, gdyż ilość wydzielanego w tej reakcji ciepła jest wyjątkowo duża, przy czym praktycznie ok. 80% wy-

dzielonego ciepła należy z układu odprowadzić i ewentualnie wykorzystać je (np. do wytwarzania pary). Przy produkcji 100 kg węglowodorów ciekłych na godzinę i jednostkę piecową, trzeba było pomieścić w piecu ok. 10 m³ masy kontaktowej o bardzo małym przewodnictwie ciepła. W celu odprowadzenia nadmiaru ciepła wbudowano więc w każdy piec 630 rurek wodnych prostopadle do ok. 550 blaszanych lametek (grubość blachy 2 mm, odległość jednej od drugiej 7 mm), umieszczając masę kontaktową pomiędzy lamelkami i rurakami. W ten sposób metalowa powierzchnia odbierająca ciepło osiąga w pojedynczym piecu do 3700 m², a powierzchnia rur chłodzona wodą wynosi 285 m². Nawiasowo można dodać interesującą informację, że przed wmontowaniem kalibrowanych rurek do pakietów nawierconych blach zamraża się je w stałym CO₂ (ok. -80°C) i w tym stanie przewleka przez otwory.

Po jednorazowym przejściu gazu syntetycznego przez piec kontaktowy tylko część surowca ulega przebudowie na węglowodory, a obecność ubocznych produktów reakcji (H₂O) utrudnia dalszy bieg procesu. Toteż po wydzieleniu głównej części kondensujących się produktów przeprowadza się resztę gazową przez drugi, a czasem i przez szereg dalszych pieców kontaktowych. Ruch wielostopniowy, rozporządzający po każdym reaktorze samodzielną aparaturą kondensacyjną i absorpcyjną oraz dmuchawami, jest oczywiście dość kosztowny; z tego powodu system ten zastępuje się często recyrkulacją przetwarzanych gazów. Przebieg dwustopniowej syntezy bezciśnieniowej można prześledzić na podstawie wyników ruchowych fabryki w Schwarzhilde⁹⁸, zestawionych w tabl. III-8.

Procesy zachodzące przy przejściu od pierwszego do drugiego stopnia syntezy zilustrowano jeszcze wyraźniej na rys. III-51.

Stopień przemiany CO i H₂ w syntezie Fischera — Tropscha jest jednak znacznie uzależniony od obciążenia reaktora. Na rys. III-52 przedstawiono te zależności przy założeniu, iż pracuje się kontaktem kobaltowym, w temp. 190°C, podwyższając stopniowo przepust gazu syntezowego 20—260 Nm³/m³ kontaktu na godzinę. W tych warunkach stopień przemiany CO (krzywa A) spada z 97—98% na 44—45%; kontrakcja gazu (krzywa B) obniża się równie silnie, a opór w reaktorze (krzywa C) wzrasta poważnie.

Jeżeli idzie o produkty surowe otrzymywane w syntezie bezciśnieniowej⁹⁹, to tylko bardzo mała część osadza się na samym kontakcie w postaci substancji stałych typu parafin. Przeważająca reszta zawarta jest w gazie w postaci par. Te ostatnie wydziela się z reguły dwustopniowo. Wysokowrzące produkty olejowe zatrzymuje się za pomocą ochłodzenia wodą. Części lekkie, tj. gazol o cząsteczkach zawierających 2—4 atomów C, oraz węglowodory typu benzynowego (C₅—C₉) usuwa się z gazów przez adsorpcję na węglu aktywnym. W tych przypadkach stosuje się bardzo pojemne naczynia mieszczące na jednostkę nawet do 20 t (sporadycznie i więcej) węgla aktywnego. Ostatecznie uzyskuje się następujące grupy produktów:

**Wyniki ruchowe dwustopniowej syntezy bezciśnieniowej węglowodorów
metodą Fischera i Tropscha**

Stopień	pierwszy	drugi	
Reaktor	pierwszy	drugi	
Miejsce analizy	wejście	wejście	wyjście
Skład gazu, % obj.			
CO ₂	15,2	37,2	54,3
C _n H _m	0,0	0,5	0,2
CO	26,5	15,8	6,9
H ₂	53,6	30,3	11,3
CH ₄	2,0	10,0	18,5
N ₂	2,7	6,2	8,9
CO + H ₂	80,1	46,1	18,2
H ₂ : CO	2,02	1,92	1,64
Kontrakcja gazu, % obj.	56,5	30,2	69,7
Stopień przemiany CO i H ₂ , % obj.	74,8	74,6	93,0
Stopień upłynnienia, % obj.	82,9	63,4	78,8
Zawartość, g/Nm ³ CO + H ₂			
produktów zawierających więcej niż jeden atom C	153,5	150,0	192,5
produktów zawierających więcej niż dwa atomy C	127,0	98,5	153,0
% reakcji wg schematu 1 (H ₂ O)	94,9	92,7	94,8
% reakcji wg schematu 2 (CO ₂)	5,1	7,3	5,2

1. Parafiny ekstrakcyjne (z katalizatora) zawierające 20—30% parafiny miękkiej i 70—80% parafiny twardej, destylującej w temperaturze powyżej 460°C;

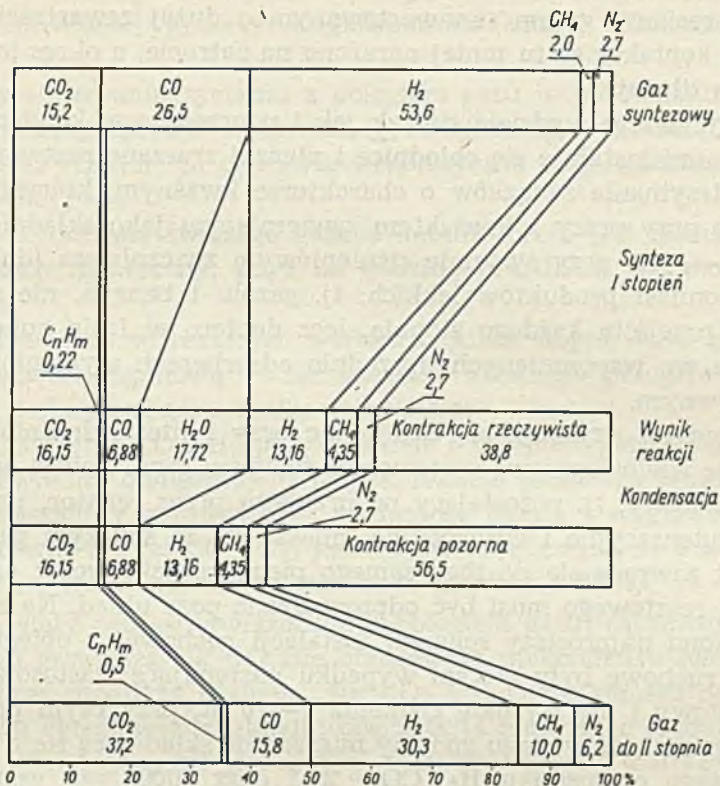
2. Kondensat olejowy z urządzeń chłodniczych, składający się: z węglowodorów C₆ w ilości 1—3%; z kogazyny I o tw. 180—230°C w ilości 35—40%; z kogazyny II o tw. 230—320°C w ilości 30—35%; z parafin miękkich w ilości ok. 20% i z parafin twardych w ilości ok. 1%.

3. Produkty benzynowe desorbowane z węgla aktywnego, a składające się z węglowodorów: C₃ w ilości 0,0—1,0%; C₄ w ilości 5—15%; C₅ w ilości 15—20%; C₆ w ilości 20—25%; resztę frakcji stanowią węglowodory powyżej C₆.

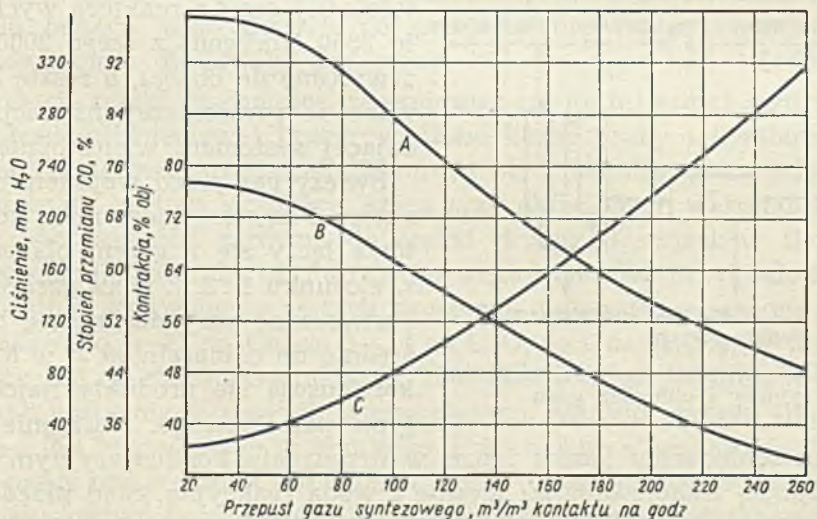
4. Gazol zawierający 1—2% węglowodorów C₂; 15—20 węglowodorów C₃; 20—40% węglowodorów C₄; 10—20% węglowodorów C₅ i 3—5% węglowodorów C₆.

W stosunku do syntezy bezciśnieniowej zarówno przebieg procesu, jak i wyniki uzyskane w syntezie średniociśnieniowej wykazują pewne charakterystyczne różnice, choć na kontakcie kobaltowym uzyskuje się w obu przypadkach te same typy produktów końcowych. Wprowadzenie czynnika ciśnienia do układu ułatwia ogólnie procesy uwodornienia i polimeryzacji. W konsekwencji w produktach syntezy średniociśnieniowej

zwiększa się ilość związków wyżej-cząsteczkowych i nasyconych, przy równoległym wzroście zużycia wodoru. Z tego powodu, jeżeli proces prowadzony jest wielostopniowo, stosunek ilościowy CO do H₂ nastawia się



Rys. III-51. Wykres analityczny gazu w beciśnieniowej syntezie węglowodorów metodą Fischera i Tropscha, przy jednorazowym przejściu gazu przez reaktor kontaktowy



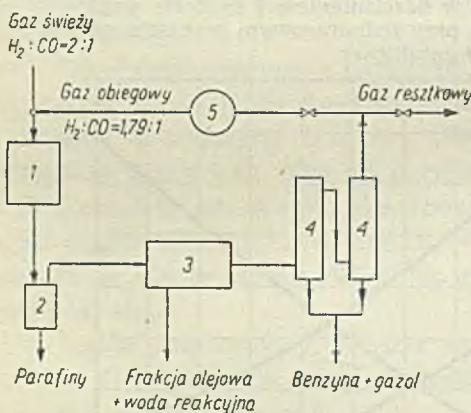
Rys. III-52. Wykres zmian stopnia przemiany mieszaniny CO+H₂ w beciśnieniowej syntezie Fischera i Tropscha w zależności od obciążenia reaktora

początkowo jak 1 : 2,2—2,4; mimo to po przejściu reaktora pierwszego stopnia mieszanina gazowa jest silnie zubożona w wodór, a stosunek $\text{CO} : \text{H}_2$ cofa się do 1 : 1. Toteż przed wejściem do drugiego stopnia gaz musi być zasilony gazem skonwertowanym o dużej zawartości wodoru. Natomiast kontakty są tu mniej narażone na zatrucie, a okres ich aktywności trwa dłużej.

Produkty cięższe wydziela się tak jak i poprzednio w kondensatorach, ale przed nimi instaluje się chłodnice i płuczki zraszane roztworem sody, w celu zatrzymania związków o charakterze kwaśnym, których ilość — szczególnie przy pracy z kontaktem zawierającym jako składnik podstawowy Fe — jest przy systemie ciśnieniowym znacznie większa (do 15% całości). Natomiast produktów lekkich, tj. gazu i benzyny, nie adsorbuje się tu po przejściu każdego stopnia, lecz dopiero w fazie końcowej, po odprężeniu we wspomnianych uprzednio adsorberach wypełnionych węglem aktywnym.

Duże korzyści uzyskuje się zastępując przy syntezie średniociśnieniowej metodę wielostopniową systemem z obiegiem gazu. Polega on na tym, że gaz resztkowy, tj. pozostający po przejściu przez reaktor, przez urządzenia kondensacyjne i adsorpcyjne, miesza się ze świeżym gazem syntezowym i zawraca się do tego samego pieca kontaktowego; oczywiście, część gazu resztkowego musi być odprowadzana poza układ. Na rys. III-53 przedstawiono najprostszy schemat instalacji ruchowej z obiegiem gazu. Założenia ruchowe były w tym wypadku następujące: zastosowano kontakt kobaltowy i nie wysokie ciśnienia 7—10 at, przy czym przeprowadzano przez reaktor w ciągu godziny mieszaninę składającą się z 1000 Nm^3 gazu świeżego o stosunku $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$ oraz 2000 Nm^3 gazu obiegowego o stosunku $\text{H}_2 : \text{CO} = 1,79 : 1$. Na skutek reakcji i kontrakcji objętościowej gazu z reaktora wychodziło $2350 \text{ Nm}^3/\text{godz}$ z czego 2000 Nm^3 zawracano do obiegu, a resztę kierowano do pomocniczej instalacji pracującej systemem wielostopniowym.

Świeży gaz przed wejściem do reaktora 1 zawierającego masę kontaktową łączy się z gazem obiegowym w stosunku 1 : 2. Z pieca gorące gazy i utworzone pary dostają się bezpośrednio do odbieralnika 2, w którym kondensują się produkty najcięższe, typu parafinowego. Następnie przy



Rys. III-53. Schemat średniociśnieniowej syntezy z obiegiem gazu

dalszym ochłodzeniu gazów i par, w urządzeniu kondensacyjnym 3 zatrzymuje się frakcję olejową łącznie z wodą reakcyjną. Stąd przedostają się gazy i pary albo do płuczek olejowych, funkcjonujących podobnie jak przeciwprądowe płuczki benzolowe w koksowniach, albo też do adsorbe-

rów 4 z węglem aktywnym w celu odzyskania benzyny i gazolu. Dmuchawa 5 wprawia w ruch gaz obiegowy.

Na podstawie wyników porównawczych¹⁰⁰, dotyczących obu sposobów średniociśnieniowej syntezy węglowodorów można stwierdzić co następuje:

1) przy stosowaniu systemu z obiegiem gazu w porównaniu z metodą wielostopniową operuje się znacznie zwiększoną szybkością przepływu gazów przez reaktor, co poprawia współczynnik odprowadzania ciepła ze strefy reakcyjnej;

2) czas zetknięcia świeżego gazu z katalizatorem jest mimo to w obu przypadkach identyczny, gdyż na godzinę przetłacza się 1000 m³ gazu świeżego;

3) temperatura w reaktorze wzrasta ~ kilka stopni — w porównaniu z metodą wielostopniową — ale zjawisko lokalnego przegrzewania przy systemie z obiegiem gazu zanika całkowicie;

4) choć stężenie CO i H₂ przy systemie z obiegiem gazu ulega z natury rzeczy pewnemu obniżeniu, to jednak reakcja przebiega łagodniej, przemiana mieszaniny gazowej oraz wydajność gazolu i węglowodorów ciekłych zarówno z 1 m³ CO i H₂, jak też i w przeliczeniu na 1 m³ kontaktu i na godzinę wzrastają bardzo poważnie (średnio o 20%).

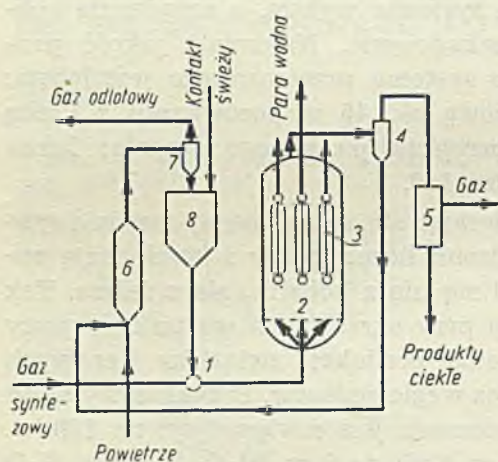
To są zalety procesu związanego z obiegiem gazu; są również i wady. Stopniowo gromadzą się w gazie obiegowym niekondensujące się węglowodory oraz produkty spalania, jak CO₂ i H₂O, co zmusza do usuwania części gazu obiegowego z układu; operacja ta musi mieć charakter ciągły. Również zużycie energii jest w tym systemie wyższe, a urządzenia kondensacyjne muszą być bardziej rozbudowane. Natomiast jakość produktów pochodzących z omawianego systemu przetwórczego jest lepsza: tak np. benzyny mają liczbę oktanową ok. 45 w porównaniu z liczbą 32—35 benzyn wydzielonych po przejściu pierwszego stopnia; liczba cetanowa oleju dieslowego przekracza 100.

Wreszcie trzeba wspomnieć, że opierając się na tej samej zasadzie syntezy średniociśnieniowej przeprowadzono liczne próby i kombinacje ruchowe z katalizatorami składającymi się nie z kobaltu, ale z żelaza. Tak powstała np. metoda synolowa, która przy określonych warunkach pracy może być zaliczona zarówno do metod produkcji związków tlenowych (wyższych alkoholi), jak też i do syntez węglowodorów. Przykładowy skład katalizatora stosowanego w tych procesach jest następujący: na 100 cz. Fe dodawano 1—25 cz. Cu, do 0—10 cz. CaO, do 9 cz. Al₂O₃, do 5 cz. K₂O oraz do 150 cz. ziemi krzemkowej. Taki kontakt wieloskładnikowy redukowano następnie w różnych temperaturach, różnymi gazami (H₂, CO + H₂ i in.) bezpośrednio w reaktorze. Przy niskim stosunku H₂ : CO oraz przy pracy pod średnimi ciśnieniami i przy obiegu gazów uzyskano w ruchu fabrycznym produkt o dużej zawartości olefin z dodatkiem 5—20% różnych organicznych związków tlenowych (np. metoda Michaela).

5. Różne syntezy średnio- i wysokociśnieniowe

W okresach różnorodnych komplikacji gospodarczych uwaga technolo-
gów — w omawianej dziedzinie — musiała być z konieczności skierowana
na sprawę dostarczenia dużej ilości paliw ciekłych, silnikowych, niezależ-
nie nawet do ich jakości. Zawrotny rozwój przemysłu naftowego i gazów
ziemnych w ostatnim dwudziestolecu w świecie oraz pewne znormali-
zowanie stosunków gospodarczych spowodowało, że cele syntezy opartej
na mieszaninie gazowej CO i H₂ poczęły ulegać dalszej ewolucji. Z biegiem
lat linia rozwojowa syntezy węglowodorów jako źródła paliw silnikowych
zmienia systematycznie i coraz wyraźniej swój kierunek. Obecnie idzie
już nie tyle o ilość, lecz raczej o jakość uzyskanych syntetycznie produk-
tów, nie o paliwo silnikowe, ale raczej o nowe surowce chemiczne i ma-
teriały wyjściowe, np. z grupy olefin i związków tlenowych. Ta tendencja
poszukiwania nowych dróg, nowych celów i nowych możliwości rynko-
wych nie pozostała oczywiście bez wpływu na splot zagadnień czysto
technologicznych. Tak więc na podstawie pionierskiej metody Fischera
i Tropscha narasta cały labirynt nowych rozwiązań, nowych opracowań
i zgłoszeń patentowych, z których przynajmniej część została zrealizowana
na skalę przemysłową. Należy więc, choćby w największym skrócie zre-
ferować przynajmniej główne koncepcje nowatorskie, rzucające światło
na współczesny i perspektywiczny rozwój syntez z CO + H₂.

Jednym z tych przykładowych osiągnięć może być synteza węglowodo-
rów, realizowana w fazie ciekłej względnie ciekło-gazowej w kilku odmia-
nach wykonawczych. Wg metody



Rys. III-54. Schemat syntezy węglowodorów z zastosowaniem pylistego katalizatora w zawieszinie gazowej

Duftschmida do ochłodzonego oleju obiegowego wprowadza się drobno granulowany katalizator, wytworzony z Fe₃O₄ aktywowanego za pomocą Al₂O₃ + K₂O. Gaz syntezowy o stosunku H₂ : CO = = 0,8 : 1 pod ciśnieniem 20—25 at prowadzi się w przeciwnym kierunku do płynącego i wciąż chłodzonego oleju z katalizatorem w zawieszinie. Operacja jest dwustopniowa: w pierwszym utrzymuje się temperaturę ok. 300°C, w drugim ok. 330°C. W rezultacie sumaryczna konwersja CO + H₂ dochodzi w tym procesie do ok. 97% z tym, że

ilość powstającego metanu jest znikoma, a ok. 98% produktów składa się z węglowodorów o 3 lub większej ilości atomów C w cząsteczce; ponadto odprowadzanie nadmiaru ciepła z układu jest tu bez zarzutu, a na 1 m³

masy kontaktowej i na godzinę uzyskuje się dwukrotnie wyższą wydajność węglowodorów niż metodą bezciśnieniową Fischera i Tropscha.

Inne rozwiązanie daje amerykańska metoda FCS (Fluidized Catalyst Synthesis), wg której gaz ziemny przetwarza się na gaz syntezowy; katalizator składa się z alkalizowanego żelaza, rozdrobnionego do średnicy 0,45—0,045 mm, stosowany jest w stanie fluidyzacji. Na rys. III-54 zilustrowano funkcjonowanie tej metody według stanu z 1948 r.

Gaz syntezowy przepływając przez mieszalnik 1 zabiera ze sobą dozowaną ilość spalonego katalizatora; taka mieszanina wchodzi od dołu do pieca kontaktowego 2 o wysokości 18—20 m i średnicy ok. 4 m (obecnie buduje się znacznie większe jednostki). Strumień gazu utrzymuje uniesiony pył w zawieszynie, podobnie jak miał węglowy pozostaje w zawieszynie w generatorach Winklera. Kotły wysokociśnieniowe 3 wykorzystujące bezpośrednio ciepło reakcji są wbudowane w reaktor kontaktowy. Przereagowana część mieszaniny i gaz reszkowy poprzez cyklon 4, w którym osadza się katalizator, dostają się do rozdzielacza 5, gdzie następuje rozdział fazy gazowej od ciekłej. Osadzony pył wyciska się z cyklonu do urządzenia regeneracyjnego 6, w którym gorące powietrze oczyszcza kontakt, po czym kieruje się go do odbieralnika 7 i przez zasobnik 8, łącznie ze świeżym katalizatorem, zwraca się do ruchu. Mieszanina gazowa składa się w tym przypadku z gazu obiegowego i z gazu świeżego w stosunku 3 : 1; ciśnienie waha się ok. 20 at. Uzyskana benzyna surowa ma liczbę oktanową 65, a z dodatkiem benzyny polimeryzowanej dochodzi do 80. Przy nadmiarze wodoru w gazie syntezowym kontakt Fe pracuje według schematu kobaltowego.

W tabl. III-9 podano przykładowo dane porównawcze syntez na kontakcie stałym Co i na kontakcie sfluidyzowanym składającym się z Fe jako składnika głównego.

Również długotrwałe wysiłki w zakresie przeprowadzenia syntezy olefin przez obniżenie ciśnienia cząstkowego wodoru i podwyższenie ciśnienia cząstkowego CO zostały w czasach ostatnich pomyślnie zrealizowane. Po wielu nieudanych próbach pozytywne wyniki uzyskano stosując kontakt kobaltowy, ciśnienie ok. 10 at, obieg gazu syntezowego, przy stosunku gazu obiegowego do świeżego 4 : 1.

W grupie syntez wysokociśnieniowych wielkim sukcesem technologicznym była opracowana przez H. Pichlera synteza twardej parafiny przy użyciu rutenu z dodatkiem 2% K_2CO_3 jako katalizatora. Stosując ciśnienia 100—300 at i temperatury 195—215°C, obok sporej ilości produktów gazowych uzyskuje się średnio 140—150 g produktów stałych i ciekłych na 1 Nm³ CO i H₂, z których wydziela się do 65% śnieżnobiałej i twardej parafiny. Produkt ten po oczyszczeniu wykazywał tt. 132—134°C i średni ciężar cząsteczkowy ok. 23 000.

W latach czterdziestych sprawa posunęła się dalej naprzód, gdy F. Fischer i H. Pichler przeprowadzili na tej samej podstawie syntezę izozwiąz-

Zestawienie porównawcze warunków ruchowych i wyników dwóch metod syntezy węglowodorów

Dane ruchowe	Metoda Fischera-Tropscha (1938 r.)	Metoda F C S (1948 r.)
Kontakt	stały (Co)	sfluidyzowany (Fe)
Temperatura ruchowa, °C	180—220	300—350
Ciśnienie, at	bezcisnieniowa	20
Przenoszenie ciepła, kcal na 1 m ² powierzchni chłodzącej i na godzinę	230	40 000
Wydajność węglowodorów od C ₃ wzwyż, g/Nm ³ CO i H ₂	165	165
Wydajność węglowodorów od C ₃ wzwyż, kg/m ³ kontaktu i na godzinę	16,5	495
Liczba pieców na 100 tys. t rocznej produkcji	70—100	3—5
Prędkość przepływu gazów, cm/sek	2,1	45—75
Stopień przemiany CO, % obj.	95—97	99—99,5

ków. W procesie tym — technologicznie interesującym — występuje szczególnie wyraziście rola zmiennych parametrów ruchowych. Tak więc stosując gaz syntezowy o stosunku ilościowym H₂ : CO = 0,85 : 1, ciśnienie 300—500 at, temp. 420—450°C oraz jako katalizator tlenek torowy aktywowany za pomocą Al₂O₃ i ZnO otrzymuje się wydajną frakcję niskowrzących benzyn, zawierających duże ilości węglowodorów o rozgałęzionych łańcuchach. Przy rozdzielaniu tych węglowodorów okazało się, że frakcja wyodrębniająca węglowodory C₄ zawiera 90% izobutanu, a frakcja następna C₅ — 30% izopentanu. We frakcjach benzynowych wrzących w temperaturze powyżej 100°C odnajduje się wzrastające ilości nftenów. Wymienione założenia znalazły zastosowanie w ruchu przemysłowym. Ale obniżając w tej syntezie temperaturę np. poniżej 400°C uzyskuje się w produktach coraz znacniejszą zawartość metanolu, etanolu, izobutanolu i innych alkoholi; temperatury powyżej 500°C prowadzą do tworzenia się węglowodorów aromatycznych, a podwyższając znacznie ciśnienie (np. do 1000 at) przesuwają się wyniki reakcji w kierunku tworzenia się takich związków tlenowych, jak eter metylowy; zastępując wreszcie kontakt torowy przez ZrO₂, CeO i inne stwierdza się silniejszy lub słabszy spadek sumarycznej wydajności izozwiązków.

W końcu należy wspomnieć, że choć nie opanowano jeszcze wszystkich trudności ruchowych, to jednak rozwiązano przynajmniej w zasadzie syntezę węglowodorów aromatycznych i na tej drodze. Stosując jako katalizatory tlenki Cr, Mo, Th zwykle z dodatkiem 5—10% K₂CO₃, a operując temperaturą ok. 500°C i ciśnieniem powyżej 30 at uzyskuje się obok du-

żych ilości gazów, głównie metanu, pewną ilość produktów ciekłych składających się prawie w równych częściach z węglowodorów aromatycznych i naftenowych.

Bilansując całą grupę syntez organicznych z CO i H₂ nie można nie stwierdzić, że z punktu widzenia czysto ekonomicznego proces ten nie pokonał dotychczas wszystkich swoich trudności. Jeżeli ma on stać się również w czasach normalnych źródłem paliw ciekłych, zastępujących benzynę pochodzenia naftowego, to produkty syntezy muszą wyrównać poziom jakościowy i wartościowy z odpowiednimi pochodnymi ropy naftowej. Postulat ten w chwili obecnej nie jest spełniony i nie jest łatwy do spełnienia, pomimo że węgiel kamienny wysokiego gatunku jest normalnie 6—8-krotnie tańszy od ropy. Droga przetwórcza bowiem od węgla do paliw syntetycznych z CO i H₂ jest wielokrotnie dłuższa i bardziej uciążliwa od przemiany ropy czy gazu ziemnego na wysokooktanowe benzyny. Również koszt energetyczny przeróbki w przypadku pierwszym stanowi wielokrotność kosztów przetwórczych ropy naftowej. Te i podobne momenty hamują współcześnie w pewnej mierze przemysłowy rozwój syntezy typu Fischera i Tropscha. Na pewno nieco inaczej przedstawiać się będzie sprawa w ocenie perspektywicznej. Nie można bowiem ignorować faktu, że zapasy ropy naftowej zostaną o wiele wcześniej wyczerpane niż zapasy węgla. Ponadto omawiana grupa syntez jest tworem stosunkowo młodym; będzie więc ulegać dalszej, wszechstronnej racjonalizacji zarówno technologicznej, jak i gospodarczej.

Przedstawiony na rys. III-55 wykres struktury kosztów własnych syntezy bezcisnieniowej wykazuje dobitnie lokalizację jej słabych punktów ekonomicznych.

Rys. III-55. Rodział kosztów ruchomych syntezy węglowodorów metodą Fischera i Tropscha: 1 — produkcja gazu syntezowego z koksu, 2 — oczyszczanie gazu, 3 — synteza i sporządzanie kontaktu, 4 — końcowa przeróbka surowych produktów



W tym ujęciu koszt własny gazu syntezowego dosięga 55% kosztów sumarycznych. M. W. Sziszakow¹⁰¹ daje ocenę jeszcze jaskrawszą mówiąc, że „obie metody przetwórcze, tj. uwodornienie węgla i synteza z CO i H₂ są kosztowne, a głównym obciążeniem jest koszt gazu, który w procesie uwodornienia wynosi ok. 40% kosztów sumarycznych, a w procesie syntynowym nawet 70%. Ale właśnie to tak wyraźnie skoncentrowane obciążenie

otwiera korzystniejsze perspektywy na przyszłość. Istnieją bowiem w zasadzie już obecnie możliwości oparcia syntezy albo na gazach odpadkowych (metalurgia, odmetanowanie pokładów węgla, karbid, fosfor), albo na przerobie tańszych surowców (węgiel brunatny, torfy), albo wreszcie na podziemnym zgazowaniu pokładów węgla nie nadających się do odbudowy górniczej. Takich dróg racjonalizatorstwa ekonomicznego będzie zapewne więcej.

Jednakże same motywy gospodarcze nie mogą dostatecznie naświetlić całokształtu zagadnień związanych z rozwojem syntezy w przyszłości. Włączając momenty technologiczne trzeba podkreślić, że ostatnio ustala się opinia, iż celem syntezy Fischera i Tropscha nie będzie otrzymywanie paliwa silnikowego, ale przede wszystkim syntezowanie czystych materiałów wyjściowych z grupy związków alifatycznych, a w szczególności — odgrywających w nowoczesnej chemii przemysłowej coraz większą rolę — związków tlenowych i olefin¹⁰².

Rozdział VIII

SYNTEZY ORGANICZNE Z ACETYLENU

Węglowodory szeregu etylenowego i acetylenowego należą do związków o najwyższym stopniu reaktywności chemicznej. Gdy zaś operowanie reakcjami katalitycznymi opanowane zostało w najszerszej mierze, gdy do codziennej praktyki ruchowej wprowadzono procesy średnio- i wysokociśnieniowe, realizowane w fazie ciekłej lub gazowej, w temperaturach wysokich i niskich, to na takiej podstawie otwarły się nowe, nieograniczone w swoich konsekwencjach produkcyjnych możliwości rozwiązywania coraz to innych, coraz ważniejszych gospodarczo i technologicznie syntez organicznych, z acetylenu lub z olefin jako kluczowych surowców wyjściowych. Zasadnicze linie ewolucyjne ustaliły się stopniowo w ten sposób, że wszędzie gdzie rozwinęła się na wielką skalę eksploatacja źródeł naftowych łącznie z gazami ziemnymi, tam całe łańcuchy syntez alifatycznych oparto na niższych olefinach; tam zaś, gdzie istniał niedobór albo zupełny brak surowców pochodzenia naftowego, przy możliwości dysponowania pochodnymi węgla i taną energią elektryczną, korzystano w szerokiej mierze z karbidu i acetylenu. Ostatecznie w ciągu stosunkowo krótkiego okresu czasu rozwinęły się liczne nowe gałęzie przemysłu chemicznego względnie stare uległy głębokim modyfikacjom, w oparciu o metody syntetyczne, operujące nowymi surowcami i materiałami wyjściowymi, tj. acetylenem i węglowodorami szeregu etylenowego. Częściowo każda z tych dwóch grup surowcowych stała się podstawą rozwoju odrębnych metod przetwórczych prowadzących do odmiennych produktów końcowych; w wielu jednak wypadkach stworzone zostały rozwiązania technologiczne równoległe, zmierzające do tych samych syntez i tych samych produktów goto-

wych, niezależnie od tego, czy materiałem wyjściowym był acetylen czy też np. etylen.

Liczba pochodnych acetyleny jest wprost olbrzymia. Wysoki stopień reaktywności acetyleny, C_2H_2 , powoduje, że już w pierwszym, najprostszym cyklu przetwórczym powstają bardzo różnorodne półprodukty lub produkty, z których następnie prawie każdy uzdolniony jest do wielu dalszych przemian zmierzających w końcu do związków o szerokiej skali użyteczności gospodarczej.

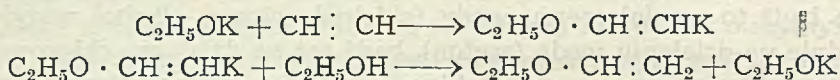
Do najważniejszych operacji przetwórczych stosowanych bezpośrednio do acetyleny należy zaliczyć procesy — przeważnie katalityczne — polegające bądź to na dołączeniu wody (aldehyd octowy, alkohol winylowy) względnie na działaniu wodą (aceton), bądź też na działaniu chlorowcami, gazowym chlorowodorem, amoniakiem, tlenkiem węgla, cyjanowodorem, wodorem lub alkoholem metylowym, formaldehydem, siarką, a nawet samym acetylenem. W tym ostatnim przypadku uzyskać można np. produkty polimeryzacji o charakterze węglowodorów aromatycznych, o ile zastosuje się dostatecznie wysokie temperatury. Dodatkowo wchodzi w rachubę i inne podstawowe procesy przetwórcze, które ze swej strony prowadzą łańcuchowo do bardzo różnych syntez organicznych i różnych produktów końcowych. Szczególną wagę — w znaczeniu przemysłowym i technologicznym — posiadają dwa procesy; 1) winylowanie, w którym odperuje się grupą winylową $H_2C : C :$; 2) etynyłowanie, polegające na dołączaniu do różnych związków organicznych grupy $HC : C :$; tj. grupy zachowującej potrójne wiązanie acetyleny. Ten ostatni proces stosuje się np. do katalitycznego łączenia acetyleny z aldehydami, w celu otrzymania alkoholi szeregu acetylenowego.

Na wybranych przykładach można omówić chemizm i mechanikę tych syntez, podkreślając ich specyficzne znaczenie technologiczne, a najczęściej również szczególne znaczenie przemysłowe i gospodarcze.

Tak np. duże znaczenie procesów winylowania polega na tym, że wszystkie związki z grupą winylową mogą tworzyć wysokocząsteczkowe, długołańcuchowe produkty polimeryzacji, które współcześnie służą do rozrastającej się wprost lawinowo produkcji mas plastycznych¹⁰³. Najważniejszą grupę pochodnych winylowych stanowią estry i etery alkoholu winylowego, $CH_2 : CHOH$, powstającego przez uwodnienie acetyleny. Praktycznie estry winylowe tworzy się przez bezpośrednie działanie acetyleny na kwasy w obecności katalizatorów. Jednym z ważniejszych estrów jest octan winylu, $CH_3 \cdot COO \cdot CH : CH_2$, wytwarzany od końca lat trzydziestych w dużych ilościach nową, wysoko sprawną metodą (Wackera). 35% acetyleny z dodatkiem 15% kwasu octowego w postaci pary przeprowadza się systemem obiegowym przez reaktory kontaktowe. Kontakt tworzy się z ziarnistego węgla aktywnego nasyconego octanem cynku w stosunku 2 : 1. Temperatura ruchowa wynosi ok. 170°C; ponieważ reakcja jest egzotermiczna (24 kcal/mol), przeto po jej zapoczątkowaniu nadmiar ciepła trzeba

z układu odprowadzać. Produkt kondensuje się w chłodnicach niskotemperaturowych (-10°C), po czym oczyszcza się go przez wielokrotną redestylację; nieprzereagowany zaś acetylen zawraca się do obiegu. W analogiczny sposób można uzyskać estry winylowe wyższych kwasów tłuszczowych (od C_5 wzwyż) prowadząc proces w fazie ciekłej i pod zwiększonym ciśnieniem (do 20 at). Przy współdziałaniu różnych katalizatorów i stosowaniu różnych temperatur od octanu winylu można przejść do dwuocjanu etylidenu i dalej do bezwodnika octowego i aldehydu octowego.

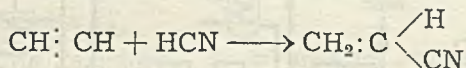
Syntezę podstawowego eteru winylowego (etylowego) zrealizowano na początku lat trzydziestych według schematu



Obecność alkaliów w ilości 1—2% w stosunku do alkoholu katalizuje reakcję, wymagającą ponadto przy przerobie niskowrzących alkoholi zastosowania ciśnienia 3—15 at; przy przerobie alkoholi wrzących w temperaturze powyżej 150°C pracuje się już bezciśnieniowo. Etery: metylowy, etylowy, propylowy i butylowy z grupy winylowej mają zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych. Ponadto jednak reakcje winylowania oddają duże usługi przy wielu innych procesach przetwórczych. Można tylko wspomnieć, że przez poddanie samego acetylenowi procesowi winylowania w temp. 50°C i w obecności katalizatora $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ uzyskuje się winyloacetylen, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{CH}$, ważny półprodukt do syntezy chloroprenu i butadienu. Następnie przez przyłączenie amin pierwszo-, drugo-, lub trzeciorzędowych do acetyleny w środowisku zasadowym lub też w obecności takich katalizatorów, jak tlenki Cd , Zn , w temp. ok. 180°C , stosując ciśnienia rzędu 10—20 at, otrzymuje się winyloaminy. Z tej grupy np. winylokarbazol służy do syntezy włókna odpornego na działanie wyższych temperatur (tzw. organicznego azbestu), a winylopirolidon używany jest jako namiastka osocza krwi. Również winylowanie węglowodorów aromatycznych z łańcuchami bocznymi względnie ich pochodnych przeprowadza się na skalę techniczną w obecności katalizatorów (NaOH , KOH , tlenki Zn , Cd), w temp. ok. 200°C i pod ciśnieniem 20 at. Tak powstaje np. ważny dodatek do kauczuków syntetycznych: *o*-winylo-*p*-izobutylofenol lub *o*-hydroksystyren i in.

Reakcja winylowania jest tak ważna w swoich konsekwencjach przemysłowych, iż w wielu innych, samoistnych procesach operujących acetylenem jako surowcem wyjściowym często stosuje się ją dodatkowo. Wszystko to mnoży ilość indywidualnych pochodnych acetyleny. Oto reakcje z amoniakiem lub cyjanowodorem prowadzą do uzyskania szeregu ważnych produktów azotowych. Operuje się w tych wypadkach bardzo różnymi środkami technicznymi i różnymi metodami pracy. Tak np. przeprowadzając mieszaninę równych części amoniaku gazowego i acetyleny rozcieńczonego wodorem przez piec katalityczny, zawierający jako kontakt osadzony

na żelu kwasu krzemowego siarczan cynkowy i utrzymywany w temp. ruchowej ok. 450°C, uzyskuje się produkt składający się w 95% z acetonitrylu CH₃CN; acetonitryl zaś znalazł zastosowanie do wyrobu tritoxu, tj. trójchloroacetonitrylu, silnego środka owadobójczego. Działając natomiast acetylenem, po rozcieńczeniu go azotem, na stężoną wodę amoniakalną, umieszczoną w autoklawach wyposażonych w mieszadła, pod ciśnieniem 20 at, w niskich temperaturach (30—40°C) i w obecności acetylenku miedzi jako katalizatora, otrzymuje się jako produkt kondensacji 2-metylo-5-etylopirydyną, C₅H₃N · CH₃ · C₂H₅, z której po utlenieniu uzyskuje się ważny dziś w chemii farmaceutycznej kwas nikotynowy. Tę samą syntezę można jednak przeprowadzić i na innej drodze: z eteru winyloetylowego i amoniaku wytwarza się — przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia rzędu 100 at, temperatury 200°C i fosforanu miedziowego jako katalizatora — metyloetylopirydynę. Wreszcie bardzo cenny materiał wyjściowy, stosowany szeroko do produkcji mas plastycznych, akrylonitryl, wytwarzany jest obecnie syntetycznie z acetyleny i cyjanowodoru, w fazie ciekłej, wg schematu

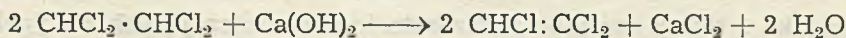


Również niektóre chloropochodne acetyleny zajmują współcześnie poważne miejsce w chemii przemysłowej; wytwarza się je działaniem Cl₂ lub HCl na acetylen, najczęściej przy współdziałaniu katalizatorów.

Do grupy tej należą np.:

1. Czterochloroetan CHCl₂CHCl₂, stosowany czasem jako rozpuszczalnik octanu celulozy, żywic, olejów, tłuszczów i wosków; głównie jednak służy on jako półprodukt do wytwarzania innych chloropochodnych. Metody produkcji czterochloroetanu różnią się przeważnie jakością stosowanego katalizatora (trójchlorek żelaza, pięciochlorek antymonu i in.), poziomem temperatury ruchowej i sposobem odprowadzania ciepła tej silnie egzotermicznej reakcji. Ponieważ materiał ten jako trujący i wywołujący silną korozję w wilgotnym środowisku jest niedogodny w użyciu, przeto najczęściej przetwarza się go na trójchloroetylen.

2. Trójchloroetylen, CHCl : CCl₂, o popularnej nazwie „tri”. Działając mlekiem wapiennym na czterochloroetan otrzymuje się trójchloroetylen według równania

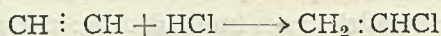


Tri, jako substancja trudno rozkładająca się, nie korodująca, nie zapalająca się i nie trująca stała się jednym z najważniejszych, szeroko stosowanych rozpuszczalników organicznych i półproduktem do wyrobu np. kwasu chlorooctowego.

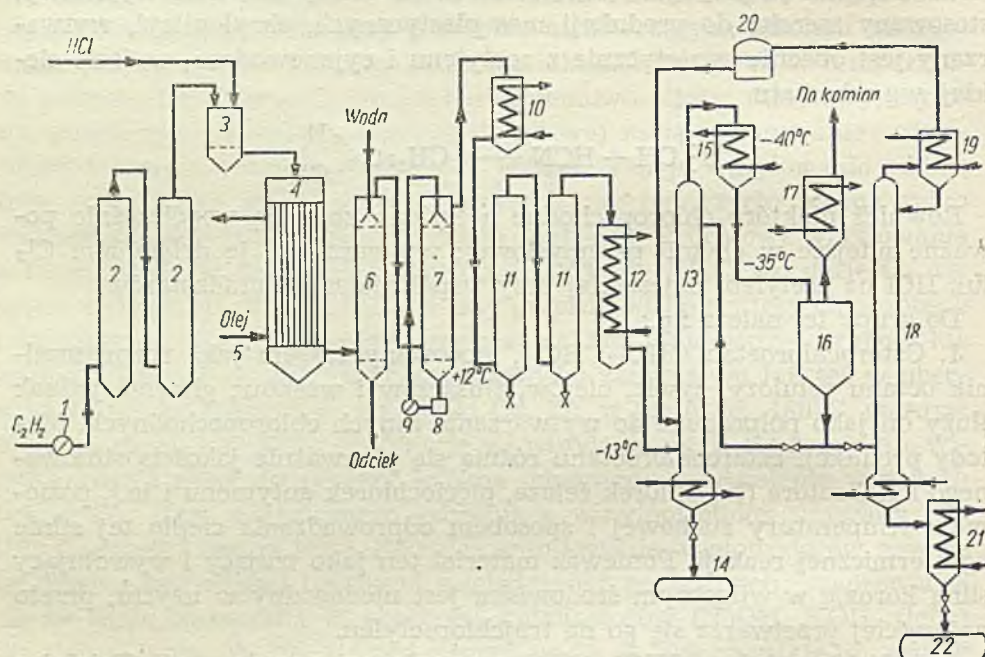
3. Czterochloroetylen, CCl₂ : CCl₂, służy również jako rozpuszczalnik i środek ekstrakcyjny, o wyższej temperaturze wrzenia niż tri.

4. Symetryczny dwuchloroetylen, CHCl : CHCl, doskonały rozpuszczalnik kauczuku.

Można by jeszcze wymienić i inne pochodne chlorowcowe, posiadające pewne znaczenie przemysłowe, jak np. sześćchloroetan, $\text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2$, ciało stałe, sublimujące w temp. 185°C , a stosowane jako namiastka kamfory oraz w przemyśle materiałów wybuchowych, albo jak wytwarzane w latach ostatnich fluoro- lub bromopochodne acetyleny itd. Najistotniejsze jednak znaczenie w tej grupie zyskał chlorek winylu, $\text{CH}_2 : \text{CHCl}$, produkt wytwarzany przemysłowo w dużych ilościach zarówno z acetyleny, jak i z etylenu. Przy oparciu produkcji na acetylenie synteza polega na przyłączeniu HCl do acetyleny, w obecności soli rtęciowych jako katalizatora, w myśl wzoru



Schematyczny przebieg produkcji chlorku winylu przedstawiono na rys. III-56.

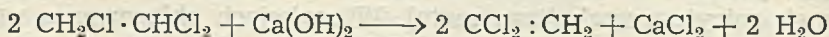


Rys. III-56. Schemat instalacji do produkcji chlorku winylu z acetyleny

Sprężarka 1 tłoczy acetylen przez baterię wież osuszających 2 wypełnionych stałym wodorotlenkiem potasowym. Równocześnie innymi przewodami doprowadza się osuszony nad kwasem siarkowym chlorowódor. W mieszalniku 3, zawierającym węgiel aktywny w celu zaadsorbowania zawartego ewentualnie w HCl wolnego chloru, następuje dokładne wymieszanie obu gazów. Tak przygotowana mieszanina wchodzi do reaktora kontaktowego 4, ogrzewanego względnie chłodzonego olejem dopływającym w miejscu 5, tak by temperaturę reagujących ciał utrzymać na możliwie niezmiennym poziomie $150\text{--}250^\circ\text{C}$. Produkty łącznie z gazami prze-

prowadza się przez skrubery wodne 6, wieże ługowe 7 zasilane roztworem ługu obiegowego ze zbiornika 8 za pomocą pompy 9. Następnie pary i gazy ulegają ochłodzeniu do temp. 12°C w chłodnicy 10 i odwodnieniu w baterii wież osuszających 11 wypełnionych stałym wodorotlenkiem potasowym. W chłodnicy 12 następuje dalsze oziębienie do temp. -13°C; skroplone w tej temperaturze produkty przechodzą do pierwszej kolumny destylacyjnej 13, w której następuje rozdzielanie mieszaniny: skondensowane produkty ciekłe (głównie asymetryczny dwuchloroetylen) spływają do zbiornika 14, a właściwy produkt odchodzi górą kolumny do chłodnicy niskotemperaturowej 15; w chłodnicy tej w temp. -40°C następuje skroplenie surowego chlorku winylu, odprowadzanego w temp. -35°C do odbieralnika 16. Przez chłodnicę deflegmacyjną 17, niskotemperaturową (-50°C), nieskondensowane gazy wychodzą z układu. Produkt surowy zaś przechodzi do drugiej kolumny rektyfikacyjnej 18, z której część gazowego chlorku winylu łącznie z resztą zanieczyszczeń powraca przez chłodnicę 19 i zbiornik pomocniczy 20 do kolumny pierwszej 13; natomiast oczyszczony i ochłodzony w chłodnicy 21 chlorek winylu o temp. -25°C spływa do aluminiowego zbiornika 22.

Nawiasowo można zaznaczyć, że w krajach rozporządzających dużymi ilościami etylenu produkcja chlorku winylu oparta jest na tym surowcu; technologicznie jest ona dość prosta i realizowana metodą dwustopniową. W stopniu pierwszym wytwarza się chlorek etylenu $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; w stopniu następnym, w wysokiej temperaturze (400—450°C) oddziela się chlorowódor, uzyskując bezpośrednio chlorek winylu. W obecności aktywatorów chlorek ulega polimeryzacji; tworzy się wówczas biały, bezpostaciowy proszek, odpowiadający wzorowi $(\text{CH}_2 : \text{CHCl})_n$ i nazywany jest polichlorkiem winylu. Tworzywo to zmieszane z plastyfikatorami (jak ftalan butylu, fosforan krezylu i in.) daje wysokowartościowe masy termoplastyczne (winidur, igelit) zastępujące w wielu przypadkach kauczuk. Również kopolimery chlorku z octanem winylu dają masy plastyczne o wysokich współczynnikach odporności chemicznej i wytrzymałości mechanicznej. Drugim związkem, który ostatnio zyskał duże znaczenie przemysłowe, jest wspomniany już asymetryczny 1,1-dwuchloroetylen, czyli tzw. chlorek winylidenu $\text{CCl}_2 : \text{CH}_2$. Wytwarza się go z trójchloroetanu, który pod wpływem wodorotlenku wapniowego przechodzi w chlorek winylidenu według schematu

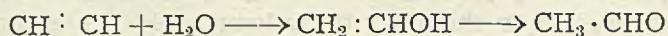


Produkt ten, stanowiący ciecz wrzącą w temp. 37°C, polimeryzuje bardzo łatwo, a w rezultacie uzyskuje się dobre tworzywa sztuczne, odporne przede wszystkim na działanie alkaliów.

Dalszą, wielką dziedziną chemicznego wykorzystania acetyleny jest kompleks syntez rozpoczynających się od aldehydu i kwasu octowego oraz od acetonu. Syntezy te — jak wspomniano już — zmieniły w ostatnich

dziesięcioleciach gruntownie technikę wytwórczą i sytuację gospodarczą tych działów chemii przemysłowej.

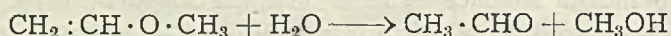
Aldehyd octowy może być wytwarzany różnymi metodami z etylenu, z alkoholu etylowego lub z acetylenu. W tym ostatnim przypadku posługiwano się metodą opracowaną — przy tych samych głównych założeniach technologicznych — z jednej strony przez Kuczerowa, z drugiej przez firmę Griesheim-Elektron. Istota procesu polega na dołączeniu wody do acetylenu, przy katalitycznym współdziałaniu soli rtęci (siarczanu) według schematu



Obecnie dość powszechnie stosuje się nową metodę W. Reppego, która w stopniu pierwszym poprzez działanie acetylenu na metanol prowadzi do syntezy eteru winylowo-metylowego



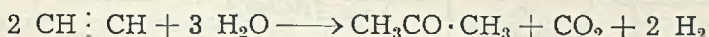
a w stopniu drugim, przy ogrzewaniu eteru z rozcieńczonym kwasem ortofosforowym przeprowadza się proces zmydlenia, w wyniku czego otrzymuje się aldehyd i odzyskuje metanol, według równania



Czysty aldehyd octowy wrze w temp. 21°C i posiada ciężar właściwy 0,789; podobnie jak wszystkie inne aldehydy i ten zalicza się do grupy związków o wysokiej reaktywności. Aldehydy — redukowane wodorem in statu nascendi lub katalitycznie przechodzą w odpowiednie alkohole pierwszorzędowe; utleniane przechodzą w kwasy organiczne; z takimi związkami jak HCN, kwaśny siarczan sodowy, tworzą produkty bezpośredniego przyłączenia, a reagują z hydrazyną, hydroksyloaminą i in. Ogrzewając mieszaninę aldehydu octowego i formaliny z mlekiem wapiennym otrzymuje się alkohol czterowodorotlenowy, tzw. pentaerytryt, $\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_4$, substancję stałą, krystaliczną, rozpuszczalną w wodzie, a stosowaną do produkcji mas plastycznych. Działając słabymi alkaliarni na aldehyd octowy uzyskuje się przez połączenie dwóch cząsteczek aldehydu aldol, tj. aldehydoalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, stosowany do wyrobu alkoholu butylowego. Pod wpływem kwasów tworzy się paraldehyd $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$ posiadający zastosowanie w lecznictwie; produkt analogiczny, metaldehyd, używany jest do wyrobu stałego paliwa do maszynek spirytusowych (tzw. meta). W reakcjach chlorowania uzyskuje się np. aldehyd trójchlorooctowy, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$, tzw. chloral, stosowany między innymi do syntezy azotoksu, w procesach kondensacji aldolowej dochodzi się do szeregu ważnych produktów, jak aldehyd i kwas krotonowy, jak aldehyd masłowy używany w dość znacznych ilościach do fabrykacji mas plastycznych i niełamliwego surogatu szkła, jak wspomniany już alkohol butylowy, wartościowy rozpuszczalnik laków celulozowych, albo wreszcie jak pochodna acetaldołu: glikol butylenowy, stano-

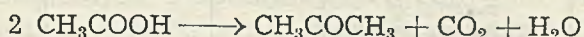
wiący jeden z materiałów wyjściowych do produkcji butadienu. Tak więc ta grupa syntez rozrosła się szybko i wielostronnie; łącznie zaś z syntezą kwasu octowego produkcja aldehydu wzrastała gwałtownie, rejestrując np. w Niemczech w krótkim okresie czasu (1937—1943) — co prawda w warunkach anormalnych — pięciokrotny wzrost wytwórczości i siedmiokrotny wzrost zdolności produkcyjnej. Również notoryczne zjawisko cofania się znaczenia innych metod wytwórczych w porównaniu z syntezą przejawia się na tym odcinku z całą wyrazistością. W szczególności odnosi się to do syntezy kwasu octowego. Ten proces polega na utlenianiu aldehydu tlenem powietrza w obecności octanu manganowego jako katalizatora w aparaturze aluminiowej, w temp. 70—80°C i pod ciśnieniem kilku atmosfer. Produkowany w coraz większych ilościach syntetyczny kwas octowy posiada szerokie zastosowanie w takich działach przemysłu, jak produkcja jedwabiu octanowego, barwników, środków farmaceutycznych, rozpuszczalników itd., oraz do wyrobu bezwodnika octowego służącego w wielu syntezach organicznych do acetylowania, wreszcie do fabrykacji acetonu, do wyrobu tak ważnych chloropochodnych jak kwasy jedno- i trójchlorooctowy. Lista pochodnych kwasu octowego — estrów, chlorków, amidów kwasów itp. — jest bardzo obszerna. Szczególnie silną pozycję przemysłową jako stosowany powszechnie doskonały rozpuszczalnik, jako materiał pomocniczy w przemyśle jedwabiu sztucznego, mas plastycznych, materiałów wybuchowych itd. posiada aceton. Produkcja tego związku dysponuje współcześnie szeregiem dobrych i sprawnych metod. Z punktu widzenia tematyki tego rozdziału w rachubę mogą wchodzić dwie metody:

a) bezpośrednia synteza z acetyleny i pary wodnej w temp. 400°C, w obecności tlenku cynkowego jako katalizatora według schematu



b) synteza pośrednia, polegająca na przepuszczaniu par kwasu octowego przez reaktor z kontaktem składającym się z węglanu cerowego, w temp. ok. 500°C.

Wówczas zachodzi następująca reakcja:



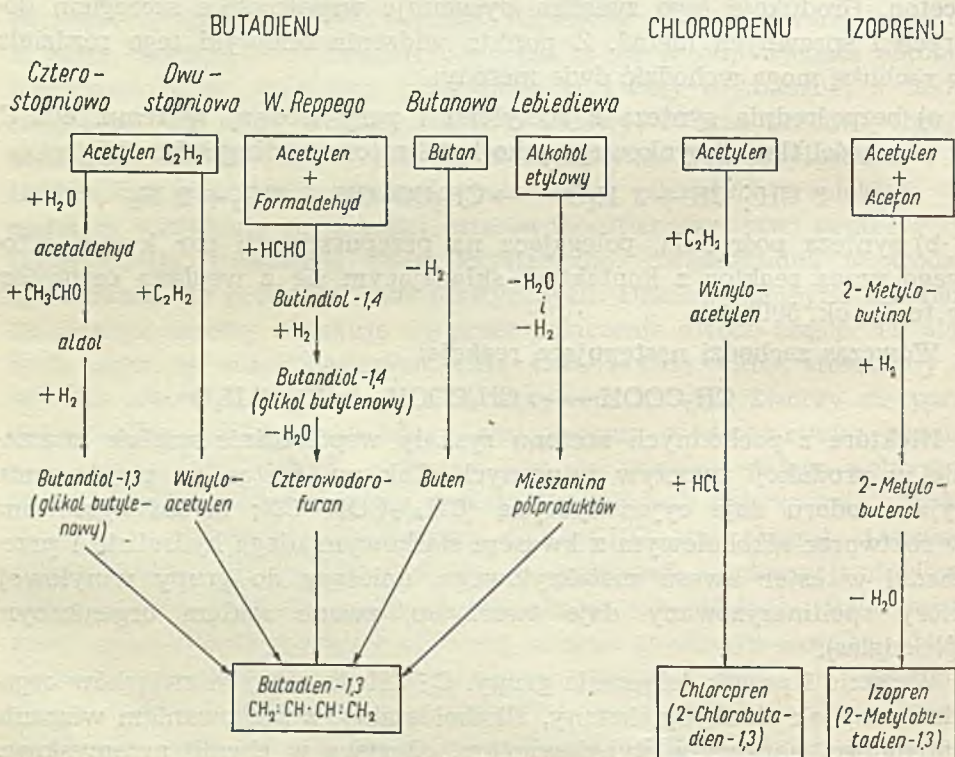
Niektóre z pochodnych acetonu zyskały współcześnie wielkie znaczenie w produkcji tworzyw sztucznych. Tak np. aceton po przyłączeniu cyjanowodoru daje cyjanohydrynę $(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{CN}$; ta zaś ogrzewana w roztworze alkoholowym z kwasem siarkowym ulega hydrolizie i przechodzi w ester kwasu metakrylowego, należący do grupy winylowej, który spolimeryzowany daje tworzywo, zwane szkłem organicznym (pleksiglas).

Wreszcie i proces dołączenia grupy. C : CH do różnych związków organicznych, jak aldehydy, ketony, alkoholoaminy, z zachowaniem wiązania potrójnego, nazywany etynyłowaniem, odgrywa w chemii przemysłowej

niepośrednią rolę. Tak np. etynylowanie aldehydu mrówkowego acetylenem w temp. 100°C pod ciśnieniem 5 at, w obecności tlenków Cu, Bi prowadzi do uzyskania alkoholu propargilowego, $\text{CH} \cdot \text{C} : \text{CH}_2\text{OH}$, który następnie w reakcjach katalityczno-ciśnieniowych prowadzi w końcu do butadienu $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Ale alkohol propargilowy jest związkiem wysoce reaktywnym i może prowadzić do wielu innych cennych produktów przemysłowych. Operując zabiegiem łagodnego uwodornienia w środowisku obojętnym z alkoholu propargilowego otrzymuje się alkohol allilowy, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$; takie samo uwodornienie w środowisku kwaśnym prowadzi do aldehydu propionowego. Dalszymi pochodnymi są aldehyd propargilowy, heksandiol (glikol) kwas adypinowy, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, kwas maleinowy $\text{HOOC} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ i inne produkty posiadające częściowo podstawowe znaczenie w przemyśle mas plastycznych.

Poniżej podano ogólny przegląd syntez niektórych materiałów wyjściowych do produkcji kauczuków syntetycznych z butadienu, chlorobutadienu i (chloroprenu) metylobutadienu (izoprenu); wskazuje to równocześnie, jak wielką rolę w tym zakresie odgrywa acetylen.

METODY SYNTEZY



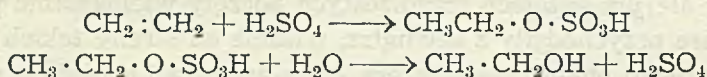
SYNTEZY ORGANICZNE Z OLEFIN

Początkowy etap tworzenia i gruntowania się nowych syntez chemicznych, opartych o przeróbkę węglowodorów szeregu olefinowego, przypada na lata dwudzieste bieżącego wieku; fakt ten jest zbieżny w czasie z okresem rozwoju nowoczesnych metod przetwórczych w przemyśle rafineryjno-naftowym. Głównymi bowiem surowcami wyjściowymi tych syntez były najprostsze węglowodory nienasycone, jak etylen, propylen, trzy izomeryczne butyleny i znacznie rzadziej niektóre z wyższych homologów (amylen, oktylen) a więc te produkty uboczne, które tworzyły się w olbrzymich ilościach początkowo prawie wyłącznie w procesach frakcyjnego destylowania, a przede wszystkim termicznego i katalitycznego krakowania pochodnych ropy naftowej (część trzecia, rozdział II), a później również przy katalitycznym odwodornieniu węglowodorów parafinowych, których największym dysponentem był właśnie przemysł naftowy. Dopiero w dalszej fazie przyciągnięte zostały do tego samego celu jako surowce lub materiały pomocnicze zarówno produkty gazowe powstające przy uwodornieniu węgla i paliw pokrewnych, jak też i pochodne gazu ziemnego. Ta stale wzrastająca dyspozycyjność w zakresie surowcowym była w pewnej mierze podjętą do rozpracowania naukowego i do realizowania przemysłowego coraz to nowych syntez omawianego typu; ale już w latach trzydziestych poczęły wielokrotnie przeważać te siły, które przychodziły z zewnątrz, właśnie od strony takich wtórnych gałęzi przemysłu chemicznego, które same wyrosły i spotężniały na przerobie węglowodorów olefinowych lub ich pochodnych. Cały ten głęboki przełom, który dokonał się w okresie życia jednego tylko pokolenia i który znajduje odbicie w imponująco szybko wzrastających cyfrach produkcyjnych takich wytworów, jak syntetyczny alkohol etylowy, tworzywa sztuczne, kauczuki syntetyczne o najszerzej skali właściwości fizycznych i chemicznych, jak syntetyczne paliwa, smary, rozpuszczalniki, włókna, surogaty mydła (tzw. detergenty) i wiele innych, jest właśnie wynikiem osiągnięć technologicznych, rozpoczynających swój cykl przetwórczy od etylenu, propylenu, butylenów lub innych związków o podwójnym wiązaniu¹⁰⁴.

Podkreślono już uprzednio, że w krajach, które były lub stały się w czasach ostatnich producentami ropy naftowej i gazów ziemnych, istniała w zasadzie możliwość zastępowania w niektórych syntezach ecetylenu etylenem jako materiałem wyjściowym. Do takich typowych produkcji „bliźniaczych”, mogących korzystać zarówno z acetylenu, jak też i z etylenu i jego homologów, należą tak ważne pozycje wytwórcze, jak np. chlorek winylu, aldehyd octowy lub aceton. Również niektóre z procesów mogły być stosowane równolegle w obu typach syntez; przykładem może być proces karboksylowania, polegający na przyłączaniu

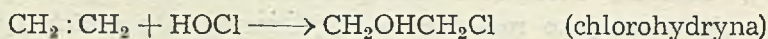
CO — obok innej grupy — do C_2H_4 lub do C_2H_2 , zwykle w reakcjach katalitycznych. W ten sposób z acetyleny dochodzi się np. do kwasu akrylowego, a z olefin np. do bezwodnika propionowego, posiadającego różnorodne zastosowanie przemysłowe. Ale drogą karboksylowania olefin można dojść do syntezy licznych kwasów karboksylowych względnie ich bezwodników; np. wspomniany bezwodnik propionowy tworzy się w procesie karboksylowania przy stosowaniu wysokiego ciśnienia, rzędu 200—300 at, w temperaturze ok. $300^\circ C$ i w obecności karbonylku niklu jako katalizatora. Oczywiście, obok tych równoległych produkcji z różnych materiałów wyjściowych istnieje również specyficzna produkcja przemysłowa na podstawie olefin, a obejmująca obecnie — w samej tylko grupie wyrobów masowych i technologicznie pierwszoplanowych — kilkadziesiąt samodzielnych produktów.

Jednym z bardzo charakterystycznych przejawów wielkości dokonanego w tej dziedzinie zrewolucjonizowania metod jest produkcja syntetycznego etanolu, rozwinięta dziś w kilku krajach na dużą skalę przemysłową. Tak niedawno jeszcze z produkowanego metodą fermentacyjną alkoholu etylowego wytwarzano gazowy etylen, zresztą na małą skalę; obecnie odwrotnie, uwodnienie etylenu w krajach posiadających nadmiar ubocznie produkowanego etylenu, stało się najtańszą metodą produkcji alkoholu. Ta szeroko wprowadzona do przemysłu metoda, przy zastosowaniu stężonego kwasu siarkowego, przebiega według następującego schematu:

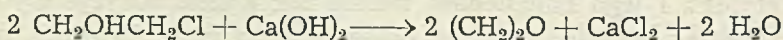


W procesie tym stosuje się ciśnienia 50—70 at i temperatury 170 — $240^\circ C$; ostatnia natomiast modyfikacja tej metody jest znamieną tym, że uwodnienie etylenu przeprowadza się jako reakcję katalityczną, bez użycia kwasu siarkowego.

Drugim produktem, przemysłowo szczególnie ważnym, jest tlenek etylenu $O \begin{matrix} / CH_2 \\ | \\ \backslash CH_2 \end{matrix}$, materiał wyjściowy do produkcji glikolu, poliglikoli, cyjanohydryny, a pośrednio do fabrykacji kauczuku syntetycznego, terylenu, rozpuszczalników i wielu innych produktów względnie półproduktów. Początkowo tlenek wytwarzano z etylenu poprzez chlorohydrynę; reakcja polega na przyłączaniu kwasu podchlorawego do acetyleny w myśl równania

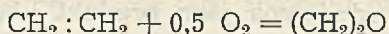


Ten związek pod działaniem mleka wapiennego daje tlenek etylenu



Obecnie metoda ta traci szybko na znaczeniu, a nowe wytwórnie buduje się przy założeniu katalitycznego utleniania etylenu tlenem powietrza,

metodą opatentowaną na początku lat trzydziestych przez Société Française de Catalyse. Zasadnicza reakcja jest bardzo prosta



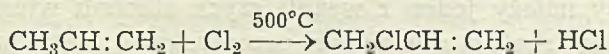
Jej wielką zaletą jest to, że nie zużywa się chloru i nie odrzuca uciążliwego odpadku, jakim jest w dawniejszej metodzie roztwór CaCl_2 . Praktyczne przeprowadzenie procesu opiera się na następujących założeniach ruchowych: mieszaninę zawierającą 3% C_2H_4 i 97% powietrza podgrzewa się w piecu rurowym do temp. 200—240°C; jako katalizator służy srebro osadzone na pumeksie. Po przejściu — z dodatkiem ewentualnie świeżej porcji etylenu — drugiego pieca, przetworzony gaz zawiera średnio: 2,2% tlenku etylenu, 3,6% CO_2 i 0,9% etylenu. Tlenek albo wymywa się z gazu w płuczkach zraszanych glikolem etylenowym, albo też adsorbuje się na węglu aktywnym. Oddestylowanie względnie desorpcja tlenku etylenu nie jest trudna, gdyż czysty produkt wrze w temp. 10,7°C. Jako związek o wysokim stopniu reaktywności służy do otrzymywania wielu pochodnych.

Do tej grupy należy jeden z ważniejszych alkoholi wielowodorotlenowych, o szerokiej skali stosowalności przemysłowej, wspomniany właśnie glikol etylenowy $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$. Związek ten może być wytwarzany różnymi metodami. Obok najnowszej metody, wg której w kolejnych etapach przetwórczych operuje się takimi materiałami wyjściowymi, i pomocniczymi, jak tlenek węgla, aldehyd mrówkowy, woda, metanol i w końcu wodór pod ciśnieniem dochodzącym do 100 at, stosuje się również szereg innych metod, wg których hydrolizuje się albo chlorohydrynę etylenową, albo tlenek etylenu, albo dwuchloroetan w różnych warunkach ruchowych, uzyskując w rezultacie glikol etylenowy. Chlorohydrynę wytwarza się natomiast przez działanie kwasu solnego na tlenek etylenu; reaguje ona z siarczkiem sodowym dając tiowuglikol, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, którego pochodne służyły swego czasu do wyrobu gazów bojowych (iperyt). Innym cennym produktem jest dioksan, stosowany jako wysokowartościowy rozpuszczalnik, uzyskiwany przez cyklizację dwóch cząsteczek tlenku etylenu.

Szczególne jednak znaczenie techniczne posiada proces dołączania cyjanowodoru do tlenku etylenu. W pierwszej fazie powstaje cyjanohydryna, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CN}$, która w następnym etapie przetwórczym, przy oddzieleniu wody, tworzy akrylonitryl. Ten ostatni, o temperaturze wrzenia 78°C, jest materiałem wyjściowym stosowanym w produkcji tworzyw sztucznych, a kopolimeryzowany z butadienem służy do fabrykacji syntetycznych kauczuków.

Tak więc nawet z tego krótkiego przeglądu można wywnioskować, że z biegiem czasu zapotrzebowanie na tlenek etylenu musi wzrastać bardzo szybko, a w związku z tym notuje się nową odmianę systemu wytwórczego z katalizatorem sfluidyzowanym, co zezwala przede wszystkim na zintensyfikowanie przerobu etylenu.

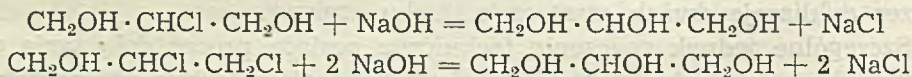
Obok wspomnianego już glikolu etylenowego do najważniejszych alkoholi wielowodorotlenowych należy gliceryna, alkohol trójwodorotlenowy, znany i wytwarzany od dawna jako produkt uboczny przy zmydłaniu olejów i tłuszczów. Obecnie — przy silnym rozwoju zapotrzebowania — uruchomiono z powodzeniem kilka dodatkowych metod produkcji gliceryny, a w tym i syntetyczną, opartą na wielostopniowej przeróbce propylenu, tzw. metodę Grolla i Hearne'a. To zagadnienie próbowano początkowo rozwiązać przez hydrolizę 1,2,3-trójchloropropanu; rezultaty były niezadowalające, gdyż uzyskiwano niepożądane produkty uboczne w dużych ilościach. Po wielu próbach ustalono, że do celów tej syntezy nadają się znacznie lepiej chloropochodne propylenu niż propanu. Stwierdzono przy tym, że propylen traktowany chlorem gazowym reaguje w sposób szczególny. Przy chlorowaniu związków nienasyconych chlor wiąże się zwykle z atomem węgla połączonym podwójnym wiązaniem. W przypadku propylenu, przy zastosowaniu wysokiej temperatury (500°C), chlor podstawia się w miejsce atomu wodoru w grupie metylenowej, pozostawiając podwójne wiązanie w stanie nienaruszonym¹⁰⁵



Otrzymuje się — przy wysokiej wydajności — chlorek allilu i ubocznie chlorowódor. W fazie następnej przez hydrolizę chlorku allilu uzyskuje się alkohol allilowy, $\text{CH}_2:\text{CH}\text{CH}_2\text{OH}$; proces przeprowadza się za pomocą alkaliów — np. sody kaustycznej — utrzymując pH roztworu w granicach 8—11. Wydajność alkoholu sięga 90—95% wydajności teoretycznej. W trzecim etapie przetworczym na alkohol allilowy działa się kwasem podchlorawym i wodą chlorową. Wówczas zachodzi reakcja



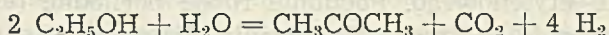
W rzeczywistości jest ona nieco bardziej złożona i obok jednochlorohydryny powstaje pewna ilość dwuchlorohydryny: $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. W ostatniej fazie przeprowadza się łatwo konwersję obu związków na glicerynę za pomocą sody żrącej



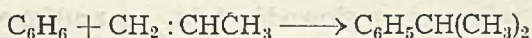
Ten proces syntetyczny, wykazujący dobrą wydajność gliceryny w stosunku do chlorku allilu (ok. 80%), jest wielkim osiągnięciem chemii przemysłowej; należy jednak podkreślić, że wymaga on bardzo skrupulatnego przestrzegania warunków co do czystości materiałów wyjściowych, co do proporcji reagujących mas, a wreszcie co do utrzymania temperatury na niezmiennym poziomie. Każde odchylenie od tych wymagań nie tylko pogarsza sumaryczną wydajność gliceryny, ale również utrudnia w wysokim stopniu jej oczyszczenie, a to z powodu licznych reakcji ubocznych.

Szczególne zainteresowanie technologiczne w grupie alkoholi jednowodorotlenowych zyskał w czasach ostatnich jeszcze alkohol izopropylowy.

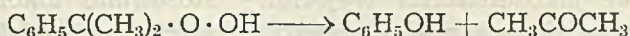
Produkowano go początkowo przez katalityczne uwodornienie acetonu, stosując kontakty z niklu lub miedzi. Następnie jednak, wzorując się na syntezie etanolu, oparto produkcję tego alkoholu na katalitycznym przyłączeniu wody do propylenu. Ta metoda umożliwiła rozwinięcie wytwórczości alkoholu izopropylowego na dużą skalę, przy znacznym obniżeniu jego ceny. Wówczas pierwsza metoda przetwórcza uległa całkowitemu odwróceniu: izopropanol stał się materiałem wyjściowym do produkcji acetonu. Tak więc aceton może być obecnie syntetyzowany zarówno z acetylenu, jak i z olefin. W tym ostatnim przypadku technika dysponuje kilkoma metodami bezpośrednimi i pośrednimi. W metodach bezpośrednich jako surowiec stosuje się izopropanol; jego odwodnienie do acetonu przeprowadza się w temp. ok. 300°C w obecności tlenu powietrza na siatkach miedzianych, tj. zupełnie analogicznie do produkowania formaldehydu z metanolu; również katalityczne odwodornienie alkoholu izopropylowego w temp. ok. 250°C prowadzi do acetonu. W obu przypadkach uzyskany produkt surowy oczyszcza się przez destylację frakcyjną. Pośrednia metoda Degussa, stosowana w praktyce przemysłowej od połowy lat dwudziestych, może być uważana za syntezę, której materiałem wyjściowym jest etylen. Polega ona na przepuszczaniu par alkoholu etylowego z nadmiarem pary wodnej przez kontakt z alkalizowanym tlenku żelaza w temp. ok. 450°C. Bieg tej reakcji można ująć następującym równaniem:



Przykładowo można przytoczyć jeszcze jedną z interesujących reakcji związanych z możliwością produkcji acetonu z olefin i węglowodorów aromatycznych jako materiałów wyjściowych. Otóż działając na benzen propylenem w temp. 260°C i pod ciśnieniem 30 at, w obecności kwasu fosforowego aktywowanego fluorkiem borowym jako katalizatora uzyskuje się węglowodór, zwany kumenem



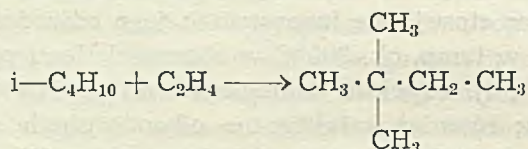
Sam kumen używany jest jako składnik wysokooktanowych paliw ciekłych. Ponadto jednak jego pochodna tlenowa, mająca zastosowanie między innymi przy kopolimeryzacji butadienu i styrenu, może być łatwo — pod działaniem kwasów mineralnych w temp. 40—80°C — rozłożona na fenol i aceton w myśl równania



W każdym razie można zaznaczyć, że metoda kumenowa, z acetonem jako produktem ubocznym, poczyna wypierać starsze metody fabrykacji fenolu. Pozytywne rezultaty osiągnięte na tej drodze zachęciły równocześnie do zbudowania instalacji próbnych w celu katalitycznego utleniania dwuizopropylobenzenu do rezorcyny, przy czym ubocznymi produktami są: meta- lub p-izopropylfenol oraz aceton.

Należy zaznaczyć, że technologiczna użyteczność propylenu z każdym dziesięcioleciem silnie wzrasta. Jest to dziś materiał wyjściowy służą-

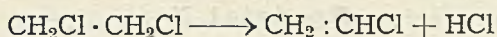
cy — poza już omówionymi działami przetwórstwa — do produkcji wysokooktanowych paliw silnikowych, do alkilowania innych węglowodorów, do fabrykacji smarów polimeryzacyjnych, do syntezy eteru izopropylowego, do budowy licznych pochodnych allilowych itp., a każdy z tych działów wykazuje współcześnie dość znaczną dynamikę rozwojową. Tak np. alkilowanie węglowodorów parafinowych, a również i innych związków, jak alkohole, pochodne celulozy i in., olefinami $C_2 - C_5$ lub ich pochodnymi zyskało bardzo duże znaczenie przemysłowe, szczególnie w zakresie wysokooktanowych paliw silnikowych. Przykładem praktycznego zastosowania tych metod może być alkilowanie izobutanu etylenem



które prowadzi do uzyskania neoheksanu, syntetycznego i wartościowego paliwa silnikowego. Podobnie — stosując tylko nieco wyższe temperatury ruchowe — alkiluje się katalitycznie węglowodory aromatyczne olefinami, np. benzen etylenem, uzyskując w etylobenzenie materiał wyjściowy do produkcji styrenu. Rezultatem zaś alkilowania alkoholu etylowego tlenkiem etylenu w temp. 150—200°C i pod ciśnieniem ok. 20 at jest eter etylowy glikolu etylenowego. Podobnie różne pochodne (estry) celulozy wytwarza się obecnie na drodze alkilowania olefinami.

Takich dziedzin produkcji chemicznej, w której tak długo niedoceniane należycie olefiny odgrywają dziś wielką rolę, jest bardzo dużo. Oto np. cały nowy i ważny dział produkcyjny tzw. detergentów wyrósł na podstawie estryfikacji kwasem siarkowym wyższych olefin ciekłych; powstają wówczas związki sulfonowe o ogólnym wzorze $R_1 \cdot CH(OSO_3H) \cdot CH_2 \cdot R_2$. O ile jednak podwójne wiązanie usytuowane będzie w członach końcowych, wówczas węglowodór taki, po zulfonowaniu, daje dobry surogat mydła, stosowany obecnie szeroko w przemyśle włókienniczym jako trwały zarówno w kąpielach obojętnych, jak i alkalicznych. Również liczna grupa chloropochodnych, podobnie jak w przypadku acetyleny, wytwarzana jest na dużą skalę przemysłową. Przedstawicielem tego działu może być chlorek etylu, C_2H_5Cl . Dawniejsza metoda wytwórcza, wg której jako materiał wyjściowy stosowano alkohol etylowy, ustępuje obecnie miejsca nowej metodzie, opartej na podstawie reakcji przyłączenia HCl do etylenu w fazie ciekłej i w obecności bezwodnego $AlCl_3$ jako katalizatora (stosowanego ostatnio w stanie sfluidyzowanym). Zabieg taki przeprowadza się w autoklawach wysokociśnieniowych, włożonych wewnątrz blachą tantalową lub platynową. Chlorek etylu używany do produkcji etylocelulozy albo też jako dobry rozpuszczalnik służy ponadto do fabrykacji ważnego środka przeciwstukowego do niektórych typów benzyn, tj. czteroetylku ołowiu: $Pb(C_2H_5)_4$. Drugim bardzo ważnym produktem w tej grupie jest dwuchlorooctan: $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$.

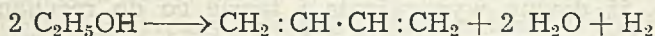
Związek ten przepuszczany w temp. 400—450°C przez warstwy węgla aktywnego wydziela HCl, tworząc chlorek winylu



W ten sposób powstaje jeszcze jedno ogniwo łączące w jedną całość obie grupy syntez organicznych: z etylenu i z acetylenu.

Jednakże najwyższe zainteresowanie technologiczne, szczególnie w czasach ostatnich, skoncentrowało się na właściwościach polimeryzacyjnych etylenu i jego homologów. Tak powstała nowa grupa tworzyw sztucznych, zwanych etenoidami, zbudowanych na podstawie polietylenu. Niektóre z produktów polimeryzacji etylenu („politeny”) otrzymuje się w temp. ok. 200°C, w obecności śladów tlenu jako katalizatora, pod ciśnieniem 1000—2000 at. Współcześnie, na podstawie różnych kombinacji polimeryzacyjnych i kopolimeryzacyjnych, przy współdziałaniu głównie polichlorku winylu, a także polioctanu winylu, policzterofluoroetylenu, polichlorku winylidenu, przez dodatek różnych plastyfikatorów (jak ftalan butylu) uzyskuje się tworzywa o różnych właściwościach chemicznych, mechanicznych, termoplastycznych, z których wytwarza się albo cenne włókna syntetyczne (włókno PC), albo tak rozpowszechnione dziś masy plastyczne, jak winidur, igelit itp.

Nie mniej szerokie zastosowanie znalazła metoda katalitycznego odwodnienia, a następnie odwodornienia etanolu, w celu uzyskania butadienu, półfabrykatu do syntezy tej grupy kauczuków, którą wytwarza się na drodze kopolimeryzacji z pochodnymi winylowymi. Metoda polska, opracowana w Chemicznym Instytucie Badawczym w okresie międzywojennym, polegała na przemianie etanolu w temp. 400—405°C w obecności katalizatora uranowego. Wg radzieckiej metody Lebediewa operuje się nieco wyższymi temperaturami (450°C) i posługuje innym katalizatorem ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$). Schemat wstępnej reakcji butadienowej jest następujący:



Również pochodne poliizobutylenowe zyskują duże znaczenie w dziedzinie produkcji mas plastycznych, a zarazem ponawiane są wciąż dalsze usiłowania racjonalizatorskie, aby na podstawie olefin, poprzez alkohol allilowy i glikole (heksandiol), wytwarzać dwukarboksylowy kwas adypinowy, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, i sześciometylenodwuaminę $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ jako główne półprodukty do fabrykacji nylonu. Wreszcie przy współuczestnictwie takich pochodnych olefinowych, jak pentaerytryt, poliglikole itd. wytwarza się dziś całe łańcuchy wysoce użytecznych mas plastycznych i żywic sztucznych.

Reasumując można stwierdzić, iż bodaj żaden z nowoczesnych przemysłów nie zdołał w tak krótkim czasie wywołać takiej pełni konsekwencji naukowych, technologicznych i gospodarczo-przemysłowych, jak właśnie te działy, które obejmuje się ogólną nazwą wielkich syntez organicznych.

NOWE ZAGADNIENIA I NOWE ZADANIA PRZEMYSŁU FERMENTACYJNEGO

Obok dotychczas omawianych zagadnień wiążących się z podstawowymi materiałami wyjściowymi lub pomocniczymi, stosowanymi w nowoczesnej chemii przemysłowej, trzeba jeszcze wskazać na inną, wielką i samodzielną grupę przetwórczą, której cele i założenia technologiczne, a w konsekwencji i metody pracy ulegały w ostatnich dziesięcioleciach głębokiej, czasem wprost rewolucyjnej zmianie. Chodzi o jeden z najstarszych działów chemii stosowanej, o przemysł fermentacyjny, który obecnie przekształca się właśnie w przemysł oparty na podstawach naukowych i operujący nowoczesnymi środkami technicznymi. Rezultaty tych tendencji nowatorskich są już obecnie wcale poważne. Niektóre z najbardziej tradycyjnych i ustabilizowanych gałęzi tej wytwórczości znalazły się nieoczekiwanie pod znakiem recesji; inne utraciły co najmniej swoje monopolowe stanowisko. Równocześnie zaś zainteresowania przemysłu fermentacyjnego zostały skierowane na całkowicie nowe, jeszcze przed dwoma dziesiątkami lat nieznanne albo niedostępne tory. Pod bezpośrednim wpływem tych tendencji wyrosły szybko nowe, sporadycznie przełomowo ważne działy produkcji chemicznej i chemiczno-farmaceutycznej, a pośrednio wyłoniły się nowe możliwości wyokrzystania różnych produktów ubocznych lub nawet odpadkowych w sposób technologicznie racjonalny, a ekonomicznie celowy. I w tym przypadku rolę promotora postępu odegrał ten sam czynnik, któremu na wielu innych polach chemia przemysłowa zawdzięcza tak wiele, a mianowicie fakt ścisłego powiązania badań naukowych z codzienną praktyką przemysłową.

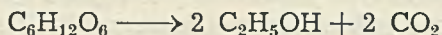
Oczywiście, iż dawne wyobrażenia i teorie co do mechaniki zjawisk towarzyszących procesom fermentacyjnym nie mogły ostać się wobec nowoczesnych badań¹⁰⁶. Rozwój nauki o reakcjach katalitycznych rzucił nowe światło również i na funkcjonowanie reakcji fermentacyjnych. Obecnie różnorodne typy fermentów uznaje się istotnie za rodzaj biokatalizatorów o specyficznym działaniu. Podobnie jak w reakcjach katalitycznych trzeba posługiwać się różnymi, ściśle dobranymi, indywidualnie i selektywnie działającymi kontaktami, tak samo i w procesach fermentacyjnych nie tylko samodzielne grupy reakcji przemiany np. węglowodanów, albo ciał proteinowych, albo tłuszczów wymagają odmiennych fermentów, ale nawet przemiana każdego z izomerycznych dwu- czy polisacharydów musi być traktowana odmiennie. Stosując te same w zasadzie warunki techniczne przy przerobieniu tego samego materiału wyjściowego, jedynie ze zmianą fermentów czy drobnoustrojów, dochodzi się do podobnie różnych rezultatów końcowych jak w wypadku reakcji operujących zmiennymi

katalizatorami nieorganicznymi. I wreszcie, posiadając w roztworach strukturę i charakter koloidów, fermenty mogą działać powierzchniowo podobnie jak większość normalnych kontaktów. Również i enzymy, substancje z grupy proteinowej o nierozpoznanej dotychczas dokładnie budowie chemicznej, należą do wysoko aktywnych katalizatorów biologicznego pochodzenia.

Nie wnikając głębiej w zagadnienia natury teoretycznej należy tylko podkreślić, że na podstawie techniki fermentacyjnej wyrosły od dawna tak potężne przemysły, jak spirytusowy, z licznymi działami pokrewnymi, jak przemysł octowy, drożdżowy albo powołane do życia w początkowych latach naszego stulecia przemysły acetonowy, butanolowy i in. Jak zaznaczono już poprzednio, w krajach rozporządzających dużymi ilościami olefin, a przede wszystkim etylenu, synteza alkoholu etylowego wypiera zdecydowanie w czasach ostatnich produkcję opartą na procesach fermentacyjnych. Zjawisko to ma nawet charakter ogólniejszy: tak np. metoda fermentacji butanolowej i acetonowej — uważana w okresie pierwszej wojny światowej za poważną zdobycz techniczno-naukową i jako duże osiągnięcie przemysłowe — obecnie traci na znaczeniu przynajmniej w krajach rozporządzających produktami naftowymi, których pochodne stały się podstawą syntezy zarówno acetonu, jak i alkoholu butylowego. Równocześnie jednak przemysł fermentacyjno-alkoholowy przesunął się na nowe pole działalności: stopniowo poczyną rozwijać się na skalę wielkoprzemysłową produkcja spirytusu fermentacyjnego albo poprzez scukrzenie drewna lub celulozy, albo nawet na podstawie przerobu odpadków pochodzących z fabryk celulozy.

Właśnie w początkowych dziesięcioleciach XX w. przemysł oparty na przerobie drewna metodą pirolitycznego rozkładu (wytlewania) stanął w obliczu, jeżeli nie katastrofy, to przynajmniej najostrzejszej recesji. Surowiec drzewny, szczególnie w krajach przemysłowych, stawał się coraz droższy i coraz mniej dostępny. Koks i półkoksy zastępowały węgiel drzewny, a tani, syntetyczny metanol i kwas octowy wypierały spirytus drzewny i octan wapniowy. Nie przekreśliło to jednak świadomości, że wartość technologiczno-surowcowa drewna nie jest w należyty sposób wykorzystana. Pewne koncepcje przetwórcze narzucały się siłą faktów znajdujących swój wyraz w składzie chemicznym substancji drzewnej¹⁰⁷, zestawionym przykładowo w tabl. III-10.

Sama celuloza stanowiąca najpoważniejszą pozycję w składzie suchej substancji drewna może być uważana za polikondensat D-glikozy, tj. cukru gronowego, $C_6H_{12}O_6$, a więc monosacharydu ulegającego w obecności enzymów fermentacji alkoholowej w myśl schematu



Tak samo heksozany lub ich pochodne heksozy mogą być łatwo fermentowane. Ta możność hydrolitycznej depolimeryzacji celulozy i przetworzenia jej na fermentujące monosacharydy była znana i przebadana labo-

Średni skład suchej substancji drewna (% wag.)

Składnik	Drewno drzewa	
	iglastego (sosna)	liściastego (buk)
Celuloza	41,0	42,5
Hemicelulozy:		
a) łatwo ulegające przemianie chemicznej:		
heksozany	19,0	5,6
pentozany	5,8	23,7
b) trudno ulegające przemianie chemicznej:	1,4	3,9
Lignina	28,0	20,8
Inne składniki (żywice, woski, popiół)	4,8	3,5
Razem	100,0	100,0

ratoryjnie już na początku XIX w. Działając albo stężonym kwasem mineralnym na zimno, albo rozcieńczonymi kwasami na gorąco i pod zwiększonym ciśnieniem uzyskuje się glikozę i ewentualnie pokrewne cukry (fruktozę, mannozę i in.), a więc dochodzi się do scukrzenia drewna.

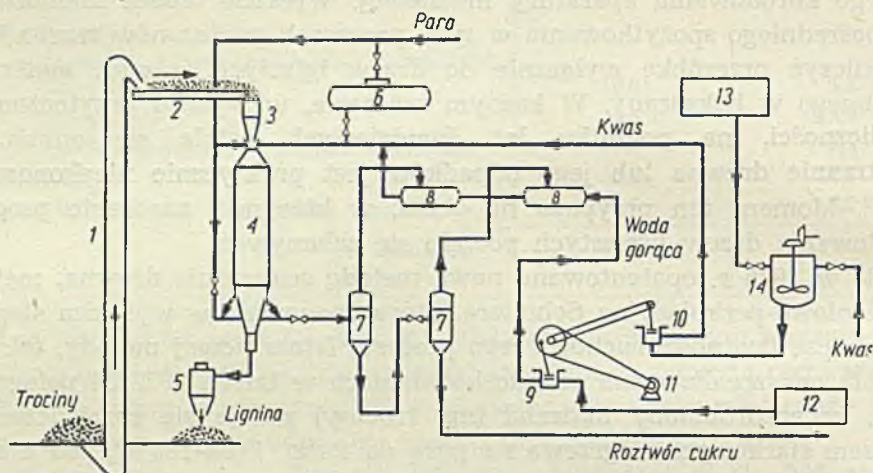
Od tego czasu opracowano i zgłoszono do patentów ok. 200 różnych metod technicznych mających na celu najkorzystniejsze rozwiązanie problemu przetwarzania drewna na cukry ulegające fermentacji. Olbrzymie zainteresowanie się tym tematem miało oczywiście swoje głębsze uzasadnienie ekonomiczne. Tak np. w okresie międzywojennym obliczano w Niemczech, że 1 kg węglowodanów w odpadkach drzewnych był 6—8-krotnie tańszy niż w takich surowych produktach rolniczych, jak ziemniaki, które mogą być przetworzone na cukier skrobiowy lub alkohol, albo buraki i trzcina cukrowa, które są materiałem wyjściowym do produkcji fermentujących dwusacharydów. Ponadto przerób odpadków drzewnych, jako niezależny od sezonowości produkcji surowca, wymaga — w przeciwstawieniu do gorzelnii rolniczych — znacznie mniejszego nakładu inwestycyjnego w stosunku do określonej skali rocznego przerobu i wytwórczości. Niemniej jednak rezultaty praktyczne były w ciągu długiego czasu w tym zakresie więcej niż skromne.

W okresie pierwszej wojny zaledwie kilka fabryk w Europie i w Ameryce zajmowało się tą przeróbką, stosując jako czynnik hydrolizujący i depolimeryzujący celulozę (polisacharyd) do glikozy (monosacharydu) kwas solny, kwas siarkowy lub siarkawy pojedynczo albo w mieszaninach; proces prowadzono w autoklawach obrotowych, w temp. ok. 170°C. Po wojnie przystąpiono jednak do częściowego likwidowania i tego skromnego stanu, zamykając np. w 1919 r. fabrykę scukrzenia celulozy w Szczecinie. Przyczyną było to, że wydajność czystego spirytusu była bardzo mała, 20—25% w stosunku do teoretycznych możliwości. W fabryce szcze-

cińskiej np. na 100 kg przerobionej suchej substancji drzewnej uzyskiwano w najlepszym wypadku ok. 6 litrów czystego spirytusu. Ponadto w procesie wyłoniły się duże trudności zarówno co do opanowania nagłych zmian temperatury w wyniku egzotermicznych reakcji, powodujących wtórny rozkład już utworzonej glikozy, jak też i co do regeneracji zużywanego kwasu. Również niemałe kłopoty wynikały w związku ze zjawiskiem silnego korodowania aparatury metalowej. Wreszcie wobec niemożności bezpośredniego spożytkowania w tych procesach pentozanów trzeba było ograniczyć przeróbkę wyłącznie do drzew iglastych, a więc materiału zasobnego w heksozany. W każdym zaś razie, w wyniku przytoczonych okoliczności, na początku lat dwudziestych ustala się opinia, iż scukrzanie drewna lub jego odpadków jest praktycznie nieekonomiczne¹⁰⁸. Moment ten przypada na okres, w którym i znaczenie procesu wylewania drzew liściastych poczęło się załamywać.

Ale w 1926 r. opatentowano nową metodę scukrzania drewna, metodę ciśnieniowo-perkolacyjną Schollera, która opanowała w wysokim stopniu zasadnicze trudności ruchowe tego procesu. Istota nowej metody, tak jak została ona zrealizowana po udoskonaleniach w latach 1933/34 polega na tym, że rozdrobniony materiał (np. trociny) zadaje się rozcieńczonym kwasem siarkowym i ogrzewa się parą do temp. 140—185°C, pod ciśnieniem od kilku do kilkunastu atmosfer, w specjalnym reaktorze, tzw. perkolatorze, wykładanym wewnątrz ołowiem lub innymi materiałami kwaso-odpornymi. W ustalonych odstępach czasu wstrzykuje się szybko do perkolatora porcje kwasu, którego temperatura jest niższa o ok. 30°C od temperatury panującej wewnątrz reaktora. Powoduje to nagły spadek ciśnienia, a w rezultacie roztwór cukru wypływa szybko ze spęczniałego i porowatego materiału drzewnego; roztwór ten odprowadza się niezwłocznie poza gorącą przestrzeń reakcyjną, zanim jeszcze może nastąpić znaczniejszy rozkład cukru. Takie wypłukiwanie połączone z szybkimi wahaniami temperatury i ciśnienia nazywa się procesem perkolacyjnym. Po usunięciu odpowiedniej porcji roztworu cukru (glikozy) perkolator podgrzewa się ponownie do temperatury reakcji, aby następnie powtarzać wielokrotnie identyczny cykl operacyjny. Praktyka ruchowa potwierdziła w całej rozciągłości przewidywania teoretyczne: rozkład wtórny zanikał, a wydajność cukru zwiększyła się z 20—25% osiągalnych dawnymi metodami na ok. 80% wydajności teoretycznej w metodzie perkolacyjnej. W praktyce przemysłowej uwzględnia się też fakt, że w fazie początkowej, przy wielkiej szybkości hydrolizy hemicelulozy tworzy się dużo cukru; nie ma więc potrzeby przyspieszania natężenia reakcji. Przeciwnie, w tej fazie pożądane jest raczej zwolnienie tempa procesu, co osiąga się przez obniżenie temperatury do ok. 140°C. W momencie gdy hemiceluloza została już skonwertowana stwierdza się w odciekającym roztworze nagłe i silne obniżenie zawartości heksoz. Toteż w tym punkcie procesu poczyna podwyższać się temperaturę ruchową, a czasem i stę-

żenie kwasu tak, by wywołać silniejszą przemianę hydrolytyczną samej celulozy oraz trudno reagujących części hemicelulozy. Tak realizuje się zasada „hydrolizy frakcyjnej” z zaznaczeniem, że cukier gronowy z tej końcowej fazy przetwórczej, w przeciwieństwie do pochodnych rozkładu hemicelulozy, może być bez większego trudu wydzielony w postaci stałej i krystalicznej. Technikę procesu scukrzania celulozy metodą Schollera zilustrowano na rys. III-57.



Rys. III-57. Schemat instalacji do scukrzania celulozy metodą perkolacyjną (1943 r.)

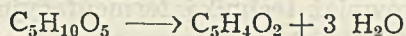
Za pomocą elewatora 1 i taśmy podającej 2 przez lej 3 wprowadza się trociny drzewne do baterii perkolatorów 4. Są to cylindryczne naczynia ciśnieniowe o średnicy 2,4 m i wysokości 10 m, wyłożone wewnątrz podwójną warstwą ceramicznych płyt kwasoodpornych. Dolna, stożkowa część perkolatora zamknięta jest siemem. Po luźnym początkowo napełnieniu perkolatora trocinami zamyka się naczynie i wprowadza ostry strumień pary średnioprężnej. Zabieg ten przeprowadza się w ten sposób, by ponad materiałem wytworzyć ciśnienie ok. 3 at w celu sprasowania wsadu. Po dopełnieniu perkolatora nową porcją trocin powtarza się operację prasowania wsadu kilkakrotnie, tak by ciężar ładunku osiągał średnio ok. 10 t. Wówczas pod dolne sito wprowadza się parę aż do usunięcia powietrza z perkolatora. Po odpowietrzeniu wsad podgrzewa się do temp. ok. 140°C za pomocą pary wodnej (podnosząc stopniowo temperaturę aż do 185°C). Pompy 9 i 10 napędzane silnikiem elektrycznym 11 podają wodę gorącą i kwas ze zbiorników 12 i 14. Podawany kwas rozcieńcza się przed tym zimną wodą dopływającą ze zbiornika 13 i homogenizuje się w mieszalniku-zbiorniku 14. Mieszaninę kwasu i gorącej wody (120°C) gromadzi się w naczyniu dla cieczy perkolacyjnej 6, skąd okresowo i porcjami wtłacza się ją do perkolatora. Pierwsza dawka jest stosunkowo duża (ok. 16 m³), gdyż zakłada się, iż część cieczy będzie wchłonięta przez gąbczasty materiał; następnie dawki zmniejsza się, tak że pod koniec procesu wprowadza się jednorazowo nie więcej niż 4,5 m³ cieczy. Roztwór

cukru o temp. 125—170°C odpyływa z dolnej części perkolatora do dwustopniowego urządzenia rozprężającego 7,7: w pierwszym ciśnienie spada z 8 do 2 at, w drugim prawie do ciśnienia atmosferycznego. W kondensatorach 8,8 skroplone pary spełniają funkcję podgrzewania gorącej wody obiegowej.

Po ukończonym cyklu pracy pozostałość ligninową, stanowiącą już tylko jedną czwartą część początkowej objętości, przemywa się kilkakrotnie i przez odbieralnik 5 usuwa się jako produkt uboczny. Dawki cieczy perkolacyjnej wprowadza się do reaktora mniej więcej co 45 min, a roztwór cukru usuwa się z perkolatora za pomocą ciśnienia pary wprowadzanej od góry. Po każdym odcieku roztworu cukru wprowadza się od dołu perkolatora parę, aby doprowadzić ponownie cały wsad do temperatury nieco wyższej niż przed tym odciekiem; tak właśnie podwyższa się temperaturę od 140 do 185°C. W ciągu jednej szarży trwającej do 14 godz wprowadza się do 20 dawek cieczy perkolacyjnej.

Opisana zasada mycia i szybkiego usuwania utworzonej glikozy znalazła następnie zastosowanie w kilku innych odmianach metod scurkzania drewna lub celulozy (np. Madisona, Wuorinena, Fouque'a). Różnice techniczne i ruchowe sprowadzają się w tych przypadkach do pewnych drugorzędnych szczegółów racjonalizatorskich, jak np. zastosowanie roztworu obiegowego, wypełnienie reaktora gazem obojętnym (CO₂) lub zastąpienie kwasów gazowym SO₂ itp. Wszystkie te metody prowadzą do uzyskania obok cukru drzewnego (który stał się ważnym materiałem wyjściowym dla chemiczno-fermentacyjnego przemysłu przetwórczego), różnych — mniej lub więcej cennych — produktów ubocznych. Ilościowo największym odpadkiem jest zanieczyszczona lignina, mająca w tej postaci tylko ograniczone zastosowanie, głównie w związku z jej wysokimi właściwościami adsorpcji soli zasadowych.

Technologicznie znacznie ważniejszym produktem ubocznym jest furfuroł, C₅H₄O₂, który bezpośrednio związany jest z grupą pentozową w hemicelulozie. Rozkład takich pentoz można wyrazić schematycznie następująco:



Jak wynika z cyfr przytoczonych w tabl. III-10, zawartość pentozanów w masie drzewnej drzew liściastych jest znacznie większa niż w masie drzew iglastych; toteż więcej furfurołu uzyskuje się z przerobu drzew liściastych. Furfuroł służy obecnie jako jeden z najlepszych, wysokoselektywnych rozpuszczalników, a ponadto jest surowcem w różnych syntezach organicznych, w tym i w syntezie sześciometylenodwuaminy (włókna poliamidowe) oraz służy do produkcji takich materiałów, jak alkohol furfurylowy, czterohydrofuran i in., stosowanych przy wyrobie tworzyw sztucznych. Wreszcie, przy przerobie głównie drzew liściastych, we wstępnej frakcji perkolacyjnej zawarte są garbniki i nieco kwasu octowego.

Obok wymienionej metody perkolacyjnej i metod pokrewnych, w któ-

rych używa się rozcieńczonego kwasu siarkowego, stosowana jest w praktyce i inna metoda scukrzania celulozy za pomocą rozcieńczonego i stężonego kwasu solnego, a zmierzająca w zasadzie do równoczesnego wytwarzania alkoholu fermentacyjnego oraz krystalicznego cukru gronowego. Jest to metoda Bergiusa-Hägglunda (Rheinau)¹⁰⁹. Silnie rozdrobnione drewno poddaje się w reaktorach wstępnej hydrolizie gorącym i rozcieńczonym (1-proc.) kwasem solnym pod zwiększonym ciśnieniem. W tych warunkach następuje scukrzenie przede wszystkim hemicelulozy, a uzyskany roztwór heksoz przerabia się z reguły metodą fermentacyjną na alkohol. Po przemyciu masy drzewnej i wysuszeniu jej w bębnach obrotowych do zawartości ok. 5% H₂O wypełnia się nią baterię, składającą się zwykle z 7 pracujących szeregowo dyfuzorów, z których każdy ma pojemność 20—50 m³. Do ostatniego dyfuzora w tym zmiennym szeregu przetwórczym wprowadza się porcje świeżego surowca drzewnego; do pierwszego natomiast dopływa stężony (41-proc.) kwas solny, ochłodzony do temp. ok. 0°C. Kwas reagując z celulozą podgrzewa się w ruchu przeciwnym do temperatury kilkunastu stopni. Cały cykl przetwórczy jednej szarży trwa ok. 40 godz. Roztwór odpływający z ostatniego dyfuzora zawiera ok. 27 g cukru w 100 ml cieczy. Uwalnia się go w wielostopniowych odparowaczach próżniowych od znacznej części kwasu solnego; w specjalnej aparaturze i specjalną metodą (stęż. roztworem CaCl₂) regeneruje się kwas do wymaganego stężenia, po czym zawraca się go do ruchu. Natomiast syrop zawierający jeszcze sporo polimerów z grupy cukrów oraz resztę kwasu (ok. 3,5 kg HCl na 100 kg cukru) poddaje się w tzw. inwertorach końcowej hydrolizie. Przy łagodnym ogrzaniu ciśnieniowym wyższe cukry ulegają w ciągu kilkunastu minut rozkładowi na monosacharydy (głównie na cukier gronowy), a resztę kwasu eliminuje się za pomocą wymienniaczy jonów. Po całkowitym zobojętnieniu, odbarwieniu węglem aktywnym i przesączeniu roztwór albo odparowuje się w celu umożliwienia wykrywania cukru gronowego, albo też poddaje się go w stanie rozcieńczenia fermentacji alkoholowej.

W każdym razie obie grupy metod otwierają cały szereg możliwości dalszej przeróbki — również techniką fermentacyjną — względnie bezpośredniego wykorzystania cukru drzewnego. Tak więc w czasach ostatnich wytwarza się w coraz znaczniejszych ilościach krystaliczny cukier gronowy poprzez frakcyjną hydrolizę i wstępne usunięcie pochodnych rozkładu hemicelulozy. Ta dwustopniowa droga prowadzi do uzyskania roztworu cukru drzewnego o wysokim stopniu czystości. Stosując następnie odparowacze próżniowe, krystalizatory z mieszadłami i bardzo powolne obniżanie temperatury do poziomu otoczenia oraz przekształcanie kilkakrotnie surowy produkt otrzymuje się cukier gronowy bardzo czysty i wysokowartościowy.

Duże ilości cukru drzewnego w roztworze przetwarza się obecnie nową, ciągłą metodą fermentacyjną na alkohol etylowy i czysty dwutlenek węgla. Alkohol, po rektyfikacji i odwodnieniu, doprowadza się praktycznie do

stanu absolutnej czystości (99,9⁰%). Również na podstawie cukru drzewnego wytwarza się od 1938 r. na skalę przemysłową specjalne drożdże (grzybki), stosowane w hodowli jako środek wybitnie odżywczy o dużej zawartości strawnego białka. W tym celu surowy roztwór cukru zadaje się mączką fosforytową, zmielonym węglanem i wodorotlenkiem wapniowym, wydzielając dokładnie wytrącony osad; następnie utrzymując pH w granicach 5—6 wprowadza się sole amonowe, fosforowe, potasowe i magnezowe jako aktywatory rozwoju kultur drożdżowych. W odpowiednich aparatach, tzw. automatach drożdżowych, pracujących systemem ciągłym wytwarza się alkohol i drożdże. Również i ługi pentozowe, po przeróbce heksoz na alkohol, zużywa się do produkcji tych grzybków.

W ten sposób usunięto ostatecznie jedną z trudności technicznych i gospodarczych do wykorzystania drzew liściastych w omawianych procesach przetwórczych. Może jeszcze dokładniej uwypukli się znaczenie tych procesów, gdy zestawimy obok siebie wyniki liczbowe przerobu np. ziemniaków i drewna. Tak więc z przerobu 100 kg ziemniaków uzyskano: 10—12 l alkoholu i 1 kg białka w drożdżach, a ze 100 kg suchej substancji drzewnej otrzymano 20—22 l alkoholu i 2,1 kg białka (strawnego) w drożdżach¹¹⁰. Białko tych drożdży zawiera szereg cennych odżywczo składników, jak: ergosterynę, witaminy B₁ i B₂, lecytynę, cholesterynę, aminokwasy i in.

Przy omawianiu tej grupy zagadnień nie można wreszcie pominąć faktu, że już w pierwszym dziesięcioleciu XX w. zapoczątkowano w niektórych państwach (np. w Szwecji) przeróbkę chemiczną ługów stanowiących wysoce uciążliwy odpadek przy fabrykacji celulozy drzewnej metodą siarczynową. Ługi te zawierają substancje organiczne w ilości do 35 g/l, z czego około dwie trzecie przypadają na cukry o 6 atomach węgla w cząsteczce (monosacharydy), a więc cukry ulegające łatwo fermentacji alkoholowej. Silnie kwaśne ługi muszą być przed tym dokładnie zubożone, drożdże zaś — aklimatyzowane i uodpornione na działanie śladów SO₂ i furfurołu. Podobne ługi pochodzące z przerobu drewna z drzewa liściastego (bukowego) przetwarzają się w procesie aerobowym i egzotermicznym na białko pokarmowe.

Takie — jak wyżej opisane — rozwiązanie całego, funkcyjnie powiązanego kompleksu zagadnień technologicznych nie stanowi sporadycznego tylko i wyjątkowego osiągnięcia nowoczesnej chemii przemysłowej, posługującej się metodą fermentacyjną. Tak np. w czasie pierwszej wojny — jak o tym wspomniano już na innym miejscu — wyłoniły się bardzo poważne trudności w zakresie pokrycia zapotrzebowania na aceton używany przy produkcji materiałów wybuchowych. W ciągu krótkiego okresu czasu rozwinięto wówczas na szerszą skalę fermentację skrobi zbóż, nastawioną w ten sposób, że w rezultacie powstawała mieszanina zawierająca ok. 60% butanolu, 30% acetonu i 10% etanolu, łącznie z drobnymi zanieczyszczeniami. Po wojnie zainteresowanie tą metodą produkcji ace-

tonu, po rozwinięciu innych, doskonalszych metod, spadło do minimum; niemniej jednak proces ten został wówczas rozbudowany na dużą skalę, ale już nie pod kątem zapotrzebowania na aceton, lecz na skutek nagle i lawinowo wzrastającego zapotrzebowania na alkohol butylowy. Fermentację butylową oparto głównie na przerobie melasy, a sam proces przeprowadzano w aparaturze podobnej do stosowanej w gorzelniach; natomiast przebieg fermentacji jest w danym przypadku całkowicie specyficzny.

Gdy czynnikiem zapoczątkowującym fermentację etanolową są drożdże, to fermentację butanolową przeprowadzają bakterie anaerobowe. Wynik procesu uzależniony jest w tym przypadku tak dalece od działania czystej kultury określonych drobnoustrojów, że zacier musi być sterylizowany i utrzymany w stanie jałowym aż do momentu zapoczątkowania planowanej fermentacji. W przeciwnym przypadku bieg procesu przesunie się w kierunku powstania ustrojów kwasotwórczych. Przyjmując, że wymienione założenia zostały ściśle wykonane, wydajność alkoholu w stosunku do cukru wyniesie ok. 30%, przy czym ubocznie wydzielą się gazy składający się z wodoru i dwutlenku węgla. Proces fermentacji jednej partii trwa normalnie ok. 45 godz.

Również i ługi uzyskiwane przy odwirowaniu kryształów cukru drzewnego z frakcji heksozowej są bogate w cukier gronowy i mogą być przetwarzane na butanol i aceton. Alternatywy przetwórcze są następujące: z 1 kg heksozy można uzyskać albo 0,6 l alkoholu etylowego, albo 0,5 kg drożdży w przeliczeniu na suchą substancję, albo wreszcie 0,21 kg butanolu, 0,09 kg acetonu i 0,03 kg alkoholu izopropylowego łącznie z innymi alkoholami. Przez dłuższy okres czasu fermentacja butanolowa była głównym źródłem otrzymywania tego alkoholu. Następnie jednak i w tym przypadku synteza butanolu ograniczyła znaczenie metody fermentacyjnej.

W zasadzie niedużo lepsze i trwalsze powodzenie miała uruchomiona w czasach normalnych produkcja gliceryny fermentacyjnej. Przy normalnym przerobie cukrów względnie polisacharydów, nastawionym na produkcję alkoholu uzyskuje się znikomą ilość gliceryny, która przy rektyfikacji spirytusu pozostaje w olejach fuzlowych. Skoro jednak w czasie pierwszej wojny przejawiał się w państwach centralnych z jednej strony katastrofalny brak tłuszczów, z drugiej zaś silnie wzmożone zapotrzebowanie na glicerynę do produkcji materiałów wybuchowych, wówczas usiłowano ustalić takie warunki fermentacji cukrów, które zezwoliłyby uczynić z reakcji ubocznej reakcją główną. Zmieniając odczyn środowiska roztworów cukru bądź to na alkaliczny, bądź też na kwaśny, wprowadzając do roztworu różne dodatki (np. siarczyn sodowy) uzyskiwano w przefermentowanej cieczy do 30% gliceryny w stosunku do ciężaru cukru z tym, że alkohol był produktem ubocznym. Jakość surowej gliceryny fermentacyjnej nie była najlepsza, a trudności z rafinowaniem duże. Niemniej jednak w Niemczech w latach pierwszej wojny wytwarzano na

drodze fermentacyjnej ponad 1000 t gliceryny miesięcznie. W normalnych warunkach metoda ta okazała się zbyt kosztowna i na ogół została zaniechana.

Pewne ożywienie inwestycyjne przejawiało się natomiast w czasach ostatnich w zakresie produkcji mieszaniny, zwanej glicerogenem, a zawierającej ok. 40% gliceryny, 10—20% glikoli i innych związków; wytwarza się ją metodą kombinowaną, z włączeniem również techniki fermentacyjnej. Pierwszy etap przetwórczy polega na zinwertowaniu za pomocą kwasu szczawiowego cukrów zawartych bądź to w melasie, bądź też w zhydrolizowanej kwasem skrobi; zinwertowany cukier (D-fruktoza) ulega następnie procesowi fermentacyjnemu. W dalszym etapie przetwórczym, w reakcjach katalitycznych i częściowo wysokociśnieniowych, polegających na operacjach uwodornienia, odwodornienia i rozkładu otrzymuje się wspomniany glicerogen. Instalacyjnie i technicznie proces ten musi być uważany za dość skomplikowany i kosztowny.

Wyraźne tendencje rozwojowe wykazują natomiast procesy fermentacyjne, w wyniku których przetwarza się przemysłowo np. cukier skrobiowy (roztwory glikozy) względnie cukier drzewny w celu uzyskania produktów utlenienia, tj. kwasów organicznych: mlekowego, cytrynowego, glikonowego, masłowego, fumarowego i in. Tak np. utrzymując pH środowiska fermentacyjnego w granicach 5,8—6,0 (np. za pomocą dodatków węgla wapniowego), oraz temperaturę fermentacji nieco poniżej 50°C konwertuje się po upływie 4—6 dni ok. 15% glikozy na kwas mlekowy.

Zainteresowanie tym kompleksem przejawia się również w szybkim wzroście literatury i zgłoszeń patentowych, w tendencji zarówno ciągłego rozszerzania bazy surowców wyjściowych poddawanych procesom fermentacyjnym, jak też i stosowania nowych czynników operacyjnych, jak fermentacja anaerobowa, enzymy scukrzające itp. Aktualnie największe zainteresowanie przemysłowe w omawianej obecnie dziedzinie koncentruje się na produkcji kwasu cytrynowego z glikozy, przy użyciu bakterii *aspergillus niger*. Praktycznie surowcami wyjściowymi są tu melasy cukru buraczanego lub trzcinowego; najwyższe wydajności kwasu uzyskuje się wprowadzając do poddawanego fermentacji roztworu cukru dodatek soli Cu, Mn, Zn, Fe, P, Mg, K w ilościach śladowych albo dodatek rozcieńczonego (3-proc.) metanolu, które w danym procesie działają jako katalizatory sterujące przebiegiem reakcji. Kultura bakterii *aspergillus niger* może być również użyta do produkcji kwasu glikonowego, ale wówczas pH środowiska powinno wynosić 5,0—7,5, a tworzący się kwas glikonowy trzeba zobojętniać roztworem sody kaustycznej. Wreszcie należy wspomnieć, że w 1945 r. w procesach biologiczno-fermentacyjnych uzyskano z cukru drzewnego glikol butylenowy 2,3, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, który może być stosowany jako materiał wyjściowy do produkcji tak ważnego dziś w przemyśle chemicznym półproduktu jak butadien.

Wszystkie jednak wartości ilościowe czy jakościowe istniejących działów i gałęzi przemysłu fermentacyjnego zostały usunięte na plan drugi, gdy na początku lat czterdziestych produkty specyficznych procesów fermentacyjnych zostały zastosowane jako pierwsze antybiotyki, rewolucjonizujące system nowoczesnego leczenia (por. część piąta). Tą nazwą „antybiotyków” oznacza się produkty wytwarzane przez niektóre gatunki pleśniaków lub innych drobnoustrojów, a uzdolnione do zahamowania względnie nawet do unicestwienia innych kultur mikrobiologicznych, np. chorobotwórczych w organizmach zwierzęcych (bakteriostatyczne lub bakteriobójcze działanie antybiotyków).

Prawie wszystkie antybiotyki stosowane dziś tak powszechnie, z takim powodzeniem i z taką skutecznością w leczeniu — jak penicylina, streptomycyna i in. — są produktami skomplikowanych procesów fermentacyjnych. Już sama operacja przygotowania odpowiednich kultur posiewowych jest zagadnieniem trudnym i czasochłonnym. Ponadto na budowę i wydajność pożądanych rodzajów danego antybiotyku wielki wpływ wywierają liczne parametry procesu wytwórczego, jak skład pożywki, dodatków tzw. prekursorów, tj. odczynników mających kształtować strukturę chemiczną antybiotyku, itp. Również same procesy fermentacyjne oraz operacje zmierzające do wyodrębnienia, oczyszczenia i zabezpieczenia aktywności antybiotyku są zadaniami niełatwymi. Wszystkie trudności zostały stopniowo pokonane, a produkcja przemysłowa niektórych antybiotyków rozwinęła się na dużą skalę.

Przebadanie zjawisk towarzyszących fermentacji butanolowej otwarło drogę do produkcji niektórych witamin (riboflawiny) metodą mikrobiologiczną; w ten sposób preparatyka chemiczno-fermentacyjna związana została z drugim, nowym i ważnym działem środków leczniczych. Te zdobyte spoje są pośrednio lub bezpośrednio z całymi cyklami dalszych osiągnięć. Tak zaktualizowało się np. ważne zagadnienie przemysłowej biosyntezy wielu enzymów, która — choć w większości wypadków okryta jeszcze tajemnicą fabryczną — rozszerza perspektywy rozwojowe przyszłego przemysłu fermentacyjnego.

Jeżeli cechą charakterystyczną rozwoju całego nowoczesnego przemysłu chemicznego, wytwarzającego podstawowe materiały pomocnicze i wyjściowe, jest wielka dynamika doskonalenia metod wytwórczych oraz tendencja rozszerzania swoich baz surowcowych, swoich środków operacyjnych, a w konsekwencji i swoich celów wytwórczych, to te same siły postępu i racjonalizacji ożywiają dziś zmodernizowany przemysł fermentacyjny.

LITERATURA DO CZĘŚCI III

1. Chem. Ing. Technik, 28 (1956), ref. C. Wustera.
2. Rep. on the Progress of Applied Chemistry, Vol. 38 (1953).
3. Chimie et Industrie, 1927, 3, ref. Raymond Berra.

4. Coke and Gas, 15 (1953), s. 41 i 126.
5. Ind. Eng. Chem., 1952, 1157, ref. A. S. Gordona; Brennstoff-Chemie, 35 (1953), s. 55.
6. Brückner H.: Handbuch d. Gasindustrie, t. VI, Techn. Gase, s. 101/102, 123.
7. Por. Feurungs-Technik, 27 (1939), ref. P. Dolcha: Die chem. Grundlagen der Synthesegas-Erzeugung.
8. Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II.
9. Rogers' Industrial Chemistry, 1947, t. I, s. 758.
10. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 678.
11. Wielopolski A.: Technologia chemiczna organiczna, cz. I, Olefiny.
12. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 625.
13. Guttmann H.: Die Rohstoffe unserer Erde, Berlin, 1952, s. 102.
14. Szczegóły dotyczące liczby oktanowej i cetanowej podają np.: Tomasik Z.: Paliwa sztuczne..., PWN Wrocław 1953, Cz. II, s. 36/57, 60/66; Neyman-Pilato-wa E.: Płynne paliwa silnikowe; Kisielow W.: Sowriemiennyje metody pierierabotki niefti.
15. Rogers Ind. Chem. t. I, 532.
16. Świętosławski W.: Fizykochemia smoły węglowej. PWN. Warszawa 1956, s. 14.
17. Por. Brennst. Chem. 35 (1953), s. 21 i 36 (1954), 13; Materiał cyfrowy w Statistical Year-book (U. N.), 1950/51 i 1952/53.
18. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 262.
19. Tomasik Z.: l. c. (podana dokładna systematyka).
20. Tomasik Z.: l. c., cz. I, s. 28—31.
21. Brennst. Chem. 35 (1953), s. 88; Tomasik Z.: l. c., cz. I, s. 51.
22. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 302.
23. Tomasik Z.: l. c., cz. I, s. 84.
24. Rogers Ind. Chem. I, s. 554.
25. Chem. and Metal Eng. 47 (1940), s. 225, ref. M. E. Clarke'a.
26. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 402.
27. Chem. and Metal. Eng. 47 (1940), s. 172 (definicje).
28. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 332.
29. Rev. Univers. des Mines, Liège, 1955, zesz. VII.
30. Roga B.: Węgiel kamienny. PWT. Katowice 1954, s. 322 i nast.
31. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 46.
32. Kowalski J.: Wytwarzanie gazu do syntezy. PWT. Warszawa 1954, s. 163—172; Technologia związków azotowych, praca zbiorowa. PWT. Warszawa 1955, tom I, s. 128 i nast.
33. Gas. u. Wasserfach, Sonder-ausgabe, X. 1953, ref. F. Schustera.
34. Przemysł Chemiczny, 30 (1951), s. 607, ref. M. Wnęka.
35. Hoffert-Claxton: Motor Benzole, London 1938, s. 70 i nast.
36. Wielopolski A.: l. c., Cz. I, s. 26 i nast.; Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. I, s. 64.
37. Lowry H. H.: Chemistry of Coal Utilization, N. York 1945, t. II, s. 1294.
38. Zagadnienia chemiczne przeróbki węgla. PWN. Warszawa 1955, s. 155 i nast.
39. Gas u. Wasserfach, 1954, s. 74—79.
40. Brückner H.: Hdb. d. Gasindustrie, t. II, cz. I, s. 122.
41. Por. Kowalski J.: Wytwarzanie gazu do syntezy. PWT. Warszawa 1954, s. 50.
42. Szczegółowo omawiają te zagadnienia m. in.: Brückner: l. c., t. II; Winter: Taschenbuch r. Gaswerke, Halle 1950; Lowry: l. c. t. II; Kowalski J.: Wytwarzanie gazu do syntezy; Technologia związków azotowych t. I, cz. I.
43. Kowalski J.: l. c., s. 48.

44. Brennstoff-Chemie, 33 (1951), 67, ref. Sabela: 10 Jahre Sauerstoff-Vergasung in Leuna.
45. Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II, s. 170; Winter H.: Taschenbuch für Gaswerke, Kokereien und Schwelereien.
46. Brennst. Chem. 35, (1953), s. 361, ref. Totzek F.: Entwicklung der Kohlenstaub-Vergasung.
47. Lowry H. H.: l. c., t. II, s. 1631.
48. Feuerungstechnik, 27 (1939), s. 103.
49. Brückner H.: l. c., t. II. Generatoren, Cz. II, s. 54.
50. Por. Kowalski J.: l. c., s. 182—190.
51. Z. für Elektrochemie, 1938, s. 524, Brennst. Chem. 1938, s. 157 i 257; 1939, s. 375 i 383.
52. Heating and Ventilating, 1952, s. 124 i nast.: Revue Univ. des Mines, 1953, s. 774; Brennst. Chemie 35, (1953), s. 118, Reports on the Progress of Appl Chem., Vol 38, s. 39.
53. Brennst. Chem. 33 (1951), s. 129, ref. M. Piera.
54. Lowry H. H.: l. c., t. II, s. 1775.
55. Brennst. Chem. 33 (1951), s. 129 i nast.
56. Chimja twiordowo topliwa, 1938, 58; Winnacker-Weingaertner: Organische Technologie, t. I, s. 401.
57. Winnacker K., Weingaertner E.; Organische Technologie, t. I, s. 376.
58. Zagadnienia chemicznej przeróbki węgla, ref. Szyszakowa, s. 236.
59. Świętosławski W.: Fizykochemia smoły węglowej, s. 57.
60. Heating and Ventilating, N. York, 1952, s. 120—124. Świętosławski W.: Nauka Polska, 3 (1955): Podstawowe problemy związane z rozwojem chemii.
61. Zawadzki J.: Technologia chemiczna nieorganiczna, Cz. I i II. Warszawa 1951/52.
62. Rep. on the Progress of Appl. Chem. Vol. 38, s. 57 i 282.
63. Waeser B.: Hdb. d. Schwefelsäure-Fabrik, t. II, s. 927, Braunschweig 1930; Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II, s. 42 i nast.; Przemysł Chem. 28 (1949), s. 299 i 35 (1956) s. 484, ref. Świnarskiego A.
64. Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II, s. 48.
65. Ż. Chim. Prom. 11 (1934), s. 53, ref. I. A. Adadurowa.
66. Technologia Związków azotowych, t. I, s. 507 i nast.; Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II, s. 165.
- 67a. Technologia związków azotowych, t. I, s. 521 i 566.
- 67b. Technologia związków azotowych, t. II, s. 18, ref. S. Pawlikowskiego.
68. Por. Z. für Elektrochemie, 47 (1941), s. 501, ref. M. Bodensteina.
69. Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II, s. 223.
70. Cz. II, rozdz. 5 niniejszej pracy; szczegółową systematykę podaje m. in. Wasilewski L., Elektrochemia techn. Cz. I i II, Gliwice 1952.
71. Rogers' Ind. Chemistry, t. I, s. 445.
72. Wasilewski L.: l. c. t. I, s. 113.
73. Ullmann F.: Encyklopädie d. techn. Chemie (I wyd.) t. III, s. 426—429.
74. Chemia i Technika, t. V, Współczesne problemy inżynierii chemicznej, PWT. Warszawa 1950, s. 661, ref. Z. Zielińskiego.
75. Wasilewski L.: l. c., t. II, s. 164; Winnacker K., Weingaertner E.: Anorganische Technologie, t. II, s. 247.
76. Technologia związków azotowych, t. II, s. 792, ref. W. Bobrownickiego i M. Kłodzieja; Wasilewski L.: l. c., t. II, s. 202 i nast. oraz 231—235.
77. Z. prikl. Chim. 7 (1934), s. 906—915, ref. S. J. Tarassowa.
78. Z. für angew. Chem. 51 (1938), s. 761.

79. Przemysł Chem. 28 (1949), s. 124, ref. J. Ruszowskiego.
80. Chemik, IX (1956).
81. *Ullmann F.*: 1. c.; Z. für Elektrochemie u. angew. physikalische Chemie, 17 (1911), s. 877.
82. *Andriejew D. N.*: Zastosowanie elektrycznych wyładowań do chemicznych procesów technologicznych, tłum. S. Bretschneider, PWT. Warszawa 1956.
83. *Grossmann H., Weicksel P.*: Die Stickstoff-Industrie der Welt, Berlin 1930, s. 22/23; Rep. on the Progress of Appl. Chem., s. 279.
84. Chimie et Industrie, 1927 s. 3.
85. *Wietopolski A.*: Technologia chemiczna organiczna, cz. II, s. 72.
86. Chimie et Industrie, 73, (1955), s. 531, ref. L. E. Andrés; Un progrès récent dans la fabr. des engrais phosphatés.
87. Z. für Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde, 41 (1948) s. 64; *H. v. Bronsart*: Neuzeitliches Düngen. Stuttgart 1941, s. 66; *Maksimow A.*: Mikroelementy i mikronawozy. Warszawa 1941.
88. Oesterr. Chem. Ztg. 1918, s. 68—71, ref. F. W.. Daferta.
89. Por. Kowalski J.: Wytwarzanie gazu do syntezy, s. 237.
90. *Rapoport I. B.*: Syntetyczne paliwa ciekłe, PWT. Warszawa 1953, s. 175.
91. Chimie et Industrie, 73 (1955), s. 69, ref. H. Kristensena.
92. *Kowalski J.*: Oczyszczanie gazu do syntezy, PWT. Warszawa, 1955, s. 91.
93. Chemiker Ztg. 1951, s. 110, ref. E. Reinmutha; *Kowalski J.*: Oczyszczanie gazu do syntezy, s. 124.
94. Rogers' Ind. Chemistry, t. II, s. 1169.
95. Z. fiz. chim. 14 (1940), s. 113, ref. Ł. M. Łaszakowa.
96. Chemia i Technika, t. VIII, s. 248, ref. A. Jarzyńskiego.
97. Brennst. Chemie, 13 (1932), s. 61—68.
98. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie, t. I, s. 821.
99. Bureau of Mines, 1954: Bibliography of Fischer-Tropsch Synthesis and related. Biuletyn 544.
100. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie, t. I, s. 846.
101. Zagadnienia chemicznej przeróbki węgla, s. 236 i nast.
102. Reports on the Progress of Appl. Chem. s. 91.
103. Przemysł Chem., 35 (1956), s. 530, Rozwój prod. tworzyw sztucznych w kilku krajach.
104. Chemik, IX (1956), s. 203, ref. Br. Dąbskiego: Petrochemia.
105. Rogers' Ind. Chemistry, t. II, s. 1576.
106. *Ullmann F.*: Enzyklopedia d. tech. Chemie, t. V., Fermente.
107. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie, t. I, s. 531.
108. *Hägglund*: Die Holzchemie, 1928, s. 183.
109. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie, t. I, s. 549/550.
110. *Winnacker K., Weingaertner E.*: Organische Technologie, I, s. 558.



**OD AROMATYCZNYCH SUROWCÓW I MATERIAŁÓW
WYJŚCIOWYCH DO PÓLPRODUKTÓW**

WSTĘP

Wynikiem twórczej pracy kilkunastu kluczowych działów przemysłu chemicznego jest pokaźna ilość różnorodnych produktów, które w dużej mierze mają samodzielną pozycję rynkową, np. jako paliwa stałe, ciekłe lub gazowe, jako smary, rozpuszczalniki, alkohole, kwasy i bezwodniki kwasowe z grupy organicznej, albo też jako nawozy sztuczne, gazy techniczne, a przede wszystkim wytwarzane obecnie w olbrzymich ilościach sole, zasady i kwasy nieorganiczne. Równocześnie jednak te same produkty mogą stanowić i rzeczywiście stanowią bądź nowe materiały wyjściowe, bądź nieodzowne materiały pomocnicze dla innych gałęzi chemii przemysłowej, opartych czasem o bardzo skomplikowane procesy produkcyjne.

Rozpatrując dokładniej takie ciągi przetwórcze, można zauważyć, że przejście od szerokiej podstawy produktów dostarczanych przez kluczowe działy przemysłu — nieorganicznego i organicznego — do ilościowo wielokrotnie większej i jakościowo bardziej zróżnicowanej nadbudowy produktów końcowych jest stosunkowo bardzo wąskie i sprowadza się do kilkunastu zaledwie standartowych procesów nazywanych w technologii — może nie zupełnie odpowiednio do istoty tych operacji — procesami jednostkowymi. W procesach tych z prostych i nielicznych materiałów wyjściowych — przede wszystkim szeregu aromatycznego, jak benzen, toluen, ksyleny, naftalen, fenole, antracen, karbazol, pirydyna itp. — poprzez najczęściej dość proste, a w każdym razie typowe reakcje przetwórcze, przy współdziałaniu wszelkich dostępnych materiałów pomocniczych (głównie nieorganicznych, lecz również i organicznych) — dochodzi się najpierw do znacznej liczby ok. 2000 półproduktów, a następnie — do teoretycznie nieograniczonej liczby indywidualnych produktów końcowych.

Z tych samych bowiem surowców technicznych w wyniku różnorodnych procesów jednostkowych otrzymuje się odmienne półprodukty, a z tych samych półproduktów — przy zmianie niektórych parametrów ruchowych albo dzięki użyciu innych odczynników — otrzymuje się produkty o krańcowo różnych właściwościach chemicznych i fizycznych.

Przykładowo można tu wskazać, że materiałem wyjściowym do produk-

cji tak znanych leków, jak sulfonoamidy, prontosil, atofan, efedryna, tiokol, papaweryna, adrenalina i in. jest benzen; fenol jest podstawą produkcji aspiryny, salolu, kardiazolu, fanodormu, evipanu czy chinozolu; na toluenie opiera się wytwórczość luminalu, prokainy oraz sacharyny; na pirydynie, jej homologach i substancjach pokrewnych (pikoliny, 2,6-lutydyna i in.) oparła się produkcja tak ważnych leków, jak kardiamid czy hydrazyd i in. Z każdego z tych czterech surowców można więc otrzymać leki o najróżnorodniejszej budowie strukturalnej i zupełnie odmiennych właściwościach leczniczych.

Jednocześnie wymienione półprodukty, łącznie z pokrewnymi materiałami wyjściowymi, są podstawą produkcji ok. 1000 barwników syntetycznych, produkowanych na skalę przemysłową, wielu syntetycznych pachnidel, niektórych materiałów wybuchowych, a ostatnio rozszerzyły swój zasięg na takie działy chemii przemysłowej, jak tworzywa sztuczne, włókna syntetyczne, środki przyspieszające procesy tworzenia się kauczuków sztucznych względnie środki opóźniające ich psucie się, garbniki syntetyczne, preparaty owadobójcze, emulgatory, detergenty i wiele, wiele innych. Ponieważ zaś koszt wytwarzania półproduktów jest najczęściej czynnikiem decydującym o koszcie własnym wyrobów gotowych, przeto zainteresowania naukowe i techniczne procesami jednostkowymi wzrosły bardzo znacznie od czasu intensywnego rozwoju syntezy barwników, tj. od drugiej połowy XIX w. Z upływem czasu powstały całe łańcuchy operacji technologicznych, które dla przejrzystości należy ująć w ramy systematyki klasyfikującej te procesy wg ich charakteru chemicznego.

Rozdział I

SYSTEMATYKA I NIEKTÓRE PRAWIDŁA RZĄDZĄCE PROCESAMI JEDNOSTKOWYMI

Operacje technologiczne, którymi posługuje się przemysł do wytwarzania półproduktów organicznych, dadzą się sprowadzić do następujących czterech podstawowych typów reakcji:

1. Wprowadzanie określonych podstawników do związków aromatycznych i to zarówno do samego rdzenia, jak i do łańcuchów bocznych. Z reguły są to reakcje pierwszorzędowe, wyznaczające kierunki wszelkich dalszych przemian wtórnych. Tu należą takie typowe procesy, jak chlorowcowanie, sulfonowanie czy nitrowanie materiałów wyjściowych.

2. Przebudowywanie lub wymienianie określonych podstawników w związkach aromatycznych. Procesy tego typu są bardzo zróżnicowane i mają na celu np. przebudowę nitrozwiązków przez redukcję na związki zawierające grupę aminową, wymianę chlorowca na inne podstawniki, wymianę grupy sulfonowej przez stapianie z alkaliami na grupę wodorotlenową, wymianę grupy aminowej na wodorotlenową względnie odwrot-

nie — wodorotlenowej na aminową itp. Tu należą również takie procesy, jak dwuazowanie połączone zwykle ze sprzęganiem, alkilowanie i arylowanie (najczęściej grup aminowych i hydroksylowych), acylowanie, a wreszcie redukcowanie grup nie zawierających azotu.

3. Wprowadzanie zmian w budowie strukturalnej szkieletu aromatycznego — ewentualnie łącznie z wprowadzonymi uprzednio podstawnikami albo łańcuchami bocznymi (reakcje przegrupowania) — za pomocą utleniania, destruktywnego uwodorniania, polimeryzacji, kondensacji i procesów pokrewnych.

4. Kumulowanie względnie kombinowanie szeregu operacji jednostkowych, jak sulfonowanie, nitrowanie, aminowanie, chlorowanie itd. w celu uzyskania złożonych półproduktów aromatycznych o szczególnym znaczeniu dla dalszych procesów syntezy. Przykładem takich operacji może być otrzymywanie kwasów amino-naftolo-sulfonowych (kwasy H, J, Gamma) oraz kwasów Clevego, Schäffera, Tobiasa i wielu innych, produkowanych w dużych ilościach i znajdujących najszersze zastosowanie np. w syntezie barwników.

Tak ustalony podział ma oczywiście znaczenie tylko orientacyjne i metodyczne; w rzeczywistości złożona struktura związków aromatycznych powoduje, że najczęściej zachodzą tu reakcje nie jednorodne ale wielokierunkowe, a w konsekwencji trzeba liczyć się z istnieniem — obok reakcji głównej — różnych procesów ubocznych i wtórnych. Stąd też w ocenie każdej z metod produkcyjnych na plan pierwszy wysuwa się zagadnienie wydajności tego właśnie związku, który jest bezpośrednim celem procesu.

Cały, zróżnicowany przemysł produktów pośrednich ulegał w ostatnich dziesięcioleciach ciągłej modernizacji zarówno pod względem metod przetwórczych, jak i urządzeń mechanicznych. Wszystkie zdobycze nowoczesnej chemii przemysłowej znalazły naturalnie i w tym dziale szerokie zastosowanie. Korzysta się więc tu z rozszerzonego znacznie asortymentu materiałów wyjściowych i pomocniczych, stosuje się zmienne w szerokich granicach temperatury i ciśnienia, używa się różnych katalizatorów, prowadzi operacje bądź w fazie gazowej, bądź ciekłej i coraz częściej zastępuje się procesy okresowe, procesami ciągłymi. Również stosowanie destylacji azeotropowej np. w procesach sulfonowania, estrowania, kondensacji, nitrowania itp. w celu usunięcia wody reakcyjnej jest zjawiskiem bardzo częstym.

Wszystkie te czynniki ruchowe wywierają pewien wpływ na kierunek i wyniki procesu; ale znaczenie poszczególnych parametrów w tej grupie reakcji jest często inne niż w zasadniczych reakcjach nieorganicznych, a częściowo nawet odmienne niż w reakcjach zachodzących w obrębie szeregu alifatycznego. Tak np. w syntezie półproduktów aromatycznych zjawiska termodynamiczne odgrywają rolę podrzędniejszą niż w innych operacjach chemicznych, natomiast ważne jest — przynajmniej w większości przypadków — przestrzeganie pewnych ogólnych wskazań i prawideł, ustalonych stopniowo w pracowniach i w praktyce ruchowej.

Empirycznie stwierdzono więc, że miejsce wprowadzenia nowego podstawnika do pierścienia aromatycznego wyznaczane jest najczęściej przez podstawnik już istniejący w danym pierścieniu. Szeregując istniejące w pierścieniu benzenowym różne podstawniki wg ich zdolności skierowywania dalszych podstawników, można ustalić jako wytyczne, że:

1. do grup kierujących nowowstępujący podstawnik w położenie orto lub para należą wszystkie chlorowce, a ponadto grupy: OH, NH₂, N : N, CH₃, O · Alk (Alk = alkil), O · Ac (Ac = acyl), NH · Alk, N(Alk)₂, NH · Ar (Ar = aryl), NH · Ac, CH₂ · Alk, CH (Alk)₂, C(Alk)₃, CH₂Cl, CH₂ · ONO₂, CH₂ · SO₃H, CH₂ · NH₂, CH₂ · CN, CH₂ · COOH, CH₂ · CH₂ · COOH, CH : CH · COOH, CH : CH · NO₂, C : C · COOH i C₆H₅;

2. do grup kierujących nowowstępujący podstawnik w położenie meta należą: NO₂, SO₃H, SO₂R, CHO, CH : NO₂H, COOH, COOAlk, CO · NH₂, COAlk, CO · COOH, C(OH), CN, CCl₃, NH₃ · X (X = chlorowiec), NH₂(Alk) · X, NH(Alk)₂ · X.

Wymienione podstawniki posiadają jednak różną zdolność skierowywania innych podstawników na właściwe miejsce; toteż można je uszeregować odpowiednio do tej siły, np. w grupie pierwszej następujący szereg wykazuje malejącą siłę skierowywania: OH — NH₂ — Cl — Br — CH₃, a w grupie drugiej zdolność ta maleje od COOH, przez SO₃H do NO₂. Wynika stąd, że w pierścieniach dwupodstawionych różnymi podstawnikami przejawiać się mogą często komplikacje ruchowe, wywierające wpływ na wyniki reakcji oraz na ilość tworzących się izomerów¹.

Ponadto w praktyce ruchowej stwierdzono, że jeżeli w pierścieniu benzenu istnieje już jeden podstawnik z grupy pierwszej, to w zasadzie reakcja wprowadzania następnego podstawnika przebiega łatwiej niż wprowadzenie pierwszego podstawnika do cząsteczki niepodstawionego benzenu; pewien wyjątek od tej zasady stanowią w tej grupie chlorowce. Natomiast istnienie w pierścieniu podstawników drugiej grupy utrudnia znacznie wprowadzenie dalszego podstawnika.

Inne parametry ruchowe, jak temperatura i ciśnienie tylko w wyjątkowych przypadkach wywierają wyraźny i określony wpływ na miejsce podstawienia nowej grupy. Przykładem takiego zjawiska może być reguła, iż chlorowanie na gorąco, bez współdziałania katalizatorów ułatwia wprowadzenie Cl raczej do łańcucha bocznego; odwrotnie, chlorowanie w temperaturach niższych i w obecności właściwego katalizatora prowadzi do podstawienia wodoru w pierścieniu. Istnieją jednak specjalne katalizatory ułatwiające również chlorowanie łańcuchów bocznych.

Obok przytoczonych wskazań o znaczeniu bardziej ogólnym, również i inne czynniki — w pierwszym rzędzie np. katalizatory — mogą wywierać specyficzny wpływ na przebieg i wyniki poszczególnych reakcji czy procesów jednostkowych; będą one uwzględnione przy szczegółowym omawianiu najważniejszych osiągnięć technologicznych w zakresie tych procesów jednostkowych, na których opiera się fabrykacja półproduktów.

NOWSZE OSIĄGNIĘCIA W PRZEMYSŁOWYM STOSOWANIU PROCESÓW JEDNOSTKOWYCH

Te same charakterystyczne przejawy, które cechują ogólnie ewolucję całej nowoczesnej chemii przemysłowej, odnajdują się również i w dziedzinie syntezy półproduktów organicznych. Gdy zapotrzebowanie ilościowe na określony półprodukt ostatnio szybko wzrastało, wówczas dawne metody okresowe zastępowano metodami ciągłymi. Problem ciągłości produkcji związany był w tych przypadkach najczęściej z koniecznością systematycznego usuwania wody reakcyjnej, rozcieńczającej stężenie odczynników albo działającej hydrolizująco na utworzone już produkty. Zadanie to spełniały dawniej różne środki chemiczne odwadniające, jak oleum, kwas siarkowy, bezwodny kwas octowy itp., a więc materiały dość kosztowne i uciążliwe w pracy. Obecnie coraz częściej zadanie to rozwiązuje się sprawnie i całkowicie przy pomocy destylacji azeotropowej.

Procesy, przeprowadzane uprzednio prawie wyłącznie w środowisku ciekłym, przekształca się obecnie bardzo często w operacje realizowane w fazie gazowej, co umożliwia przyspieszenie biegu reakcji, a więc i zwiększenie sumarycznego przerobu. W związku z tym zmieniona została w dość szerokim zakresie aparatura fabryczna, zastosowane zostały udoskonalone wymienniki i utylizatory ciepła odpadkowego, a wreszcie zastosowano zmniejszone lub podwyższone ciśnienia.

W ostatnich dziesięcioleciach szczególnego znaczenia nabrały również reakcje katalityczne i fotokatalityczne. Wreszcie ilość i jakość asortymentu odczynników pomocniczych przy fabrykacji półproduktów wzrosła ostatnio bardzo poważnie. Coraz powszechniej przejawia się tendencja dostosowywania materiałów pomocniczych do specyficznych wymagań poszczególnych procesów przetwórczych przy równoczesnym uwzględnieniu postulatów bezpieczeństwa pracy.

Wszystkie te tendencje ujawniać się będą z całą wyrazistością w następującym ogólnym i syntezy przegłądzie najważniejszych i najbardziej typowych procesów jednostkowych.

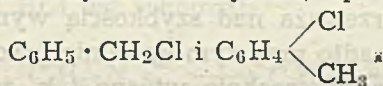
1. Chlorowcowanie

Wprowadzenie chlorowca, tj. chloru, fluoru lub bromu, a wyjątkowo i jodu do cząsteczki związku organicznego może nastąpić bądź przez przyłączenie chlorowca, bądź przez podstawienie względnie nawet przez zastąpienie innej grupy. W praktyce przemysłowej — bo o nią tu idzie — reakcje przyłączania miały początkowo bardzo ograniczone znaczenie. Odkąd jednak rozwinięte zostały na szeroką skalę procesy technologiczne operujące węglowodorami nienasyconymi szeregu etylenowego i acetylenowego, coraz ważniejszą pozycję w grupie półproduktów zdobywały

chloropochodne tych związków, powstające w reakcjach przyłączenia chloru elementarnego, albo też kwasu podchlorawego, chlorowodoru i in. (cz. III, rozdz. VIII i IX).

W okresie drugiej wojny światowej została zrealizowana przemysłowo również reakcja przyłączenia chlorowców do związków aromatycznych. Na przykład działając chlorem na benzen w reaktorach zbudowanych z czystego ołowiu (wolnego od śladów tych pierwiastków, które mogą ułatwiać reakcje podstawienia) oraz stosując katalizę fotochemiczną i normalne temperatury (15—20°C) uzyskuje się w wyniku przyłączenia izomeryczne sześciochlorocykloheksany (izomery przestrzenne), z których jeden (gameksan) jest obecnie podstawą produkcji bardzo skutecznego i ważnego środka owadobójczego.

Wśród reakcji podstawiania chlorowca w związkach aromatycznych należy rozróżniać dwa przypadki: chlorowcowanie może odnosić się albo do podstawiania atomów wodoru w pierścieniu (np. benzenu), albo też do podstawiania atomów wodoru w łańcuchu bocznym (np. homologów benzenu); przy wprowadzaniu większej ilości atomów chloru do cząsteczki mogą oczywiście zachodzić równocześnie oba przypadki, o ile operuje się związkami aromatycznymi z łańcuchami bocznymi. W ten sposób otrzymuje się tak ważne półprodukty, jak chlorobenzen C_6H_5Cl , dwuchlorobenzen $C_6H_4Cl_2$ oraz związki izomeryczne, np. chloropochodne toluenu:



Chlorowcopochodne organiczne należą do rzędu bardzo ważnych półproduktów i materiałów. Częściowo posiadają one znaczenie samodzielne, np. jako doskonałe rozpuszczalniki, preparaty farmaceutyczne, środki owadobójcze itp. Główne wartości technologiczne koncentrują się jednak na ich funkcji półproduktów, mających zastosowanie w wielu procesach syntetycznych. Są one bowiem wybitnie aktywne chemicznie, a chlorowec w związkach aromatycznych może być zastąpiony różnymi innymi grupami.

Chloropochodne poddane hydrolizie albo ogrzewaniu z nadmiarem amoniaku (amonoliza) przechodzą w związki zawierające grupy hydroksylowe względnie aminowe, odgrywające czołową rolę w syntezach związków aromatycznych. Dla przykładu można wspomnieć, że znaczne ilości fenolu wytwarza się obecnie przez hydrolizowanie chlorobenzenu, działając na ten związek albo parą wodną, albo też roztworem wodorotlenku sodowego. Na podstawie innych reakcji chloropochodne służą do budowy eterów, nitryłów, dowolnych węglowodorów itp. Wreszcie stosuje się je zarówno do wytwarzania dalszych, bardziej złożonych półproduktów — jak jedno- czy dwuchloronitrobenzen — oraz do syntezy takich produktów końcowych, jak barwniki siarkowe lub dwuchlorodwufenylotrójchloroetan (DDT) fabrykowany obecnie w dużych ilościach przez kondensację chlorału ($CCl_3 \cdot COH$) z chlorobenzenem.

Ilość odczynników stosowanych obecnie do chlorowcowania jest dość pokaźna. W zasadzie czynnikiem najaktywniejszym, a zarazem najprostszym i obecnie łatwo dostępnym w dużych ilościach jest chlor gazowy. Często jednak reakcje chlorowania węglowodorów tym odczynnikiem przebiegają dość gwałtownie, toteż stopniowo zaczęto stosować do tego celu inne odczynniki. Do szczególnie ważnych należą chlorowódor, chlorek siarczyny SO_2Cl_2 , kwas podchlorawy HOCl , trójfluorek antymonu SbF_3 oraz brom i jod. Ponadto w reakcjach chlorowcowania stosuje się takie związki, jak: COCl_2 , POCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , NOCl , SOCl_2 , S_2Cl_2 względnie odpowiednie związki bromowe i fluorowe.

Operacje chlorowania opierają się w zasadzie na jednym z następujących trzech założeń technologicznych: albo więc pracuje się metodami ściśle termicznymi, albo katalitycznymi, albo wreszcie fotochemicznymi. Oczywiście i kombinacje tych metod mogą wchodzić w rachubę. Metody te mogą być okresowe lub ciągłe, a realizowane są albo w fazie ciekłej, albo w fazie gazowej, przy czym ostatnio coraz powszechniej przeważają metody ciągłe, posługujące się reakcjami katalitycznymi lub fotokatalitycznymi w fazie gazowej. Na przykład przy katalitycznym chlorowaniu benzenu do jednochlorobenzenu w fazie ciekłej na 1 Nm³ przereagowanego Cl_2 wyzwala się ok. 1000 kcal; proces wymaga więc bardzo sprawnego odprowadzania nadmiaru ciepła, gdyż w wyższych temperaturach szybkość rozkładu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ przeważa nad szybkością wymiany wodoru pierścieniowego na chlor. Ponadto przy tym systemie pracy obok reakcji wielochlorowania zachodzą różne reakcje wtórne tak, że wydajność jednochlorobenzenu musiała być stosunkowo niska. Po wprowadzeniu do praktyki przemysłowej ciągłego systemu pracy w fazie gazowej, przy stałym usuwaniu jednochlorobenzenu ze środowiska reakcji przez zwykłą i prostą kondensację, przy łatwym operowaniu w tym przypadku parametrem temperatury (regulowanie dopływu reagujących mas i ich temperatury), reakcje uboczne zostały w znacznej części zahamowane, a wydajność produktu zasadniczego ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) podniosła się z ok. 50 na 70%.

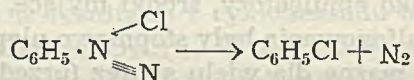
Ostatnio wprowadzono do techniki przemysłowej nową, ciągłą metodę chlorowania związków organicznych, tzw. chlorolizę, mającą na celu krańcowe chlorowanie węglowodorów (wielochlorowanie) chlorem gazowym pod wysokim ciśnieniem w temperaturach dochodzących — w zależności od charakteru chemicznego i własności fizycznych chlorowanego materiału wyjściowego — nawet do 450°C².

Procesy chlorowcowania związków aromatycznych zachodzą stosunkowo bardzo łatwo, toteż można posłużyć się w tych przypadkach metodą termiczną, bez udziału katalizatorów. Niemniej jednak stosowanie katalizatorów i w tych procesach jest obecnie dość powszechne; przyspieszają one bieg reakcji w warunkach łagodniejszych, a więc zapewniających najkorzystniejsze wydajności. Reakcje podstawiania chloru w pierścieniu przyspieszają przede wszystkim proste lub mieszane katalizatory składające się ze związków metali, jak FeCl_3 ; (praktycznie — schlorowane opłki

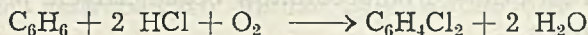
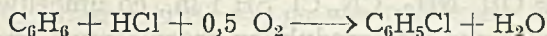
lub wióry żeliwne), AlCl_3 , CuCl_2 , SbCl_3 , J, a nawet para wodna; do grupy katalizatorów ułatwiających proces chlorowania łańcuchów bocznych należą nadttlenki, trójchlorek i pięciochlorek fosforu, a przede wszystkim promienie świetlne. Przy chlorowaniu łańcuchów bocznych należy też przestrzegać, by wszystkie substancje katalizujące chlorowanie w pierścieniu były z przestrzeni reakcyjnej jak najdokładniej usunięte.

Wpływ katalizatorów na wynik chlorowania ilustruje np. chlorowanie benzenu i homologów chlorkiem siarczyny przy udziale takiego katalizatora, jak AlCl_3 ; powoduje on podstawienie Cl w pierścieniu aromatycznym. Natomiast katalizatory typu PCl_3 , PCl_5 ułatwiają podstawienie chloru w łańcuchu bocznym; toluen ogrzewany z SO_2Cl_2 przy dodaniu małych ilości nadttlenku benzoilu, chloruje się łatwo, praktycznie biorąc wyłącznie w łańcuchu bocznym³. Wreszcie można tu zaznaczyć, że pewną nowością w technice katalitycznego chlorowania węglowodorów okazało się zastosowanie z pomyślnym wynikiem takich katalizujących substancji lotnych, jak czteroetylek ołowiu, sześciofenyloetan, azometan i in.

Liczne chloropochodne, a w szczególności jedno- i dwuchlorobenzen, odgrywają od dawna dużą rolę jako półprodukty w przemyśle barwników syntetycznych. Nauce i technice przemysłowej znane są różne metody otrzymywania chlorobenzenu. Jedną z nich może być oparta na reakcji Sandmeyera, polegającej na zastąpieniu grupy dwuazowej chlorowcem w obecności CuCl i HCl wg schematu



Wobec bardzo znacznego wzrostu zapotrzebowania na chlorobenzen i dwuchlorobenzen coraz szersze zastosowanie w praktyce przemysłowej znajduje metoda chlorowania w fazie gazowej, przez działanie na pary benzenu chlorowodorem w obecności tlenu powietrza i katalizatora mieszanego Al-Co-Cu. Podstawowe reakcje przebiegają wg równań



Ubocznie może tu zachodzić reakcja pogarszająca silnie ostateczne wyniki chlorowania, mianowicie reakcja zupełnego spalania C_6H_6 do 6 CO_2 i 3 H_2O ; warunki fizyczne procesu i katalizatory muszą więc być tak selektywne, by ograniczyć te szkodliwe procesy do minimum.

Wreszcie należałoby zaznaczyć, że ostatnio zarysowuje się niemały rozwój produkcji organicznych półproduktów grupy fluorowej. Znalazły one szerokie zastosowanie do wyrobu wybitnie odpornych na działanie promieni słonecznych barwników syntetycznych, jak np. zasada żółtobarańczowa GR($\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CF}_3 \cdot \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$).

Fluorowanie związków organicznych polega albo na dwustopniowym, katalitycznym działaniu na związek aromatyczny najpierw chlorem, a następnie fluorowodorem w obecności fluorku antymonu jako katalizatora,

albo na tzw. elektrofluorowaniu w ciekłym HF, albo wreszcie na dołączeniu fluorowodoru do olefin lub pochodnych acetylenu.

Chlorowcopochodne szeregu aromatycznego odgrywają niejednokrotnie rolę ważnych materiałów przejściowych w innych procesach jednostkowych, prowadzących do półproduktów wyższego rzędu.

2. Sulfonowanie

Proces sulfonowania stosowany szeroko i wszechstronnie w organicznej chemii przemysłowej polega na zastępowaniu atomów wodoru, związanych z węglem, a czasem z azotem, grupą SO_3H względnie grupą SO_3Na . W pierścieniach aromatycznych do każdego z atomów węgla może być doczepiona tylko jedna grupa sulfonowa; w związkach alifatycznych natomiast w zależności od położenia węgla w łańcuchu można zastąpić grupą sulfonową od jednego do trzech atomów wodoru. Przykładem takiego związku alifatycznego o kilku grupach sulfonowych jest np. kwas metanotrójsulfonowy o wzorze $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$.

Jeszcze niedawno praktyka przemysłowa kładła główny nacisk prawie wyłącznie na pochodne sulfonowe związków aromatycznych. Stopniowo sytuacja w tej dziedzinie ulegała zmianie o tyle, że — zgodnie z ogólną linią rozwojową przemysłu chemicznego — równorzędne znaczenie zyskiwać zaczęły alifatyczne kwasy sulfonowe i ich pochodne, stosowane dziś w dużych ilościach jako emulgatory, środki myjące, detergenty itp. Zarazem i same procesy sulfonowania były stopniowo ulepszone.

Jeżeli chodzi o tak ważne dla wielu syntez (przede wszystkim z działu barwników i lekarstw) aromatyczne związki sulfonowe, to bezpośrednie znaczenie tej grupy polega na tym, że ich sole sodowe są z reguły rozpuszczalne w wodzie. Ułatwia to operowanie w skali technicznej związkami mało aktywnymi w innej postaci. Ponadto jednak przez wymianę grupy sulfonowej SO_3H można wprowadzić do pierścienia różnorodne podstawniki, jak OH , NH_2 , CN , Cl , SH i in., co umożliwia otrzymywanie wielu innych związków i półproduktów organicznych, prostych lub nawet bardzo złożonych.

Najprostszymi odczynnikami wprowadzającymi jedną lub więcej grup sulfonowych, przede wszystkim do związków aromatycznych, są: kwas siarkowy o stężeniu wyższym niż 92,5%, monohydrat (66° Bé), a w pewnych procesach oleum o różnych stężeniach (25—60%). W przypadku np. wprowadzania większej ilości grup sulfonowych do cząsteczki związku aromatycznego wymagane jest zachowanie środowiska bezwodnego i dlatego stosuje się wówczas wysokoprocentowe oleum. Tak po długotrwałym sulfonowaniu naftalenu otrzymuje się początkowo kwasy dwusulfonowe, a następnie trójsulfonowe, wśród których przeważa kwas trójsulfonowy — 1,3,6, stanowiący materiał przejściowy przy fabrykacji jednego z czołowych półproduktów, kwasu H. Natomiast przy produkcji kwasów jednosulfonowych operuje się zwykle stężonym kwasem siar-

kowym, przy czym wymagany stopień stężenia kwasu (tzw. π sulfonowania) jest różny dla różnych związków i procesów. W każdym razie sulfonowanie benzenu ustaje, skoro tylko stężenie kwasu siarkowego w środowisku reakcyjnym spadnie poniżej 81%, a sulfonowanie naftalenu (w temp. 160°C) ustaje poniżej 63,7%⁴.

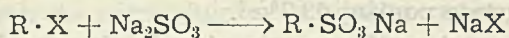
Obecnie w procesach sulfonowania stosuje się również szereg innych odczynników. Jednym z nich i to dość ważnym, jest kwas chlorosulfonowy $\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, otrzymywany przemysłowo przez nasycanie oleum suchym chlorowodorem. Za jego pomocą wytwarza się np. chlorek kwasu *p*-acetyloaminobenzenosulfonowego o wzorze $\text{ClO}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCOCH}_3$, półprodukt do wyrobu ważnych w nowoczesnym lecznictwie sulfonoamidów. Kwas chlorosulfonowy posiada w procesach sulfonowania tę przewagę nad kwasem siarkowym, że ubocznie nie tworzy się woda reakcyjna, działająca hamująco na bieg procesu, lecz HCl lub H_2SO_4 . Nowym i nie mniej ważnym odczynnikiem jest również chlorek sulfurylu SO_2Cl_2 , stosowany wcześniej jako czynnik chlorujący. Badania wykazały⁵, że w obecności katalizatora (nadtlenku benzoilu) i bez naświetlenia SO_2Cl_2 działa przede wszystkim chlorująco; natomiast bardzo oporna w zasadzie reakcja sulfonowania związków alifatycznych względnie alicyklicznych, jak np. cykloheksanu, daje się przeprowadzić pod działaniem chlorku sulfurylu jako reakcja fotokatalityczna. Mały dodatek słabych zasad organicznych (z grupy np. pirydynowej czy chinolinowej) hamuje całkowicie uboczną reakcję chlorowania i w rezultacie z cykloheksanu otrzymuje się głównie 1,4-dwusulfochlorek $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$. W skali fabrycznej, w oparciu o tę metodę, rozwinęto produkcję doskonałych surogatów mydła, tzw. mersolanów: przez sulfochlorowanie węglowodorów parafinowych (o ok. 15 atomach C w cząsteczce) uzyskuje się najpierw mieszaninę chlorków kwasów alkilosulfonowych, które znydla się następnie 30-proc. ługiem sodowym⁶.

Reakcja sulfonowania za pomocą SO_3 zachodzi również bez wydzielania wody, a metoda ta ostatnio (1947 r.), po wprowadzeniu do techniki przemysłowej nowych, alotropowych odmian SO_3 , została dość szeroko rozpowszechniona.

Przytoczone przykłady nie wyczerpują jeszcze listy możliwych środków sulfonujących. Obecnie stosuje się w tym celu również siarczan i kwaśny siarczan sodowy, kwas fluorosulfonowy, a w specjalnych przypadkach siarczyn sodowy, siarczyn pirydyny, kwas aminosulfonowy i kilka pokrewnych związków sulfonowych. W szczególności kwas aminosulfonowy ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$), jako materiał suchy, niehygroskopijny, nielotny, łatwy do transportu, magazynowania i stosowania stał się odczynnikiem o bardzo dużych walorach technologicznych; od lat trzydziestych jest on wytwarzany w stale wzrastających ilościach.

Wreszcie należy zaznaczyć, że w procesach sulfonowania dość znaczną rolę odgrywają metody pośrednie, polegające na wymianie innych podstawników na grupy sulfonowe. Na przykład w 1946 r. opatentowano

reakcję wymiany chlorowca na resztę sulfonową za pomocą wodnego roztworu siarczynów nieorganicznych, w obecności Cu jako katalizatora. Tą metodą wytwarza się zarówno półprodukty aromatyczne (np. kwas o-sulfonobenzoesowy), jak i liczne kwasy alkilosulfonowe wg reakcji



W zasadzie procesy sulfonowania węglowodorów aromatycznych, w przeciwieństwie do sulfonowania węglowodorów parafinowych, przebiegają bez większych oporów i trudności. Najłatwiej ulega sulfonowaniu naftalen, nieco oporniej benzen i antracen, najoporniej zaś antrachinon i jego pochodne. W porównaniu z reakcjami chlorowania, zachodzącymi niejednokrotnie tak gwałtownie, że trzeba je za pomocą różnych zabiegów hamować, sulfonowanie ma na ogół przebieg zupełnie spokojny, a poszczególne parametry ruchowe wywierają bardziej wyraźny wpływ na wynik procesu.

Obecność pewnych podstawników w pierścieniu utrudnia przebieg sulfonowania; do takich podstawników należy w pierwszym rzędzie grupa nitrowa NO_2 , a ponadto chlorowce, grupy karboksylowe ($COOH$), karbonylowe (COH), lub też już wprowadzona grupa sulfonowa. Odwrotnie, obecność takich grup w związku, jak hydroksylowe, aminowe, acetyloaminowe, alkoksylowe, wybitnie ułatwia dodatkowe wprowadzenie grupy SO_3H . Rodniki alifatyczne związane z pierścieniem również ułatwiają proces sulfonowania. Podwyższenie temperatury w reaktorze (sulfonatorze) przyspiesza przebieg reakcji, ale zarazem może wpływać niekorzystnie na jej kierunek. Po przekroczeniu temperatury ok. $250^\circ C$ — o ile istnieje wymagane stężenie kwasu w reaktorze — stwierdza się najczęściej zjawisko wielosulfonowania lub też innych reakcji ubocznych i wtórnych.

W zależności od zastosowanej metody również i inne wymagania ruchowe muszą być przestrzegane w celu uzyskania najkorzystniejszych wydajności. Tak więc w przypadku prowadzenia reakcji w fazie ciekłej nieodzowne jest zarówno ciągle mieszanie składników w czasie sulfonowania, jak i dokładne chłodzenie reaktorów. Operując kwasem siarkowym jako czynnikiem sulfonującym, stosuje się czasem zmniejszone ciśnienie w celu jak najszybszego oddestylowania wody z reagującego układu i zachowania wymaganego stężenia kwasu. Oczywiście, iż ten sam skutek można osiągnąć za pomocą odpowiedniej destylacji azeotropowej.

Dość subtelny wpływ na kierunek reakcji wywierają niektóre parametry ruchowe. Na przykład wyższy poziom temperatury może wpływać na zmianę położenia wprowadzanej grupy sulfonowej; taki sam wpływ o wielokrotnie silniejszym natężeniu wywierają katalizatory. Przykładem może być sulfonowanie pochodnych antrachinonu: przeprowadzając proces bez współdziałania katalizatora uzyskuje się z reguły związku podstawione w położeniu β w obecności zaś katalizatora rtęciowego przeważa podstawienie α . Skala stosowanych, a jeszcze bardziej proponowanych katalizatorów, mających ułatwiać procesy sulfonowania jest

dość obszerna⁷; w praktyce przemysłowej największe znaczenie zyskały — obok już wspomnianych soli rtęciowych — sole wanadowe oraz sole metali alkalicznych.

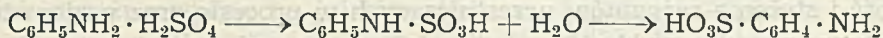
Sulfonowanie w celu otrzymywania półproduktów organicznych — może być przeprowadzane różnymi metodami technicznymi. Tak więc najprostszą pochodną, kwas benzenosulfonowy $C_6H_5 \cdot SO_3H$, wytwarza się z benzenu albo w fazie ciekłej, albo w fazie gazowej, systemem okresowym lub ciągłym, np. metodą Monsanto lub innymi.

W instalacjach starszych stosuje się zwykle baterie składające się z kilku, kaskadowo ustawionych sulfonatorów, w których w przeciwprądzie przepływają benzen i środek sulfonujący (kwas siarkowy 66°Bé albo 35-proc oleum).

W nowocześniejszych urządzeniach sulfonowanie benzenu prowadzi się w fazie gazowej; proces polega na tym, że przegrzane wysokociśnieniową parą wodną pary benzenu (do temp. 160—200°C) wprowadza się do kolumny półkowej, gdzie stykają się ze ściekającym w przeciwprądzie gorącym kwasem siarkowym. Woda reakcyjna, tworząc z nieprzereagowanym benzenem układ azeotropowy, oddestylowuje niezwłocznie z kolumny, umożliwiając utrzymanie stężenia kwasu siarkowego na wymaganym poziomie. W razie potrzeby doprowadza się inne czynniki azeotropujące, jak oleje naftowe, czterochlorek węgla itp.

Bardziej złożonym procesem jest sulfonowanie naftalenu; w temperaturze ok. 170°C powstaje mieszanina kwasu β -naftaleno-sulfonowego (w ilości ok. 85%) i α -kwasu (ok. 15%). Ponieważ jednak izomer α łatwiej ulega hydrolizie (w temperaturze ok. 140°C) niż izomer β , więc dzięki temu można rozdzielić utworzoną mieszaninę.

Jednym z ważniejszych procesów przemysłowych jest sulfonowanie amin aromatycznych, realizowane również różnymi metodami. Na przykład siarczan aniliny ogrzewany w piecu tunelowym do temp. 260—280°C w ciągu dłuższego czasu (ok. 12 godz.) odszczepia wodę i równocześnie ulega wewnątrzcząsteczkowemu przegrupowaniu wg schematu



Ostatecznie więc uzyskuje się kwas *p*-aminobenzenosulfonowy, czyli tzw. kwas sulfanilowy. W latach trzydziestych zastosowano jednak nową metodę sulfonowania amin przez „spiekanie” siarczanów amin. Proces taki realizuje się dwustopniowo. W stopniu pierwszym otrzymuje się np. siarczan aniliny, mieszając równoważnie ilości aniliny i kwasu siarkowego i odprowadzając nadmiar ciepła tej silnie egzotermicznej reakcji; w stopniu drugim, w temp. 180—190°C, siarczan aniliny spieka się, przy czym wodę reakcyjną usuwa się z sulfonatora przy pomocy destylacji azeotropowej łącznie z parami czynnika obojętnego. Wówczas następuje też przegrupowanie wewnętrzne, w wyniku którego powstaje kwas sulfanilowy. Tą metodą przeprowadza się w fabrykach półproduktów sulfonowanie np. fenytydyny, *p*-aminodwufenylu i in.

Produkty te posiadają duże znaczenie przemysłowe. Dla przykładu można przytoczyć, że wspomniany właśnie kwas sulfanilowy jest półproduktem do wyrobu licznych barwników i preparatów sulfonoamidowych. Sam kwas benzenosulfonowy w postaci soli sodowej używany jest w dużych ilościach do produkcji fenolu; kwas naftaleno-sulfonowy-2 przetwarza się na β -naftol; prawie wszystkie kwasy hydroksynaftalenosulfonowe i aminohydroksynaftalenosulfonowe znajdują zastosowanie w syntezach barwników azowych; kwas antrachinonosulfonowy służy do wyrobu dalszych półproduktów stosowanych przy fabrykacji barwników kadziowych, a sól sodowa kwasu antrachinonosulfonowego-2 jest materiałem wyjściowym do fabrykacji alizaryny. Jednym zaś z najważniejszych półproduktów aromatycznych jest tzw. kwas-H, tj. kwas 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6.

3. Nitrowanie

Działając stężonym kwasem azotowym, zmieszonym z takimi środkami odwadniającymi, jak oleum, kwas siarkowy czy bezwodny kwas octowy w odpowiedniej temperaturze, można wprowadzić do związku organicznego jedną lub więcej grup nitrowych (NO_2). Procesowi nitrowania ulegają zarówno związki aromatyczne, jak i parafinowe tworząc różne związki nitrowe posiadające częściowo znaczenie samodzielne (tj. jako produkty) przeznaczone do szerokiej, bezpośredniej konsumpcji, głównie jednak odgrywające dużą rolę w nowoczesnej chemii przemysłowej jako półprodukty do dalszych syntez organicznych albo też do wyrobu najważniejszych materiałów wybuchowych. Ze względu na budowę cząsteczki należy rozróżnić wśród związków nitrowych dwie odrębne grupy produktów. W jednych azot zawarty w NO_2 jest bezpośrednio związany z atomem węgla (np. nitrobenzen, nitronaftalen), w drugich zaś, posiadających charakter estrów, azot grupy NO_2 wiąże się z atomem węgla za pośrednictwem atomu tlenu (np. nitrogliceryna).

Decydującą rolę w procesach nitrowania odgrywają przede wszystkim jakość i stężenie reagentów uczestniczących w procesie oraz poziom temperatury; ponadto szybkość reakcji zależy w najwyższym stopniu od chemicznego charakteru nitrowanego związku. Na ogół nitrowanie w pierścieniach aromatycznych zachodzi łatwo, a istnienie takich podstawników, jak OH , OCH_3 , CH_3 , ułatwia jeszcze proces dodatkowego wprowadzania grupy nitrowej. Natomiast obecność NO_2 w danym związku utrudnia wprowadzenie dalszej grupy nitrowej, toteż w tych przypadkach muszą być stosowane ostrzejsze warunki nitracji.

Nitrowanie przeprowadza się najczęściej za pomocą różnych mieszanin stężonego kwasu azotowego i siarkowego, o ustalonym, a nawet znormalizowanym składzie dla danego procesu⁵. Ostatnio zastosowano jednakże z powodzeniem i inne odczynniki nitrujące. Już poprzednio (cz. II, rozdz. IV) zaznaczono, że w pewnych warunkach udało się przeprowadzić nitrację za pomocą samego stężonego kwasu azotowego bez współdziałania środków

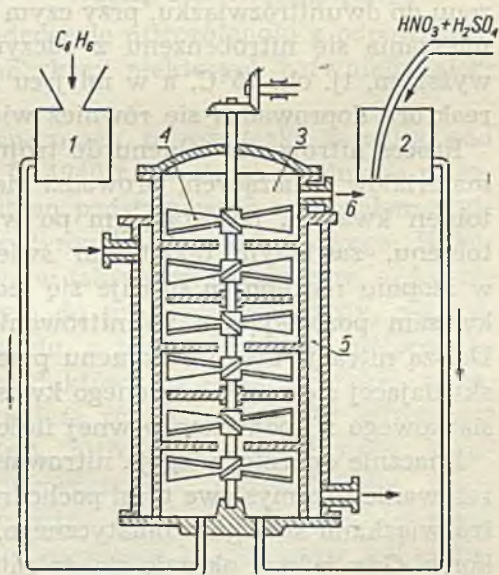
odwadniających; jest to tzw. ciągła metoda nitracji D. F. Othmera, polegająca na działaniu 61-proc. kwasem azotowym i ciągłym usuwaniu wody reakcyjnej łącznie z nadmiarem benzenu, które tworzą mieszaninę azeotropową wrzącą w stałej temperaturze 68°C.

Jako środki nitrujące znalazły również zastosowanie: kwas nitrozylosiarkowy $\text{HSO}_3 \cdot \text{NO}_2$, a za przykładem P. P. Szorygina i A. W. Topczijewa także dwutlenek azotu, którym nitruje się w fazie gazowej, w wysokiej temperaturze (rzędu ok. 300°C), w obecności katalizatorów (np. trójchlorku glinu lub żelaza kwasu krzemowego) zarówno benzen i fenol, jak i anilinę, pochodne naftalenu i in. Wreszcie w wielu przypadkach można zastosować wymianę np. grupy sulfonowej na grupę nitrową, a nawet posłużyć się gotowymi organicznymi związkami nitrowymi jako środkami nitrującymi.

Zasadą orientacyjną, przyjmowaną przed kilkudziesięciu laty dość powszechnie była wytyczna, iż nitrowanie związków aromatycznych przeprowadza się w fazie ciekłej, a połączeń alifatycznych — przeważnie w fazie gazowej. Obecnie — i w tej dziedzinie — nastąpiło wyraźne przesunięcie zainteresowań technologicznych w kierunku pracy w fazie gazowej. Nie mniej jednak praca w fazie ciekłej jest nadal stosowana, głównie przy przerobie surowców aromatycznych, przy czym operuje się temperaturami od ok. 20 do 90°C, a wyjątkowo do 110°C oraz autoklawami wyposażonymi w płaszcze wodne i mieszadła. Reakcje te są silnie egzotermiczne, a więc nadmiar ciepła musi być odprowadzany poza układ tak, aby nie dopuścić do tworzenia się wielonitropochodnych, a w związku z tym — do zaistnienia niebezpieczeństwa wybuchu.

Środowisko reakcji wywiera również wyraźny wpływ na jej kierunek, w szczególności na miejsce podstawiania grupy nitrowej. Na przykład acetanilid nitrowany w obecności kwasu siarkowego, jako czynnika odwadniającego, daje głównie *p*-nitroacetanilid, w obecności kwasu octowego grupa nitrowa wchodzi już częściowo w położenie orto, natomiast przy stosowaniu bezwodnika kwasu octowego praktycznie otrzymuje się wyłącznie *o*-nitroacetanilid.

Do technicznie najważniejszych nitropochodnych w grupie związków aromatycznych należą przeważnie związki najprostsze, jak nitrobenzen



Rys. IV-1. Schemat instalacji do nitrowania benzenu systemem ciągłym i współprądowym

i dwunitrobenzen, nitrotoluen, nitrofenol, nitronaftalen i in. Półprodukty te wytwarza się różnymi metodami: okresowymi, półciągłymi i ciągłymi (metody: Castnera, Maresa, Biazzi i in.). Na rys. IV-1 przedstawiono w najprostszy ujęciu schemat aparatury służącej do nitrowania benzenu i substancji pokrewnych metodą ciągłą, współprądową.

Z dwóch zbiorników ruchowych, — z których zbiornik 1 przeznaczony jest dla materiału wyjściowego, tj. benzenu, a zbiornik 2 dla mieszaniny nitrującej, składającej się z ok. 60% stężonego kwasu siarkowego i 40% stężonego kwasu azotowego — reagenty płyną do nitratora 3. Przy ciągłym ruchu mieszadła 4, w temp. 20—45°C zachodzi podstawowa reakcja wg równania



Ponieważ reakcja ta jest egzotermiczna, a górna granica temperatury nie powinna być przekroczona, gdyż spowodowałoby to tworzenie się większych ilości dwunitrobenzenu, przeto stosuje się reaktory z chłodzącym płaszczem wodnym 5. Surowy produkt reakcji łącznie z resztą nieprzereagowanych materiałów wypływa przewodem 6 z górnej części reaktora do odstojników. W metodzie tej (i w pokrewnych) na 100 kg wytworzonego nitrobenzenu zużywa się średnio 65 kg benzenu, 55 kg kwasu azotowego i 50—70 kg kwasu siarkowego w przeliczeniu na kwas 100-proc.

W analogicznej aparaturze przeprowadza się nitrowanie jednonitrobenzenu do dwunitrozwiązku, przy czym temperaturę w nitratorze, w miejscu mieszania się nitrobenzenu z odczynnikami utrzymuje się na poziomie wyższym, tj. ok. 75°C, a w miejscu odpływu z reaktora — ok. 90°C; do reaktora doprowadza się również większy nadmiar kwasu azotowego.

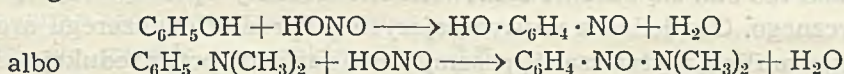
Proces nitrowania toluenu do trójnitrotoluenu, stosowany w fabrykach materiałów kruszących, prowadzi się stopniowo. Początkowo nitruje się toluen kwasem, pozostającym po wytworzeniu i oddzieleniu dwunitrotoluenu, zasilonym dodatkiem świeżego, stężonego kwasu azotowego; w stopniu następnym nitruje się jednonitrozwiązek do dwunitrotoluenu kwasem pozostającym po nitrowaniu w stopniu najwyższym, trzecim. Dalszą nitrację dwunitrotoluenu przeprowadza się za pomocą mieszaniny składającej się z 60% stężonego kwasu azotowego i 40% stężonego kwasu siarkowego z dodatkiem pewnej ilości 30—40-proc. oleum.

Znacznie oporniej ulegają nitrowaniu węglowodory parafinowe. Zainteresowanie przemysłowe tymi pochodnymi, szczególnie w porównaniu z nitrozwiązkami szeregu aromatycznego, było przez dłuższy okres czasu znikome. Gdy jednak okazało się, że nitroparafiny są nie tylko doskonałymi rozpuszczalnikami, ale ponadto — jako związki o dużej aktywności chemicznej — mogą być wykorzystane również jako półprodukty, wówczas opracowano różne metody technicznego nitrowania parafin. Proces taki przeprowadza się bądź w fazie ciekłej i w temp. ok. 130—140°C, bądź też w fazie gazowej w temperaturach sięgających 390—450°C, wprowadzając do reaktorów kwas azotowy bardziej rozcieńczony niż przy nitrowaniu związków aromatycznych oraz spory nadmiar węglowodorów w celu za-

hamowania ubocznego tworzenia się produktów wysokoznitrowanych, posiadających właściwości wybuchowe.

Ewolucja metod pracy w obu głównych działach nitrowania: związków szeregu aromatycznego i parafinowego, znajduje się w pełnym rozwoju. Zgłoszenia patentowe dotyczą zarówno metod, jak i udoskonaleń w zakresie przerobu i aparatury. Tak została stworzona i rozwinięta technika nitrowania ciekłych węglowodorów aromatycznych w fazie gazowej lub węglowodorów stałych, rozpylanych z odpowiednimi rozpuszczalnikami za pomocą gazowego NO_2 , w obecności fosforanu borowego lub wapniowego albo kwasu pirofosforowego jako katalizatorów. Jeszcze większe znaczenie przemysłowe osiągnął proces katalitycznego nitrowania utleniającego, zmierzający do wprowadzenia do pierścienia aromatycznego — w obecności soli rtęciowych — równocześnie grupy NO_2 i OH ; w ten sposób uzyskuje się ważne półprodukty: wielonitrofenole względnie ich pochodne.

W węższym zakresie stosowany jest również proces jednostkowy polegający na wprowadzeniu grupy nitrozowej NO . Działając kwasem azotowym na fenole lub drugo- i trzeciorzędowe aminy powoduje się reakcje zachodzące wg równania



Indoaniliny, otrzymywane przez kondensację nitrozofenolu z odpowiednimi aminami, są półproduktami do fabrykacji niektórych barwników siarkowych.

W technologii półproduktów organicznych nitrozwiązki zajmują pod każdym względem poważną pozycję. W 1940 r. światowa produkcja nitrobenzenu przekroczyła 100 tys. t. Jest on podstawowym materiałem wyjściowym do produkcji aniliny, benzydiny, kwasu metanilowego. Nitroaniliny znajdują szerokie zastosowanie w fabrykacji barwników, *o*- i *p*-nitrotolueny są materiałem wyjściowym do produkcji toluidyny, *o*-nitrofenol służy do fabrykacji np. gwajakolu, a *p*-nitrofenol jest półproduktem do syntezy fenacetyny. Do produktów mających szerokie zastosowanie w przemyśle organicznym należą również produkty nitrowania chloropochodnych aromatycznych (np. nitro-*p*-dwuchlorobenzen, dwunitrochlorobenzeny i in.) oraz *p*-nitroacetanilid, nitronaftaleny, kwas *p*-nitrotolueno-*o*-sulfonowy i in. Oczywiście odrębną, a ilościowo przeważającą grupę stanowią nitrozwiązki odgrywające bezpośrednią lub pośrednią rolę w fabrykacji materiałów wybuchowych.

4. Aminowanie i amonoliza

Aminy aromatyczne należą do związków silnie aktywnych chemicznie i szeroko stosowanych w procesach przemysłowych. Są one bodaj najważniejszymi półproduktami do syntez barwników, a ponadto znajdują zastosowanie jako rozpuszczalniki, emulgatory, środki lecznicze i anty-

septyczne, insektycydy, przyspieszacze procesów twardnienia kauczuku (rubber accelerators) itp. Aminy alifatyczne zaś odgrywają obecnie coraz znacniejszą rolę przede wszystkim jako materiały wyjściowe lub pomocnicze w produkcji różnego rodzaju tworzyw sztucznych, w szczególności w dziedzinie syntezy włókien poliamidowych. W tych warunkach jest zrozumiałe, że współczesna technologia często posługuje się procesami aminowania związków aromatycznych i alifatycznych.

Z punktu widzenia praktyki przemysłowej przyjmowano dawniej, że podstawą otrzymywania amin aromatycznych są procesy redukowania wodorem atomowym lub cząsteczkowym związków zawierających grupy nitrowe, nitrozowe albo azowe — ewentualnie przy współdziałaniu odpowiednich katalizatorów. Produkcję amin alifatycznych zaś wiązano z tzw. procesem amonolizy, polegającym na wymianie takich podstawników, jak Cl, Br, OH, SO₃H, CHO lub NO₂ na NH₂ względnie NH pod działaniem amoniaku lub niektórych jego soli. W istocie rzeczy są to więc dwa zupełnie odmienne procesy, oparte zwykle na innych materiałach wyjściowych, innych odczynnikach, a w konsekwencji na innych metodach technologicznych.

Podział ten stał się obecnie całkowicie nieaktualny i pozbawiony oparcia praktycznego. Oto jeden z najważniejszych półproduktów szeregu aromatycznego, anilinę, wytwarza się przemysłowo zarówno przez redukcję nitrobenzenu wodorem, jak i w procesie opartym na amonolizie chlorobenzenu. Podobnie szczególne znaczenie przemysłowe posiada dziś amonoliza naftali, pochodnych sulfonowych antrachinonu itd. Równocześnie zaś katalityczna redukcja została z powodzeniem zastosowana do nitrozwiązków alifatycznych. Tak więc skoro konsekwentnej linii metodycznego podziału nie można ustalić ani na podstawie materiałów wyjściowych, ani na podstawie uzyskanych półproduktów, to trzeba ją odnieść do samych procesów i do określonych założeń technologicznych.

a. Otrzymywanie amin przez redukcję nitrozwiązków

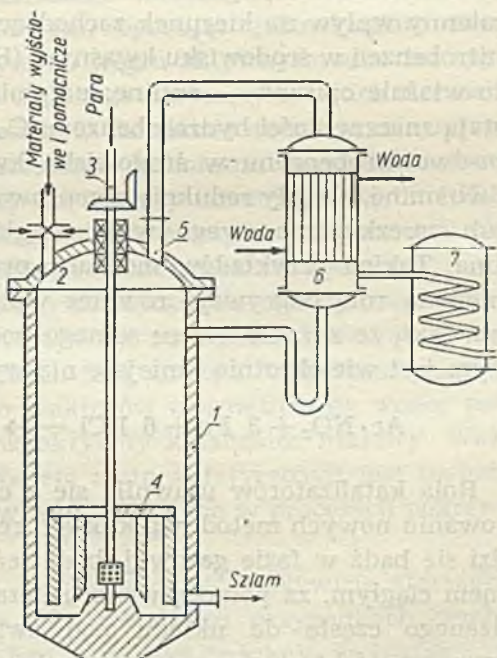
Obok najstarszej metody Béchampa, stosowanej w tej dziedzinie, a polegającej na redukowaniu aromatycznych nitrozwiązków wodorem in statu nascendi, wytwarzanym w samym środowisku reakcyjnym pod działaniem kwasów mineralnych, np. kwasu solnego, na rozdrobnione metale, jak żelazo lub cynk, stosowane są obecnie również inne metody. Przede wszystkim więc od dawna weszła do praktyki przemysłowej i w specjalnych przypadkach aż do dnia dzisiejszego zachowała swoje znaczenie metoda redukcji nitrozwiązków pyłem cynkowym lub opiłkami żelaznymi w roztworze alkalicznym. W niektórych procesach do redukowania nitrozwiązków zastosowano również wodór wywiązujący się przy rozkładzie amalgamatu sodowego z elektrolizerów rtęciowych albo siarczki i wielosiarczki alkaliów.

Wszystkie te i pokrewne metody redukcyjne oraz stosowane tu odczynniki utraciły dużo ze swego pierwotnego znaczenia, gdy ostatnio bardzo mocną

pozycję w technice przemysłowej zdobyły różne metody katalitycznej redukcji nitrozwiazków bądź wodorem elementarnym, bądź gazem wodnym, bądź też mieszaniną gazową używaną zwykle do syntezy amoniaku. Początkowo posługiwano się w tych przypadkach katalizatorami wypróbowanymi od dawna w procesach uwodorniania, jak: Pt, Pd, Co, Ni, Fe i in. Później, przy stałym wzroście wymagań dotyczących selektywnego sterowania reakcjami redukcji i uwodornienia, zaczęto stosować bądź to nikiel Raneya (cz. II, rozdz. II), bądź też inne katalizatory, jak siarczek molibdenu, miedź, srebro, związki bizmutu itd., nadając w ten sposób odpowiedni kierunek samej reakcji, a zarazem osiągając wysokie wydajności produktu głównego.

Równolegle do stosowania tak zmiennych założeń technologicznych również i poszczególne metody redukowania nitrozwiazków ulegały z biegiem czasu silnemu zróżnicowaniu. Ostatecznie trzeba więc posłużyć się wybranymi przykładami dla zilustrowania związku zachodzącego między pożądanymi celami a zastosowanymi środkami działania.

Tak więc redukovanie nitrozwiazków aromatycznych w środowisku kwaśnym za pomocą wodoru in statu nascendi (Fe i HCl) — wg dawnej metody, stosowanej również obecnie do produkcji aniliny, innych amin i dwuamin aromatycznych — prowadzi się zwykle w reaktorach wyposażonych albo w bezpośredni dopływ pary przegrzanej, albo też w płaszcz parowy w celu wstępnego ogrzania materiałów wyjściowych i odczynników przy inicjowaniu reakcji. Redukcja jest procesem egzotermicznym, toteż po zapoczątkowaniu — do kontynuowania jej wystarcza ciepło wydzielane podczas reakcji; prowadzi się ją (zwykle) w fazie ciekłej, w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia przetwarzanego nitrozwiazku i pod normalnym ciśnieniem. Jak wskazuje rys. IV-2, instalacja do redukcji nitrobenzenu w celu uzyskania aniliny jest w tym przypadku pod względem konstrukcyjnym i ruchowym dość prosta.

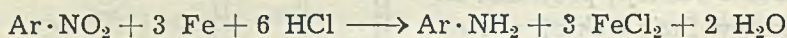


Rys. IV-2. Schemat instalacji do przerobu nitrobenzenu na anilinę

Do naczynia 1 o pojemności ok. 10 m³ przez otwór ładowniczy 2 wprowadza się kolejno wodę, opiłki żelazne i rozcieńczony kwas solny; po ogrzaniu tej mieszaniny parą do temperatury ok. 100°C dodaje się na przemian porcje nitrobenzenu, dalsze ilości kwasu solnego oraz obliczone ilości opi-

łek żelaznych. Para wodna wchodzi do dolnej części reaktora przewodem 3, który stanowi zarazem oś mieszadła 4. Na początku procesu zawartość naczynia ogrzewa się parą wodną i uruchamia się mieszadło, które utrzymując reagujące substancje w ciągłym ruchu ułatwia i przyspiesza bieg procesu. Tworząca się anilina oddestylowuje razem z parą wodną z reaktora i przewodem 5 dostaje się do chłodnicy zwrotnej 6, zamkniętej od dołu syfonem. Anilina i woda, skroplone w chłodnicy, powracają do reaktora; substancje niżej wrzące natomiast, stanowiące z reguły zanieczyszczenia węglowodorowe technicznego nitrobenzenu skraplają się w chłodnicy intensywnej 7. Z naczynia reakcyjnego usuwa się okresowo szlam powstający podczas reakcji między metalem i kwasem solnym. Po zakończonej redukcji zawartość reaktora zubożeja, po czym przez wysolenie ułatwia się oddzielenie aniliny od wody. Surową anilinę poddaje się wreszcie oczyszczaniu i destylacji.

W innych operacjach tego typu mogą jednak ubocznie zachodzić procesy przyłączania wodoru do wiązań nienasyconych. Aby temu zapobiec, należało odwołać się do pomocy selektywnie działających katalizatorów, jak CuCO_3 , MnO_2 , sole kadmu, cyny i in. Stwierdzono przy tym, że zarówno katalizatory, jak i warunki ruchowe wywierają dość znaczny i znamienny wpływ na kierunek zachodzących reakcji. Na przykład redukując nitrobenzen w środowisku kwaśnym ($\text{HCl} + \text{Fe}$ lub Zn) uzyskuje się — jak to właśnie opisano — anilinę; natomiast w środowisku zasadowym powstają znaczne ilości hydrazobenzenu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; przez redukcję *m*-dwunitrobenzenu w środowisku kwaśnym otrzymuje się *m*-fenylenodwuaminę, ale gdy redukcję przeprowadza się za pomocą dwusiarczku sodu lub siarczku amonowego, wówczas głównym produktem jest *m*-nitroanilina. Takich przykładów możnaby przytoczyć więcej. W procesach tych niemałą rolę odgrywają również wpływy katalityczne. Świadczy o tym np. fakt, że zużycie kwasu solnego podczas redukcji w środowisku kwaśnym jest wielokrotnie mniejsze niż wynikałoby to z równania



Rola katalizatorów ujawniła się z całą wyrazistością dopiero po zastosowaniu nowych metod, wg których redukcję związków nitrowych prowadzi się bądź w fazie gazowej, bądź też w fazie ciekłej, przeważnie systemem ciągłym, za pomocą wodoru katalitycznie aktywowanego i wprowadzanego często do układu pod zwiększonym ciśnieniem. Szczególnie wyraźne efekty daje współdziałanie ciśnienia i katalizatora. Pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego proces ogranicza się w większości wypadków do redukcji tylko grup nitrowych. Natomiast pod ciśnieniem podwyższonym, wobec nadmiaru wodoru i przy zastosowaniu tak aktywnych katalizatorów, jak nikiel, następuje częściowo uwodornienie również i pierścienia. Redukując nitrobenzen w tych warunkach można stwierdzić powstawanie znacznie większych ilości takiego związku, jak cykloheksyloamina

$C_6H_{11}NH_2$. Przy zastosowaniu innych kontaktów w produktach reakcji redukowania nitrobenzenu występuje w sporych ilościach azobenzen. Stosując srebro jako katalizator i temperaturę nie przekraczającą $380^\circ C$ otrzymuje się prawie czystą anilinę, praktycznie wolną od azobenzenu.

Przykładowo można przytoczyć, że katalityczną redukcję nitrobenzenu do aniliny za pomocą wodoru elementarnego lub gazów zawierających oprócz składników obojętnych wodoru i tlenek węgla prowadzi się metodą ciągłą, w fazie gazowej. Wg tej bezieściennionej metody pracuje się z dużym nadmiarem wodoru obiegowego lub mieszaniny gazów obiegowych; po ogrzaniu gazu do temp. $170\text{--}180^\circ C$ nasyca się go parami nitrobenzenu w ilości ok. 1 kg $C_6H_5NO_2$ na 10 Nm^3 , po czym mieszaninę tę kieruje się do komór kontaktowych (zwykle dwóch), zawierających jako kontakt węgiel miedziowy osadzony na pumeksie. Na skutek egzotermicznej reakcji temperatura w komorach wzrasta do ok. $370^\circ C$, po czym produkty reakcji płyną przez chłodnice, gdzie skraplają się pary surowej aniliny. Wydajność $C_6H_5NH_2$ w tym procesie dochodzi do 98% wydajności teoretycznej.

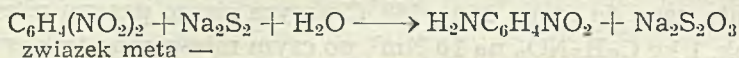
Przykładem katalitycznej redukcji realizowanej w fazie ciekłej może być produkcja zasad ksyldynowych, stosowanych obecnie w niemałych ilościach jako dodatek do benzyn lotniczych w celu podwyższenia ich własności przeciwstukowych. Uwodornianie nitroksylenów prowadzi się zwykle w procesie wysokociśnieniowym, operując jako katalizatorem siarczkiem molibdenu albo osadzonym na węglu aktywnym, albo też spylonym i wprowadzanym do reaktora w postaci zawiesiny w takich cieczach, jak alkohole lub nawet woda. Ostatnio w dziedzinie redukowania nitrozwiazków aromatycznych pewne znaczenie techniczne uzyskało zastosowanie mieszaniny gazowej służącej do syntezy amoniaku ($N_2 + 3H_2$). I w tym przypadku jest to proces ciągły, realizowany w temperaturze ok. $100^\circ C$, pod ciśnieniem 30 at, w obecności katalizatora niklowego.

Również w dziedzinie produkcji amin alifatycznych katalityczna redukcja odpowiednich zwiazków nitrowych zyskuje obecnie na znaczeniu. W zasadzie operuje się i w tych przypadkach fazą ciekłą i temperaturami wahającymi się od 50 do ok. $200^\circ C$; do reaktorów wprowadza się wodór pod wysokim ciśnieniem, stosując wysokoaktywny katalizator niklowy. Ważniejszym jednak technologicznie źródłem amin alifatycznych jest metoda polegająca na uwodornieniu nitrylów, wytwarzanych w procesach pokrewnych amonolizie.

Metody katalityczne nie zdołały jednak wyprzeć całkowicie starszych metod redukowania nitrozwiazków. W specjalnych przypadkach trzeba posługiwać się nimi nadal. Przykładem może być redukcja w środowisku silnie alkalicznym, mająca szczególne znaczenie, gdy chodzi o wytwarzanie zwiazków hydrazonowych, stanowiących materiał wyjściowy do produkcji benzydyny i dwumetylobenzydyny, *o*-dwanizydyny i in. Gdy natomiast zamierzone jest zredukowanie nie wszystkich grup NO_2 w zwiazkach wielonitrowych, a więc uzyskanie np. *m*-nitroaniliny, wówczas przeprowadza

się redukcję zwykle za pomocą siarczków alkaliów (jak Na_2S , Na_2S_2 , NaHS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$), które w tym procesie ulegają utlenieniu.

Praktycznie wykonanie tego zadania rozkłada się na dwa etapy. W pierwszym wytwarza się dwusiarczek sodu Na_2S_2 w ten sposób, że do 10-proc. roztworu siarczku Na_2S , w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia roztworu dodaje się obliczoną ilość silnie rozdrobnionej siarki elementarnej. W etapie następnym, w temperaturze ok. 100°C , np. do dwunitrobenzenu zadanego pewną ilością wody wprowadza się porcjami roztwór dwusiarczku. Zachodzi wówczas reakcja wg schematu



Należy jednak dla ścisłości zaznaczyć, że analogiczna metoda stosowana jest również i do redukcji wszystkich istniejących w cząsteczce grup nitrowych, np. przy przebudowie 1,5-dwunitroantrachinonu do 1,5-dwuaminoantrachinonu.

b. Aminowanie przez amonolizę

W technice syntezy półproduktów procesy amonolizy są obecnie stosowane na coraz szerszą skalę. Praktycznie bowiem — obok uwodornienia nitrylów — amonoliza jest główną i najważniejszą metodą wytwarzania amin alifatycznych, a jedną z ważniejszych metod otrzymywania amin aromatycznych. I jedne i drugie związki stały się stopniowo wielkimi produktami przemysłowymi. Alkiloaminy, jak o tym już wspomniano, odgrywają m. in. dużą rolę w fabrykacji tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych; amonoliza związków aromatycznych zaś jest podstawowym procesem, którym posługiwać się muszą liczne wytwórnie bardziej złożonych półproduktów lub też produktów końcowych.

Tak więc przez amonolizę chlorobenzenu, jego homologów i pochodnych, naftoli, sulfoantrachinonu i in. otrzymuje się ważne materiały wyjściowe i pomocnicze, stosowane do wyrobu środków farmaceutycznych, do produkcji licznych grup barwników syntetycznych, stabilizatorów materiałów wybuchowych, włókien syntetycznych, przyspieszaczy wulkanizacji, do produkcji cykloheksanonu i kaprolaktamu, służących do wyrobu perlonu — włókna syntetycznego o szczególnie wysokiej jakości.

Metody oparte na amonolizie są w pewnych procesach praktycznie niezastąpione. Na przykład produkcja β -naftyloaminy przez zastąpienie — metodą amonolizy — grupy hydroksylowej w β -naftolu grupą NH_2 jest jedyną możliwością, z której dotychczas korzysta przemysł. Szczególnie ważne dla wielu syntez są pierwszorzędowe aminy aromatyczne ze względu na swoją zdolność stosunkowo łatwego wymieniania atomów wodoru w grupie aminowej na grupy alkilowe, aryłowe, acetylowe albo też poddawania grupy aminowej procesowi dwuazowania itp. Można więc stwierdzić, że amonoliza przyczyniła się do wielkiego rozwoju wielu dawniejszych i niektórych zupełnie nowych działów przemysłu, opartych na syntezach organicznych.

Do odczynników stosowanych w procesach amonolizy należą: amoniak gazowy w roztworze wodnym lub alkoholowym oraz niektóre sole i pochodne amonowe oddające łatwo NH_3 , jak np. węglan amonowy albo mocznik. Stosując wodne roztwory amoniaku — a jest to w praktyce przemysłowej przypadek najczęstszy — należy jednak pamiętać, że w ten sposób wprowadza się do układu również jony OH^- , które ubocznie powodować mogą zjawisko hydrolizy. Od chwili udostępnienia na wielką skalę ciekłego, bezwodnego amoniaku syntetycznego, wprowadzono i ten materiał do grupy odczynników amonolizy. Skroplony amoniak jest bowiem zupełnie dobrym rozpuszczalnikiem wielu związków organicznych, co umożliwia prowadzenie amonolizy w układzie jednorodnym, ale wymaga stosowania wysokich ciśnień. Wreszcie w niektórych przypadkach posłużono się gotowymi aminami organicznymi jako czynnikiem aminującym.

Amonolizę, polegającą w znacznej większości przypadków na podstawianiu Cl , OH , SO_3H przez grupę NH_2 , a czasem NH , przeprowadza się zwykle w fazie ciekłej. Nie jest to jednakże regułą; przeciwnie, związki o charakterze aldehydów, alkoholi, tlenków organicznych, a także niektóre związki aromatyczne aminuje się często w fazie gazowej, stosując temperatury i ciśnienia stosunkowo wysokie, różne dla różnych materiałów wyjściowych.

Ostatnio nastąpił również dość wyraźny zwrot w kierunku zastępowania okresowych metod aminowania metodami ciągłymi. Stało się to głównie pod wpływem postulatów zwiększenia bezpieczeństwa pracy, zwłaszcza po kilku cięższych eksplozjach przy produkcji nitroaniliny. Wprowadzono wówczas metodę ciągłą, bardzo wydajną oraz aparaturę o stosunkowo małych wymiarach. W tym i w pokrewnych przypadkach proces prowadzi się w reaktorach specjalnego typu; mianowicie wymianę podstawników przeprowadza się w rurkach o średnicy wewnętrznej nie przekraczającej 16 mm, w temp. 200—240°C i pod ciśnieniem dochodzącym do 200 at, co pozwala uniknąć gromadzenia się większych ilości nitropochodnych w warunkach umożliwiających ich gwałtowny rozkład.

Jakkolwiek proces amonolizy jest pod względem chemicznym i technologicznym zabiegiem dość prostym, to jednak musi być każdorazowo dostosowany do wymagań podyktowanych przez charakter chemiczny przetwarzanego surowca i stosowanych odczynników. Można tę tezę zademonstrować na przykładzie aminowania chlorowcopochodnych, które w rzeczywistości są materiałem wyjściowym najczęściej przetwarzanym. Chloropochodne alifatyczne, ulegają amonolizie łatwo; chlorowiec związany natomiast z pierścieniem aromatycznym jest stosunkowo mało aktywny, a więc i bardziej odporny na wymianę. Ruchliwość chlorowca wzrasta jednak wyraźnie w obecności w danej cząsteczce niektórych innych podstawników, jak NO_2 , COOH , SO_3H w położeniu orto lub para w stosunku do chlorowca.

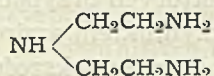
Tak więc amonoliza np. *p*-nitrochlorobenzenu zachodzi sprawniej i prędzej, w łagodniejszych warunkach ciśnienia i temperatury niż amonoliza

chlorobenzenu. Ponadto należy raz jeszcze podkreślić, że posługując się w procesach amonolizy chlorowcopochodnych wodnym roztworem amoniaku umożliwia się dwukierunkowy przebieg reakcji

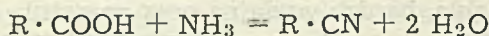
1. wg alternatywy amonolizy $\text{RCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{HCl}$
2. wg alternatywy hydrolizy $\text{RCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{ROH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

Jeszcze oporniej niż połączenia szeregu aromatycznego ulegają amonolizie np. alkohole. Oczywiście, wszystkie te momenty muszą znaleźć wyraz w konkretnie stosowanych metodach.

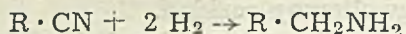
Tak więc amonoliza dwuchlorku etylenu w obecności katalizatora miedziowego (zwykle CuCl) bez większych trudności i komplikacji prowadzi do dwuetylenotrójaminy



Z kwasu chlorooctowego przez aminowanie za pomocą węglanu amonowego uzyskuje się kwas aminooctowy (glikokol) $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$; podobnie produkuje się i inne pochodne kwasów tłuszczowych. Jeszcze łatwiej zachodzą reakcje pomiędzy olefinami oraz ich pochodnymi (tlenkiem etylenu) a amoniakiem, prowadząc również do alkiloamin. Pewną odmianą tych procesów — stosowaną szerzej w przemyśle — jest tworzenie nitryli, które po uwodornieniu dają odpowiednie aminy. Tak więc przeprowadzając pary kwasów tłuszczowych lub substancji pokrewnych z dużą ilością amoniaku w temp. rzędu $300\text{--}400^\circ\text{C}$ nad kontaktami odwadniającymi (np. fosforan borowy), uzyskuje się odpowiedni nitryl wg schematu



W ten sposób uzyskuje się np. dwunitryl kwasu adypinowego. W stadium następnym przeprowadza się uwodornienie nitrylu w temp. ok. 200°C , w obecności bardzo aktywnych katalizatorów, jak Co, Ni, mieszaniną wodoru i amoniaku. Reakcja uwodornienia przebiega tu wg równania

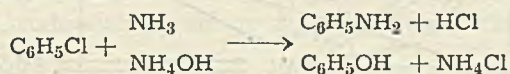


Tą metodą wytwarza się np. z dwunitrylu kwasu adypinowego sześciometylenodwuaminę, półprodukt do fabrykacji tworzyw sztucznych z grupy poliamidów.

Ale już amonoliza metanolu zachodzi oporniej i wymaga zastosowania ostrzejszych warunków reakcji. Działając więc gazowym NH_3 pod ciśnieniem ok. 15 at, w temp. 450°C na pary metanolu w obecności odpowiednich katalizatorów (krzemianów lub fosforanów glinu), otrzymuje się różne metyloaminy od CH_3NH_2 do $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, mające zastosowanie w różnych syntezach organicznych. Podobnie przeprowadza się amonolizę alkoholu etylowego, eteru i in.

Z grupy związków aromatycznych należy wskazać na amonolizę chlorobenzenu do aniliny, jako na proces przykładowy. Prowadząc tę reakcję

w fazie ciekłej stosuje się 4—5-krotny nadmiar stężonego roztworu wodnego amoniaku (28-proc.), temperaturę 210—220°C i ciśnienie ok. 70 at. Jako katalizatory wchodzi tu w rachubę CuCl, Cu + Zn lub inne zawierające zwykle jako składnik główny miedź. Zachodzące w tym procesie reakcje można wyrazić następująco:



W rezultacie¹⁰ otrzymuje się produkt zawierający oprócz 90% aniliny ok. 5% fenolu i 1% dwufenyloaminy, powstającej w reakcji pomiędzy chlorobenzenem, aniliną i amoniakiem.

Ten sam proces chemiczny można przeprowadzić również w fazie gazowej — stosuje się wówczas znacznie wyższą temperaturę, dochodzącą do 400°C, a jako kontakt wprowadza się sole miedzi z dodatkiem kwasu wanaadowego, wolframowego lub fosforowego. Ponieważ w tych warunkach chlorek amonowy ulega rozkładowi i działa silnie korodująco na metale, przeto do układu wprowadza się inhibitory, tj. substancje (jak tlenek miedziawy Cu₂O) zobojętniające chlorowódór w momencie jego powstawania; ostatnio buduje się też reaktory ze specjalnych stopów odpornych na działanie reagentów.

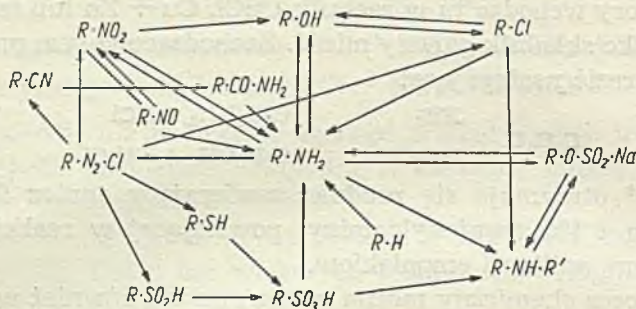
W znacznie łagodniejszych warunkach zachodzi amonoliza np. *p*-nitrochlorobenzenu; w tym przypadku temperatura nie przekracza 170°C, a ciśnienie 30—40 at.

Jednym z najważniejszych półproduktów do syntezy barwników kadziowych jest β-aminoantrachinon wytwarzany przez amonolizę albo kwasu antrachinonosulfonowego w temp. 175—200°C i pod ciśnieniem ok. 30 at, albo też β-chloroantrachinonu w temp. 200—220°C, pod ciśnieniem 50—60 at i w obecności takich katalizatorów, jak CuSO₄ lub CuCl₂.

Bardzo ważną podgrupę tworzą operacje zmierzające do wymiany grupy hydroksylowej na grupę aminową przy pomocy amonolizy. Tu należy np. fabrykacja tak ważnego w chemii barwników półproduktu, jak β-naftyloaminy z β-naftolu. Z punktu widzenia chemicznego przebieg tego procesu jest dość złożony¹¹. Przeprowadza się go w autoklawach ciśnieniowych, wyposażonych w mieszadła i w płaszcz parowy, umożliwiając ogrzewanie. Reakcja amonolizy zachodzi w tym przypadku w temperaturze ok. 150°C, przy nadmiarze amoniaku działającego na β-naftol wymieszany z wodnym roztworem siarczynu sodowo-amonowego (NH₄)₂NaSO₃. Po kilku godzinach wydobywa się z autoklawu przereagowaną masę, w której znajduje się jeszcze ok. 10% β-naftolu.

Przykładów posiadających większe lub mniejsze znaczenie w technice wytwarzania półproduktów metodą amonolizy można by oczywiście zacytować tu znacznie więcej. Należy jednak ograniczyć się w tym miejscu do podkreślenia, że otrzymywane przez amonolizę — niezależnie oczywiście od innych metod — aminy aromatyczne są bardzo aktywne i dlatego odgrywają tak fundamentalną rolę w syntezach chemicznych.

Wzajemne i funkcyjne powiązania oraz wielokierunkowość dróg przemiany związków aminowych przedstawia się następująco:



5. Dwuazowanie i sprzężenie

W połączeniach dwuazowych oba atomy azotu są trójwartościowe, a budowa tych związków może być wyrażona schematem: $R \cdot N : N \cdot X$; w związkach dwuazoniowych jeden z atomów N jest pięciwartościowy, drugi zaś trójwartościowy, a więc budowa cząsteczki wyraża się wzorem $R \cdot N \begin{matrix} \equiv N \\ \diagdown \\ X \end{matrix}$. Poddając w odpowiednich warunkach dowolne pierwszorzędowe aminy aromatyczne działaniu azotynu sodowego i kwasu solnego, otrzymuje się zgodnie z schematem reakcyjnym P. Griessa związki dwuazoniowe względnie dwuazowe



Według schematu np. z aniliny uzyskuje się chlorek benzenodwuazoniowy $C_6H_5N \begin{matrix} \equiv N \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix}$, który po przegrupowaniu może utworzyć chlorek dwuazobenzenowy $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$.

Proces dwuazowania amin aromatycznych jest zabiegiem dość subtelnym, rozgrywającym się w pobliżu samej granicy istnienia tych niestabilnych związków. Większość z nich już w temperaturze ok. $+25^\circ C$, a w pewnych przypadkach już pod wpływem promieniowania świetlnego ulega rozkładowi połączonemu z wywiązywaniem wolnego azotu i z powstawaniem cząsteczek cięższych w wyniku reakcji kondensacji. To niebezpieczeństwo rozkładu i przebudowy w niepożądanym kierunku jest praktycznie tym większe, że reakcje dwuazowania są z reguły egzotermiczne. Tak np. przy przerobie chlorowodoru aniliny na każdy kmol chlorku dwuazoniowego wydziela się ok. 230 kcal. Ponadto kwas azotawy, powstający pod działaniem kwasu solnego na azotyn sodowy, ulega łatwo rozkładowi z wydzieleniem NO_2 i może działać utleniająco na aminy, co powodowałoby zmniejszenie wydajności soli dwuazoniowych.

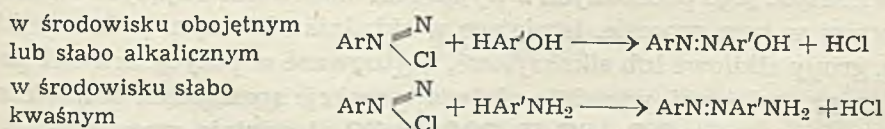
Już z tych wstępnych uwag można wywnioskować, że proces dwuazowania służy do budowy najbardziej typowych produktów przejściowych, będących zwykle tylko pośrednim etapem na drodze łańcuchowych przemian i kolejnych reakcji chemicznych. Toteż normalnie nawet nie wyodrębnia się wytwarzanych półproduktów dwuazowych względnie dwuazoniowych, ale w tym samym środowisku poddaje się je bezpośrednio dalszej przeróbce chemicznej.

W praktyce przemysłowej dwuazowanie jest procesem często stosowanym. Dzieje się tak dlatego, że pochodne związków dwuazoniowych, a również i tetrazoniowych są w najwyższym stopniu zdolne do dalszych reakcji, otwierających szeroko — teoretycznie w skali wprost nieograniczonej — możliwości tworzenia przeróżnych związków syntetycznych. Szczególnie w zakresie produkcji barwników azowych i pokrewnych, a więc w zakresie największej i najbardziej zróżnicowanej grupy barwników, oraz w dziedzinie niektórych ważnych środków leczniczych procesy dwuazowania i związki dwuazoniowe odgrywają od dawna pierwszorzędą rolę.

Aby jednak to zadanie technologiczne mogło być wykonane, musi być spełniony następujący podstawowy warunek: nietrwałe związki azoniowe należy przebudować przez połączenie ich z innymi grupami lub z innymi cząsteczkami, rozporządzającymi wolnymi wartościami, na użyteczne i trwałe półprodukty wyższego rzędu lub produkty końcowe. Temu właśnie celowi służą reakcje sprzęgania, stosowane bezpośrednio po przeprowadzeniu dwuazowania.

Nazwą sprzęgania obejmuje się w chemii półproduktów procesy zachodzące pomiędzy tzw. składnikiem czynnym, tj. związkiem dwuazoniowym, i tzw. składnikiem biernym, tj. związkiem aromatycznym posiadającym głównie takie podstawniki, jak np. NH_2 , OH , grupy alkilowe i in., oraz co najmniej jeden atom wodoru w pierścieniu w pozycji orto lub para w stosunku do tych podstawników, zdolny do reagowania z solą dwuazoniową. Dzięki tej właśnie zdolności sprzęgania z olbrzymią liczbą możliwych składników biernych związki azoniowe zdobyły tak poważną pozycję w technice półproduktów.

Proces sprzęgania można przedstawić następującymi ogólnymi równaniami:



Według tego schematu sprzęga się np. chlorek dwuazobenzenu z dwumetyloaniliną albo tetrazowaną benzydynam ($\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$) z dwoma jednakowymi lub z dwoma różnymi składnikami biernymi, uzyskując odpowiednio barwniki azowe względnie benzydynamowe.

Procesy dwuazowania realizuje się w łagodnych warunkach fizykochemicznych, stosując niedużą różnorodność odczynników pomocniczych. Do

reakcji wprowadza się zwykle 20—30-proc. roztwór wodny azotynu sodowego oraz 20—30-proc. kwas solny albo 50-proc. kwas siarkowy, albo też (rzadziej) lodowaty kwas octowy. W zależności od założeń technologicznych i przetwarzanych surowców prowadzi się reakcję albo w środowisku słabo kwaśnym, albo obojętnym, rzadziej zaś — w słabo alkalicznym.

Najważniejszymi parametrami ruchowymi w tym przypadku są: możliwie najwyższa czystość stosowanych materiałów wyjściowych i odczynników oraz przestrzeganie, by temperatura dwuazowania nie przekroczyła wymaganych granic, a mianowicie: przy przerobie aniliny, toluidyny, ksylidyn, naftyloaminy od 0 do 5°C, przy przerobie kwasów aminosulfonowych i aminonaftoli od 15 do 20°C, a przy dwuazowaniu dwufenyloaminy, aminotrachinonu lub kwasu naftionowego od 20 do 40°C.

Technicznie proces dwuazowania prowadzi się w ten sposób, że do roztworu aminy w kwasie, najczęściej w kadziach drewnianych lub w naczyniach emaliowanych, ewentualnie przy chłodzeniu lodem i ciągłym mieszaniu, dodaje się porcjami roztwór azotynu sodowego; obecność pewnego nadmiaru kwasu jest w tym przypadku raczej pożyteczna, gdyż hamuje reakcje samorzutnego sprzęgania powstającego związku dwuazoniowego z istniejącą w roztworze aminą. Natychmiast po dokonaniu dwuazowania wprowadza się do układu odpowiedni składnik bierny, przeprowadzając proces sprzęgania. Rozróżnia się następujące cztery grupy składników biernych:

- a) aminy aromatyczne,
- b) związki aromatyczne z grupą wodorotlenową, o charakterze fenolów (fenole, naftole itp.),
- c) związki heterocykliczne (pirole, indole),
- d) związki z grupą ketonową ulegającą enolizacji, tj. wewnętrznej przebudowie grupy — CH_2CO — na grupę — $\text{CH} : \text{C}(\text{OH})$ —

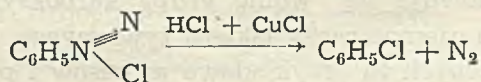
Na ogół można stwierdzić następujące prawidłowości w procesach sprzęgania: reakcje te ułatwia i przyspiesza stosowanie wyższego stężenia substratów, podwyższona temperatura i wyższy wskaźnik pH w środowisku reagującym, a wreszcie i obecność substancji wiążących wydzielającą się wodę. Największą zdolność i łatwość sprzęgania wykazują naftole oraz benzen i większość jego pochodnych z wyjątkiem amin zachowujących się nieco oporniej w tym procesie. Istniejące w składniku biernym podstawniki, jak np. grupy alkilowe lub alkoksyłowe, usytuowane w pozycji orto lub para do grupy aminowej, wyraźnie ułatwiają reakcje sprzęgania; odwrotnie, chlorowce oraz grupy NO_2 , SO_3H , COOH i CO utrudniają sprzęganie.

Dodać jeszcze należy, że składniki czynne, tj. związki dwuazoniowe, zawierające podstawniki ulegają sprzęganiu łatwiej niż niepodstawione. W jednopierścieniowych składnikach biernych kation soli dwuazoniowej zajmuje przy sprzęganiu miejsce wodoru w pozycji para, a gdy ta jest zajęta, to w pozycji orto, nigdy natomiast w pozycji meta do grupy charakterystycznej. Przyjmuje się też, że kation soli dwuazoniowej w środowisku

alkalicznym ($\text{pH} > 7$) wchodzi zwykle na miejsce wodoru w pozycji orto do grupy hydroksylowej, a w środowisku kwaśnym ($\text{pH} < 7$) — na miejsce wodoru w pozycji orto do grupy aminowej. Wreszcie można zaznaczyć, że gdy amina zdolna jest do sprzęgania dwustronnego, wówczas wprowadzając roztwór soli dwuazoniowej do roztworu aminy uzyskuje się jednoazopochodną; odwrotnie zaś — wprowadzając roztwór aminy do roztworu soli dwuazoniowej tworzy się dwuazopochodną.

Tak więc dysponując wielką liczbą materiałów wyjściowych, ulegających procesowi dwuazowania, i wielkim wyborem przeróżnych składników biernych, przy zmiennym nastawianiu parametrów ruchowych uzyskuje się wysoce zróżnicowane produkty końcowe. Ponadto grupa dwuazoniowa w każdym z tych półproduktów może być łatwo wymieniona na inne podstawniki, co w niemałym stopniu rozszerza technologiczną przydatność tej reakcji. Tak więc:

1. Wymianę grupy dwuazoniowej na chlorowce lub na grupę nitrylową przeprowadza się jako reakcje katalityczne wg schematu Sandmeyera



Analogicznie, wprowadzając małymi porcjami roztwór dwuazoniowy do ogrzanego, wodnego roztworu cyjanku miedziawego, uzyskuje się odpowiedni nitryl przy wydzieleniu wolnego azotu. Proces takiej wymiany może być ułatwiony i przyspieszony przez współdziałanie katalizatorów (CuCl , CuBr itd.) i przez obecność podstawników, jak NO_2 lub Cl , w pozycji para do grupy dwuazoniowej. Natomiast obecność takich grup, jak CH_3 , OCH_3 , utrudnia przebieg zarówno tej reakcji, jak i procesu wymiany grupy dwuazoniowej na grupę hydroksylową.

2. Grupa dwuazoniowa może być równie łatwo wymieniona na grupę wodorotlenową przez ogrzewanie danego związku w roztworze wodnym i w obecności siarczynu miedziowego jako katalizatora.

3. Związki dwuazoniowe redukowane za pomocą siarczynu sodowego przechodzą w hydrazyny. Na przykład przez redukcję chlorku benzenodwuazoniowego uzyskuje się fenylohydrazynę, półprodukt do syntezy tak ważnych leków z grupy pirazonów, jak piramidon czy antypiryna.

6. Estryfikacja

Procesy estryfikacji i pokrewne mają ograniczone znaczenie w dziedzinie wytwarzania półproduktów aromatycznych, odgrywają natomiast bardzo poważną i stale wzrastającą rolę w chemii przemysłowej związków alifatycznych.

Schemat typowo odwracalnych reakcji zachodzących pomiędzy kwasami — organicznymi i nieorganicznymi — i alkoholami wszelkiego typu jest następujący¹²:



Na takiej podstawie rozwinął się stopniowo cały szereg ważnych procesów przetwórczych, jak: produkcja tworzyw i włókien sztucznych (np. nitrocelulozy, acetylocelulozy, gliptali); produkcja głównych materiałów wybuchowych (np. piroksyliny, nitrogliceryny i dynamitu, nitroglukoli), produkcja plastifikatorów i zmiękczaczy (jak ftalanu etylu, ftalanu butylu), produkcja rozpuszczalników (jak octanu etylu lub izobutylu, stosowanego w metodzie „Phenosolvan” do usuwania fenolu np. z wód wylewni węgla itp.).

Operacje estryfikacji znajdują ponadto coraz szersze zastosowanie w takich procesach syntezy, jak produkcja estru metylowego kwasu nikotynowego, dwuacetylmorfiny, aspiryny i in. Proces ten zastosowano również z pomyślnym wynikiem np. do tzw. modyfikowania niektórych żywic naturalnych (kalafonii), w których jeden ze składników, mianowicie kwas abietynowy zmniejsza odporność na warunki atmosferyczne lakierów pochodzenia żywicowego; przeprowadzając proces estryfikacji w temp. 240—280°C „zablokowuje się” wolne grupy karboksylowe tego kwasu i dzięki temu usuwa ujemne cechy lakieru żywicowego.

Każdy z wymienionych tu przykładowo procesów i produktów estryfikacji może mieć i często ma konsekwencje przemysłowe. Na przykład nitroceluloza może stać się półproduktem wyjściowym zarówno do fabrykacji jedwabiu sztucznego lub prochu bezdymnego, jak i do wyrobu tworzyw sztucznych, błon filmowych, celulozoidu, lakierów itd. Na ogół są to dość poważne gałęzie przemysłowe, o dużej skali użyteczności i znacznej dynamice rozwojowej.

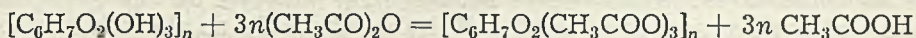
Reakcje estryfikacji leżące u podstaw tych licznych i różnorodnych możliwości przemysłowych są w swym założeniu dość proste. Skoro jednak reakcje te są odwracalne, to najkorzystniejsze praktycznie wydajności uzyskać można tylko przy stałym usuwaniu tworzących się produktów ze środowiska reakcji. Zwykle w układach azeotropowych oddestylowuje się równocześnie powstającą w reakcji wodę i ester, łącznie z nadmiarem alkoholu; czasem jednak wieloskładnikową mieszaninę azeotropową trzeba dopiero stworzyć, doprowadzając do środowiska rozpuszczalniki, a zarazem czynniki azeotropujące, jak benzen, toluen, nitrobenzen, o-dwuchlorobenzen, czterochlorek węgla, anizol lub inne.

Dwa czynniki wywierają główny wpływ na szybkość i sprawność estryfikacji; są nimi: temperatura i katalizatory. Na przebieg tych reakcji korzystny wpływ wywiera również zastąpienie kwasów odpowiednimi bezwodnikami kwasowymi. Najbardziej interesujące nowości w tej grupie operacji technologicznych odnoszą się właśnie do używanych katalizatorów. Od dawna odwoływano się w tych przypadkach do pomocy katalitycznego oddziaływania kwasów mineralnych. Najaktywniej katalizował reakcje estryfikacji chlorowódz (kwas solny); w praktyce ruchowej najszersze zastosowanie miał jednak mniej aktywny kwas siarkowy nie

powodujący tak dotkliwych i trudnych do opanowania zjawisk korozyjnych, jak HCl.

W wielu wypadkach dobre usługi jako katalizatory oddawały: kwas *p*-toluenosulfonowy, fluorek borowy albo octan sodowy. Ostatnio, jak o tym wspomiano już uprzednio, z powodzeniem zastosowano pewne tworzywa sztuczne, jak sulfonowane fenoplasty. Substancje te, jako całkowicie nierozpuszczalne, nie zanieczyszczają produktu, mogą być łatwo wydzielone z reagującego środowiska, a po zwykłym przemyciu i osuszeniu — użyte ponownie. Również zrealizowana została w skali technicznej nowa, ciągła metoda estryfikacji w fazie gazowej, w obecności tlenku tytanu jako katalizatora.

Przykładem posługiwania się reakcjami estryfikacji na skalę wielkoprzemysłową są procesy stosowane w wytwórniach niektórych pochodnych celulozy. Takim np. estrem celulozy jest jedwab sztuczny octanowy. W pierwszym stopniu przetwórczym, działając kwasem octowym (względnie bezwodnikiem kwasu octowego) na grupy wodorotlenowe glikozy, produkuje się ester, trójoctan celulozy wg schematu:

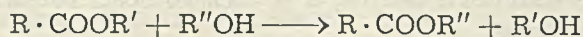


Trójoctan jest nierozpuszczalny w acetonie, a udział grup acetylowych w tym produkcie wyraża się liczbą 44%. Dopiero po częściowej hydrolizie trójoctanu otrzymuje się substancję rozpuszczalną w acetonie i zawierającą mniejszą ilość grup acetylowych (37—41%), z której wytwarza się właśnie włókna jedwabiu octanowego. Do pokrewnej grupy estrów posiadających znaczenie jako substancje błonotwórcze należą np. propionian, acetopropionian, acetomaślan celulozy i in.

Również nitrogliceryna i bawełna strzelnicza (nitroceluloza) są estrami, odgrywającymi w technice wytwórczej materiałów wybuchowych ważną rolę. Ale i w wielu innych przypadkach przemysł korzysta z reakcji estryfikacji lub z procesów pokrewnych.

Działając w fazie ciekłej kwasami organicznymi na olefiny w temp. 100—300°C, pod ciśnieniem rzędu 200 at, przy współdziałaniu katalizatorów (jak H₂SO₄, BF₃, ZnCl₂) uzyskuje się estry-rozpuszczalniki, np. octan amyłu i in. Przez przyłączenie kwasów do związków nienasyconych w obecności soli Cd, Zn, B albo związków kakodylowych otrzymuje się pochodne o charakterze estrów; do tej grupy należy np. powstający na skutek połączenia kwasu octowego z acetylenem octan winylu. Również szereg takich substancji, jak aldehydy można zestryfikować w obecności katalizatorów (np. AlCl₃).

Wreszcie niemałe znaczenie praktyczne uzyskały dwa różne procesy nazywane: alkoholizą i acydolizą. Pierwszy opiera się na reakcji między alkoholami i estrami, prowadzącej do wymiany rodników alkoholowych wg schematu



Reakcja ta, stosowana do produkcji niektórych emulgatorów oraz alkoholu poliwinylowego, zachodzi w temp. 100 do 250°C w obecności różnych alkoholanów, działających tu katalitycznie. Acydoliza zaś jest analogicznym procesem między kwasami organicznymi i estrami, prowadzącymi do wymiany rodników kwasowych wg ogólnego wzoru



I ta reakcja, służąca do modyfikowania np. tłuszczów naturalnych i syntetycznych, jakkolwiek oporniej niż poprzednia, zachodzi przy współdziałaniu takich katalizatorów, jak siarczan rtęciowy lub trójfluorek boru.

7. Hydroliza

Zakres zjawisk i procesów hydrolizy, posiadających znaczenie w chemii przemysłowej, jest szczególnie obszerny, obejmując obok ścisłej fabrykacji półproduktów organicznych również i inne, różne i odległe od siebie dziedziny wytwórcze. To właśnie zróżnicowanie technologiczne utrudnia w pewnym stopniu zdefiniowanie istoty procesu hydrolizy. Niewystarczające bowiem byłoby zacieśnienie pojęcia hydrolizy do przypadków rozkładu pod wpływem wody takich soli, które powstały ze słabych kwasów i słabych zasad.

Bardziej zbliżone do istoty rzeczy jest stwierdzenie, że przez hydrolizę rozumiane są procesy, w których pod wpływem wody, ale często i przy bezpośrednim współdziałaniu różnych innych czynników chemicznych i biochemicznych następuje określony rozkład związków organicznych i nieorganicznych. Stopniowo jednak w praktyce przemysłowej pojęcie hydrolizy zostało rozszerzone dalej zarówno na tzw. reakcje addycyjne, w których związki nienasycone przyłączają wodę, jak i na reakcje zmierzające — przy czynnym współdziałaniu wody — do zastępowania innych podstawników przez grupy hydroksylowe; pojęciem hydrolizy objęto nawet niektóre procesy typowo syntetyczne, znajdujące swój ogólny wyraz w czterech reakcjach Grignarda (syntezy węglowodorów, drugorzędowych alkoholi z aldehydów, trzeciorzędowych alkoholi z ketonów i z kwasów organicznych), w których istota procesu polega na przyłączaniu atomów wodorowych wody do syntetyzowanych cząsteczek.

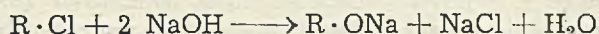
To zróżnicowanie stanie się znacznie bardziej wyraziste, gdy zestawi się choćby tylko najważniejsze procesy organiczne, stosowane na skalę przemysłową, a których podstawą są reakcje typu hydrolitycznego. Tak więc do tej grupy zalicza się:

- 1) kwasową i enzymatyczną hydrolizę skrobi,
- 2) hydrolizę zmierzającą do produkcji cukru drzewnego np. ciśnieniowo-perkolacyjną hydrolizę celulozy,
- 3) hydrolizę ciał bogatych w pentozany w celu uzyskania furfurołu,
- 4) hydrolizę ciał białkowych,
- 5) hydrolizę wszelkich estrów, a w szczególności rozszczepianie tłuszczów przez zmydlanie,

- 6) przyłączanie wody do związków nienasyconych,
- 7) hydrolizę chloropochodnych alifatycznych,
- 8) hydrolizę chloropochodnych aromatycznych,
- 9) hydrolizę amin szeregu aromatycznego,
- 10) hydrolizę aromatycznych związków sulfonowych metodą stapiania.

Z punktu widzenia wytwarzania półproduktów szeregu aromatycznego i alifatycznego szczególnie wielkie znaczenie posiadają procesy pozwalające na zastępowanie chlorowców, grup aminowych i sulfonowych przez grupę wodorotlenową. Z jednej strony bowiem fenole oraz naftole odgrywają w syntezach aromatycznych bezpośrednio zupełnie czołową rolę, z drugiej zaś strony istnienie grupy wodorotlenowej w związkach aromatycznych w wysokim stopniu ułatwia wprowadzenie do cząsteczki różnorodnych dalszych podstawników.

Hydrolizę chlorowcopochodnych aromatycznych przeprowadza się wg schematu



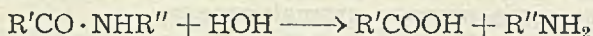
Tworzące się w procesie fenolany są rozpuszczalne w wodzie; zadając jednak takie roztwory kwasami (HCl, H₂SO₄, SO₂, CO₂) można wydzielić wolne fenole.

Również substancje wyjściowe o schlorowanych łańcuchach bocznych hydrolizuje się do odpowiednich alkoholi względnie aldehydów. Tak np. hydroliza chlorku benzyłu C₆H₅CH₂Cl, realizowana w temperaturze ok. 100°C, przy katalitycznym współdziałaniu węgla sodowego, prowadzi do alkoholu benzyłowego, a benzaldehyd uzyskuje się przez hydrolizę chlorku benzalu, działając rozcieńczonym kwasem siarkowym w obecności chlorku żelazowego. Natomiast aminozwiązki hydrolizuje się albo bezpośrednio w środowisku kwaśnym, stosując H₂SO₄ lub H₃PO₄, temperaturę ok. 200°C i średnie ciśnienia ok. 15 at — uzyskując np. α-naftol z α-naftyloaminy, albo pośrednio — przez dwuazowanie i wygotowanie produktu przejściowego w roztworze wodnym. Wreszcie aromatyczne związki sulfonowe hydrolizuje się przez stapianie z alkaliami, o czym mowa będzie później.

Wymienionymi metodami uzyskuje się więc tak ważne i tak szeroko stosowane w praktyce przemysłowej półprodukty, jak fenole i naftole, aromatyczne kwasy hydroksysulfonowe, kwasy hydroksyaminosulfonowe itp.

Proces hydrolizy substancji organicznych w przeciwieństwie do hydrolizy soli nieorganicznych zachodzi na ogół nie tylko powoli, ale i bardzo opornie. Aby go przyspieszyć i ułatwić, trzeba niejednokrotnie odwołać się do pomocy katalizatorów lub biokatalizatorów (enzymów) i innych materiałów pomocniczych jak zasady, kwasy oraz sole niektórych metali. Do stosowanych w tych procesach odczynników — oprócz wody i pary wodnej — należą: rozcieńczone kwasy mineralne, alkalia oraz pewne

enzymy jak karbohydryzy powodujące rozerwanie wiązań glukozydowych (celulozy, skrobi), proteazy hydrolizujące wiązania peptydowe wg ogólnego schematu



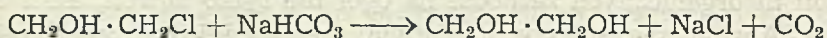
i wreszcie esterazy hydrolizujące niektóre estry (tłuszcze).

Z przemysłowo ważnych operacji opartych na reakcjach hydrolizy można przytoczyć przykładowo następujące: mieszaninę glikozy, maltozy i dekstryn otrzymuje się przez zhydrolizowanie skrobi pod ciśnieniem ok. 3 at; gotując odpadkowe surowce rolnicze zasobne w pentozany (plewy owsiane, kaczany kukurydzy odpadki lniane itd.) z 10-proc. kwasem siarkowym, pod ciśnieniem ok. 7 at w wyniku hydrolizy uzyskuje się bardzo cenny materiał, wspomniany kilkakrotnie furfuroł; hydrolizując celulozę systemem ciśnieniowo-perkolacyjnym przebudowuje się strukturalnie celulozę w cukier drzewny, jak to zreferowano już poprzednio (cz. III. rozdz. 10).

Ogromne znaczenie przemysłowe posiadają procesy hydrolitycznego rozszczepiania i zmydlenia tłuszczów. Jeżeli chodzi o produkcję wolnych kwasów tłuszczowych, to w rachubę mogą wchodzić dwie różne metody: ciśnieniowa i bezciśnieniowa. W przypadku pierwszym działa się silnie przegrzaną parą wodną (o temperaturze ok. 200—220°C), stosując równocześnie ciśnienia dochodzące do 60 at. Czasem wprowadza się do środowiska reakcyjnego tlenki metali, jak ZnO, CaO, jako katalizatory — wtedy ciśnienie może być obniżone do ok. 10 at, a temperatura do ok. 150°C.

Według metody bezciśnieniowej zazwyczaj stosuje się katalizatory, którymi są: kwas siarkowy, kwasy naftalenosulfonowe, kwasy alkilosulfonowe i in.; substancje te w procesie hydrolizy spełniają dodatkowe funkcje emulgatorów w stosunku do reagujących w fazie ciekłej materiałów (oleju i wody), toteż ich zużycie jest stosunkowo znaczne. Wreszcie celem hydrolitycznego rozszczepienia tłuszczów może być produkcja soli kwasów tłuszczowych czyli mydła. Wówczas prowadzi się hydrolizę w środowisku silnie alkalicznym, najczęściej za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego, a czasem za pomocą ługu potasowego albo nawet mleka wapianego.

W technologii związków alifatycznych stosuje się wiele innych przemian opartych na reakcjach typu hydrolizy. Na przykład działając w temp. 70—80°C na 40-proc. roztwór chlorohydryny etylenu równoważną ilością kwaśnego węglanu sodowego otrzymuje się glikol etylenowy wg schematu



Przez hydrolizę dwuchloroetanu w obecności roztworu węglanu sodowego, pod ciśnieniem ok. 100 at w temp. 170—190°C otrzymuje się również glikol etylenowy. Hydrolizując wiele innych chloropochodnych alifatycznych można uzyskać różne alkohole: np. z chlorku izobutyłu — alkohole

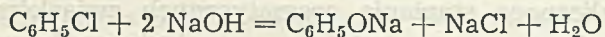
izobutyłowe, z chlorków pentanów w obecności oleinianu sodowego $C_{18}H_{33}O_2Na$ i pod działaniem roztworu wodorotlenku sodowego — alkohole amyłowe, z chlorku allilu — alkohol allilowy itp. Ale z chlorku allilu reagującego z kwasem podchlorawym tworzy się również mieszanina dwuchorohydryn, z których przez hydrolizę można otrzymać glicerynę. Wreszcie alkohol allilowy zadawany kwasem podchlorawym daje jednoclorohydrynę gliceryny $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, która może być zhydrolizowana do gliceryny (cz. III, rozdz. 9).

Podobnie i uwodnienie związków nienasyconych doczekało się interesującej realizacji w okresie ostatniej wojny: opracowano wówczas metodę ciągłą uwodniania propylenu do alkoholu izopropylowego, operując ciśnieniami rzędu 200—250 at i katalizatorem zbudowanym z niższych tlenków wolframu, aktywowanych małym dodatkiem tlenku cynku, a osadzonym na żelu kwasu krzemowego.

W zakresie półproduktów szeregu aromatycznego największe znaczenie posiadają procesy hydrolizy chlorowcopochodnych¹³, a przede wszystkim chlorobenzenu do fenolu. Fenol przez długi okres czasu zajmował zupełnie podrzędne stanowisko w grupie półproduktów aromatycznych. Ale gwałtowny rozwój produkcji tworzyw sztucznych, syntetycznych włókien i garbników spowodował w ostatnich dziesięcioleciach radykalną zmianę: fenol stał się poszukiwanym materiałem wyjściowym. Produkcja fenolu ze smoły z węgla kamiennego nie była nadal w stanie zaspokoić rosnącego zapotrzebowania. Dzięki temu powstał i znalazł zastosowanie w przemyśle szereg metod syntetycznych. Do najważniejszych w tej grupie należą:

1. Hydrolityczna wymiana grupy sulfonowej na wodorotlenową przez alkaliczne stapianie kwasu benzenosulfonowego.

2. Wysokociśnieniowa metoda Dowa i Bergiusa, polegająca na alkalicznej hydrolizie chlorobenzenu w fazie ciekłej; jest to proces ciągły, katalityczny, (katalizator na podstawie Cu), przebiegający w temperaturze ok. $370^\circ C$ i pod ciśnieniem ok. 280 at wg schematu

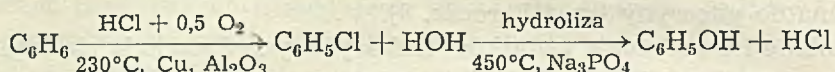


W procesie tym powstaje ubocznie eter dwufenylowy $C_6H_5O \cdot C_6H_5$. Wprowadzając jednak do obiegu 10% eteru, podwyższa się wydajność fenolu, która osiąga tu 94% wydajności teoretycznej, a obniża się ilość produktów ubocznych.

3. Bezciśnieniowa hydroliza chlorobenzenu pod działaniem pary wodnej przegrzanej do wysokiej temperatury ($350^\circ C$ i wyżej) w obecności katalizatora. Jako substancje kontaktowe stosuje się zwykle żel kwasu krzemowego z domieszkami takich metali, jak Sn, Mg, Ni, Co, Ni, Cu, z wyjątkiem Fe, które nie może znajdować się w kontakcie.

4. Nowa metoda Raschiga, polegająca na działaniu chlorowodorem i tlenem powietrza w obecności katalizatora na pary benzenu. Wówczas w jednym procesie zachodzą równocześnie dwie reakcje: tworzenia się

chlorobenzenu i jego hydrolizy, przy czym do produkcji fenolu zużywa się w zasadzie tylko benzen i tlen powietrza. Ponieważ zaś reakcja tworzenia się chlorobenzenu jako produktu pośredniego jest egzotermiczna, więc ilość doprowadzonego z zewnątrz ciepła, potrzebnego m. in. do azotropowego odparowania wody, jest nie duża. Metoda ta — nie rozwinięta szerzej w Europie — polega na tworzeniu się i natychmiastowej hydrolizie chlorobenzenu wg schematów

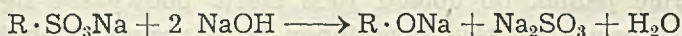


5. Ponadto fenol wytwarza się obecnie również metodą Hocka za pośrednictwem kumenu; o metodzie tej była mowa w rozdziałach poprzednich (cz. III, rozdz. 9).

8. Stapianie alkaliczne

Stapianie aromatycznych pochodnych sulfonowych z alkalicznymi w celu wymiany grupy SO_3H względnie grupy SO_3Na na grupę hydroksylową omawia się zwykle łącznie z procesami hydrolitycznymi zarówno ze względu na identyczne cele technologiczne, zmierzające do wymiany różnych podstawników na grupę wodorotlenową, jak i z powodu stosowania pokrewnej metody pracy. Ta zgodność celów jest jednak tylko częściowa i dlatego jest rzeczą słuszną, by ten proces jednostkowy wyodrębnić i traktować jako operację samodzielną. Stapianie alkaliczne stosuje się bowiem w technice przemysłowej nie tylko dla wymiany grupy sulfonowej na wodorotlenową, ale również w celu przeprowadzenia pewnych reakcji kondensacji. Na przykład stapiając β -aminoantrachinon z wodorotlenkiem potasowym KOH dzięki odszczepieniu dwóch cząsteczek wodoru uzyskuje się indantren. W tym i w analogicznych przypadkach kondensowania półproduktów stapianie alkaliczne przeprowadza się zasadniczo w środowisku bezwodnym, stosując często zmniejszone ciśnienie w celu szybkiego usunięcia z układu wody reakcyjnej.

Proces alkalicznego stapiania aromatycznych związków sulfonowych może być wyrażony przez następujący — analogiczny do procesu hydrolizy chlorowcopochodnych — schemat:



przy czym wchodzi tu w rachubę dwie możliwości wykonawcze: albo stosuje się stop stałego wodorotlenku sodowego, albo operuje się stężonym wodnym roztworem ługu sodowego. W tym ostatnim przypadku pracuje się z reguły pod zwiększonym ciśnieniem, a system ten pozwala na ograniczenie do minimum zjawiska zachodzenia reakcji ubocznych, w szczególności reakcji utlenienia. W procesach stapiania wodorotlenek potasowy działa znacznie silniej niż wodorotlenek sodowy; niemniej jednak ze względów ekonomicznych najczęściej w praktyce przemysłowej operuje się wodorotlenkiem sodowym.

Stapiając aromatyczne kwasy wielosulfonowe można ograniczać omawianą wymianę na grupy hydroksylowe, do jednej lub więcej grup sulfonowych; regulując poziom temperatury oraz dozując odpowiednio ilość wodorotlenku uzyskuje się kwasy hydroksysulfonowe. Np. z kwasu benzeno-m-dwusulfonowego przy zastosowaniu łagodniejszych warunków temperaturowych otrzymuje się kwas 1-fenolo-sulfonowy-3; w wyższych temperaturach i przy doprowadzeniu odpowiednio większej ilości NaOH dochodzi się do rezorcyny. Wreszcie należy zaznaczyć, że w pochodnych naftalenowych grupa sulfonowa usytuowana w pozycji α ulega przy alkalicznym stapianiu łatwiej wymianie na grupę OH niż w pozycji β .

Do najważniejszych półproduktów uzyskanych sposobem alkalicznego stapiania można zaliczyć:

1. Fenol — otrzymywany metodą opartą na stapianiu, konkuruje z powodzeniem z produktem uzyskiwanym innymi metodami.

2. Rezorcynę — stosowaną jako składnik bierny przy wytwarzaniu barwników azowych oraz jako półprodukt do syntezy niektórych barwników ftaleinowych, do wyrobu ważnych preparatów farmaceutycznych, do produkcji garbników syntetycznych itd.

3. β -Naftol — stosowany na dużą skalę do wyrobu naftoelanów (naftoli AS) jako składników biernych do produkcji barwników lodowych, a nadto do fabrykacji stabilizowanych związków dwuazowych oraz innych półproduktów wyższego rzędu, jak kwasy H, J, K, i in., posiadających szerokie zastosowanie w syntezie barwników.

4. Hydroksyantrachinon i dwuhydroksyantrachinony — służące do produkcji chinizaryny, alizaryny, niektórych barwników zaprawowych,

5. Etyloamino-p-krezol, dwuetylo-m-aminofenol, kwas 5-hydroksytrójmelitowy i in. — mające zastosowanie głównie w procesach syntezy barwników.

Przykładowo można przytoczyć tu niektóre szczegóły dotyczące procesów wytwarzania półproduktów aromatycznych metodą stapiania alkalicznego. Tak więc przez stapianie benzenosulfonianu sodowego z bezwodnym NaOH dochodzi się do fenolu względnie początkowo do fenolanu sodowego C_6H_5ONa . Na 1 kmol sulfonianu wprowadza się do reakcji 2,5 kmola wodorotlenku sodowego, podnosząc stopniowo temperaturę stopu do 320—340°C. Powierzchnię stopu pokrywa się ostrym strumieniem pary wodnej w celu odcięcia dostępu powietrza i uniknięcia zjawiska utleniania. Pomimo to ubocznie tworzą się nieduże ilości np. dwufenylu $HOC_6H_4 \cdot C_6H_4OH$, eteru dwufenylowego $C_6H_5OC_6H_5$ i in.

Proces ten można przeprowadzić również w innych, łagodniejszych warunkach. Stosuje się w tym przypadku stężony (75-proc.) roztwór gorącego ługu, do którego bardzo małymi partiami przy ciągłym mieszaniu wprowadza się 50-proc. roztwór benzenosulfonianu sodowego. Ilość produktów ubocznych jest przy tym systemie znacznie mniejsza, a wydajność fenolu

dochodzi do 96% wydajności teoretycznej. Wymienionymi metodami stapiania uzyskuje się również i inne pochodne wodorotlenowe, np. β -naftol z soli sodowej kwasu naftalenosulfonowego-2.

Produkcja kwasu H z naftalenu należy w technologii barwników syntetycznych do zadań zupełnie podstawowych ze względu na wielostronne zastosowanie tego kwasu. Proces ten realizuje się w szeregu operacji. W stopniu pierwszym przeprowadza się naftalen przez reakcję z oleum w kwas naftalenotrójsulfonowy-3,6,8; oczyszczony półprodukt jest materiałem wyjściowym w stopniu następnym. Uzyskany kwas trójsulfonowy traktuje się teraz stężonym kwasem azotowym tak, aby uzyskać półprodukt wyższego rzędu, kwas 1-nitronaftaleno-trójsulfonowy-3,6,8. Opisanymi metodami redukuje się w następnej operacji grupę nitrową, by dojść do tzw. kwasu Kocha, tj. kwasu 1-aminonaftalenotrójsulfonowego-3,6,8. W czwartym i ostatnim stopniu przeróbki stapiając ten kwas trójsulfonowy z 50-proc. roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze ok. 180°C, pod ciśnieniem 6 at uzyskuje się kwas H czyli kwas 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6. Analogicznie wytwarza się np. kwas Gamma, tj. kwas 2-amino-8-hydroksynaftalenosulfonowy-6 oraz kwas J czyli 2-amino-5-hydroksynaftaleno-sulfonowy-7 i inne¹⁴.

9. Alkilowanie, arylowanie i procesy pokrewne

Procesy te polegają głównie na wymianie wodoru grupy wodorotlenowej, aminowej, czwartorzędowej zasady amoniowej, a również wodoru związanego bezpośrednio z atomem węgla związków organicznych na rodniki alkilowe, aryłowe i ewentualnie alkoksyłowe.

Podkreślono już poprzednio z całym naciskiem, jak wielką rolę odgrywa katalityczne alkilowanie węglowodorów parafinowych w nowoczesnym przemyśle naftowym; w ten sposób wytwarza się dziś najlepsze, wysoko-oktanowe paliwa do silników lotniczych. Stopniowo wzrastało znaczenie wprowadzania rodników alkilowych, szczególnie od metylowego do amyłowego oraz oleilowego, lauryłowego i in., a także rodników aryłowych, np. fenyłowego czy naftyłowego w wielu procesach przetwórczych przemysłu chemicznego.

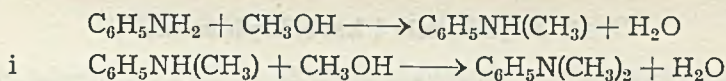
Jako środki alkilowania termicznego, a jeszcze częściej katalitycznego, mogą być stosowane różne substancje. Największe jednak znaczenie w operacjach przemysłowych posiadają: alkohole, jak metanol i etanol, aldehydy, olefiny — alkilujące np. węglowodory parafinowe, w obecności takich katalizatorów, jak AlCl_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , BF_3 , HF i in., ponadto chlorki i bromki alkilów, estry alkilowe aromatycznych kwasów sulfonowych, siarczany alkilów itp., a w specyficznych i sporadycznych przypadkach takie nawet związki, jak dwuazometan $\text{CH}_2 : \text{N} : \text{N}$.

Wprowadzanie grup alkilowych do związku organicznego może mieć charakter albo przyłączania, albo też podstawiania. Przyłączanie zachodzi, np.

gdą do atomu azotu trzeciorzędowej grupy aminowej wchodzi chlorowcoalkil albo ester alkilowy; podstawienie zaś może odnosić się do atomów wodoru w wymienionych poprzednio grupach (OH, NH₂ i in.), albo też do atomów wodoru związanych bezpośrednio z węglami łańcucha lub pierścienia.

Przykładowo można wskazać, że w takich właśnie procesach otrzymuje się przemysłowo: metylo-, etylo-, etoksy- i benzynocelulozę albo eter etylowy glikolu etylenowego przez alkilowanie alkoholu etylowego tlenkiem etylenu, albo ważne półprodukty dla fabrykacji syntetycznych środków zapachowych np. etery alkiloarylowe, jak anizol C₆H₅OCH₃, etery etylowy i butylowy β-naftolu. W operacjach łańcuchowych można tą metodą wytwarzać wciąż nowe materiały wyjściowe o dużej skali zastosowań przemysłowych. Na przykład przez katalityczne alkilowanie benzenu propylenem otrzymuje się kumen C₆H₅ · CH(CH₃)₂; pochodne kumenu są stosowane do inicjowania procesu kopolimeryzacji butadienu i styrenu w fabrykach sztucznego kauczuku; materiałem wyjściowym zaś do produkcji styrenu jest katalitycznie zalkilowany benzen, mianowicie etylobenzen itd.

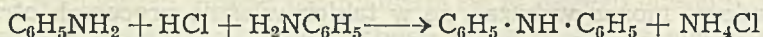
Bardzo ważną grupą w tej dziedzinie są procesy katalitycznego alkilowania pierwszorzędowych amin aromatycznych. W tych przypadkach chodzi o przyłączenie grup alkilowych do atomu azotu w celu przejścia od amin pierwszorzędowych do drugo- i trzeciorzędowych. Te półprodukty mają duże zastosowanie w dziedzinie fabrykacji barwników syntetycznych. Czynniki alkilującymi są zwykle alkohole, czasem również chlorowcoalkile, a wreszcie metylowe lub etylowe estry kwasu siarkowego. Zasadnicza reakcja przebiega dwustopniowo, np. przy metylowaniu aniliny w myśl równań



Dwumetyloanilinę uzyskuje się przemysłowo z wydajnością dochodzącą przy czystych produktach wyjściowych do ok. 97% wydajności teoretycznej, przepuszczając pary aniliny i eteru metylowego O(CH₃)₂ w temp. 230—295°C ponad aktywowanym tlenkiem glinu (albo ThO₂, SiO₂) jako katalizatorem.

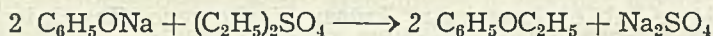
Znaczenie procesów alkilowania w syntezach chemicznych polega również i na tym, że te same materiały wyjściowe, alkilowane tymi samymi metodami, lecz innymi rodnikami alkilowymi wykazują duże zróżnicowanie właściwości fizycznych, chemicznych, a nawet fizjologicznych. Często stopniowanie tych właściwości rozwija się równolegle do ilości i jakości rodników alkilowych wprowadzanych do cząsteczki. Takie zjawiska można stwierdzić w stopniowaniu odcienia i natężenia barwy w barwnikach, własności toksycznych lub terapeutycznych leków itp. Na przykład wprowadzając różne grupy alkilowe do kwasu barbiturowego można zmieniać aktywność fizjologiczną leku; po dołączeniu grupy alkilowej do rdzenia rezorcyny wzmacnia się jej działanie bakteriobójcze itd.

W zakresie przemysłu barwnikowego poważne znaczenie posiada również proces arylowania amin aromatycznych. Z aniliny w obecności chlorowodoru, w temperaturze ok. 200°C i pod ciśnieniem 6 at uzyskuje się np. półprodukt wyższego rzędu, dwufenyloaminę. Reakcja arylowania zachodzi tu wg schematu



Wreszcie i pokrewny proces tzw. alkoksylowania znalazł szersze zastosowanie zarówno do wyrobu niektórych cennych półproduktów, jak i bezpośrednio w syntezie tych barwników azowych względnie kadziowych, które mogą być stosowane do barwienia jedwabiu octanowego. W procesie tym można korzystać z różnych materiałów pomocniczych i opierać się na różnych metodach pracy. Najczęściej jednak stosowana operacja polega na działaniu metanolu względnie etanolu na chlorowcopochodne węglowodórów aromatycznych w obecności katalizatora (Cu), w stosunkowo niskich temperaturach oraz pod ciśnieniem rzędu kilku lub kilkunastu at. Np. działając metanolem na *o*- lub *p*-nitrochlorobenzen w obecności katalizatora oraz wodorotlenku sodowego, w temp. 110°C i pod ciśnieniem 5—6 at otrzymuje się *o*- względnie *p*-nitroanizol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)$, z wydajnością ok. 96%. Redukując następnie grupę nitrową dochodzi się do anizydyny.

Alkoksyzwiązki aromatyczne można także uzyskać działając np. siarczanem dwuetylowym (albo dwumetylowym) na fenolany wg schematu



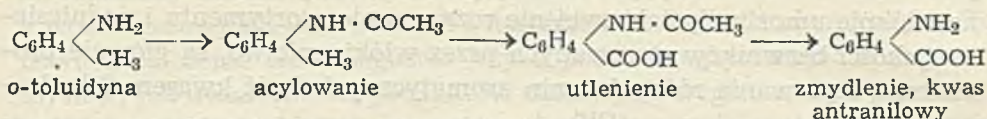
10. Acylowanie i karboksylowanie

W różnych operacjach przetwórczych, zmierzających do wytworzenia bardziej złożonych półproduktów organicznych zachodzi czasem konieczność ograniczenia reakcji tylko do pewnych, ściśle określonych grup czy podstawników istniejących w przetwarzanym związku. Wówczas inne podstawniki lub grupy muszą być „zablokowane”, tj. wyłączone z danego procesu przetwórczego.

Jeżeli np. z *o*-toluidyny $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ ma się uzyskać przez utlenienie grupy metylowej kwas antranilowy $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$

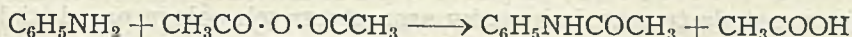
to konieczne jest zabezpieczenie grupy aminowej przed utlenieniem. Może to być przeprowadzone np. przez acylowanie czyli związanie grupy aminowej z resztą kwasową. Po dokonanych zaś utlenieniu grupy metylowej do COOH trzeba ponownie odłączyć grupę acylową przez zmydlenie (hydroлизę). Ostatecznie więc przebieg całego procesu: utleniania, acylowania np.

bezwodnikiem kwasu octowego i zmydlenia wyrazi się następującymi wzorami schematycznymi:

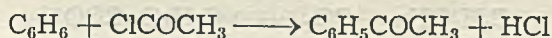


Podobnie w procesach nitrowania amin aromatycznych zablokowane się grupę aminową przez acylowanie przed utleniającym działaniem kwasu azotowego, a w procesie przetwarzania *o*- lub *p*-krezolu w aldehyd bądź w kwas salicylowy zabezpiecza się grupę wodorotlenową przez acylowanie (estryfikację) kwasem siarkowym przed możliwością utlenienia. Oczywiście, iż acylowanie może mieć i ma również samodzielne znaczenie w procesach tworzenia półproduktów.

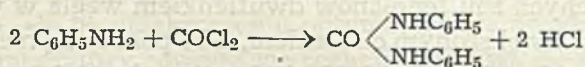
Czynnikami acylującymi są przede wszystkim kwasy i bezwodniki kwasów organicznych, wchodzące w reakcję z grupą aminową, oraz chlorobezwodniki. Również bardzo energicznym i często stosowanym w przemyśle odczynnikiem acylującym jest fosgen. Stosowanie bezwodników kwasowych ma tę zaletę, że reakcja przebiega bez wydzielania wody; przykładem może być produkcja acetanilidu z aniliny i bezwodnika kwasu octowego



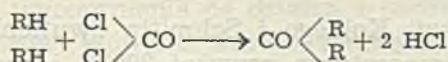
Chlorobezwodniki kwasów organicznych, działając na węglowodory aromatyczne w obecności katalizatorów (np. AlCl_3) przy oddzieleniu chlorowodoru, acylują je, prowadząc do utworzenia ketonów. Tak z benzenu powstaje np. acetofenon



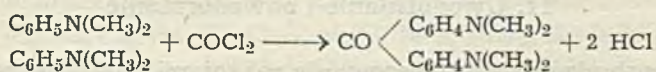
Wreszcie zastępując chlorki kwasów organicznych fosgenem, wprowadza się czynnik w najwyższym stopniu aktywny, którego oba atomy chloru mogą być wykorzystane w procesach przebudowy. Z aminami pierwszorzędowymi fosgen tworzy pochodne mocznika, np.



Podobnie reaguje fosgen z aminami drugorzędowymi, a z węglowodorami aromatycznymi daje symetryczne ketony wg wzoru



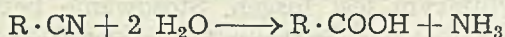
Reakcja fosgeny z dwumetyloaniliną, tj. z aminą trzeciorzędową, jest jedną z metod produkcji ketonu Michlera, tak ważnego półproduktu w syntezach barwników dwu- i trójarylometanowych¹⁵. Reakcja ta przebiega wg następującego schematu



czterometylodwuaminobenzofenon, tj. keton Michlera

Natomiast wspomniane już kilkakrotnie naftole (AS), które jako składniki bierne w syntezie barwników azowych tworzonych wprost na włóknie umożliwiły tak wybitnie rozszerzenie asortymentu i podniesienie jakości barwników stosowanych przez włókiennictwo, są głównie produktami acylowania różnych amin aromatycznych bądź kwasem 2-hydroksynaftoesowym-3 $\left(C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \right)$, bądź też innymi wielopierścieniowymi kwasami organicznymi (np. kwasem β -hydroksyantracenowym).

Również tworzenia kwasów karboksylowych czyli, wprowadzanie grupy karboksylowej do pierścieni aromatycznych, możliwe do urzeczywistnienia za pomocą różnych metod, posiada duże znaczenie w technologii półproduktów. Jedną z najważniejszych metod stosowanych obecnie bardzo szeroko do syntezy pochodnych karboksylowych jest katalityczne utlenianie związków wielopierścieniowych lub jednopierścieniowych z różnymi podstawnikami (rozd. 2.12). Dalszą możliwością jest zmydlanie nitryli aromatycznych wg ogólnego schematu

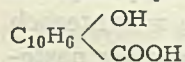


W ten sposób otrzymuje się kwas benzoesowy. Szczególnie ważna i interesująca metoda tworzenia kwasów aromatycznych polega na oddziaływaniu dwutlenku węgla na fenole względnie fenolany sodowe. Przebieg tej reakcji uzależniony jest od poziomu temperatury. Działając więc np. na fenolan sodowy dwutlenkiem węgla w niskiej temperaturze uzyskuje się sól sodową estru kwasu węglowego



W wyższych temperaturach związek ten ulega przebudowie na orto- lub w pewnych wypadkach na *p*-salicylan sodowy $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COONa} \end{matrix}$. W procesach tych posłużyć się można albo reakcją Kolbego i Schmitta, polegającą na traktowaniu suchych soli fenolanów dwutlenkiem węgla w wyższych temperaturach i pod zwiększonym ciśnieniem, albo pokrewną metodą Marassea, operującą CO_2 pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności węglanu potasowego — przy czym związki aromatyczne (np. aminofenole) reagują nawet w roztworach wodnych.

Działając wg reakcji Kolbego i Schmitta dwutlenkiem węgla np. na suchy β -naftol w temperaturze powyżej $200^\circ C$ i pod zwiększonym ciśnieniem uzyskuje się z dobrymi wydajnościami kwas hydroksynaftoesowy



11. Uwodornianie i odwodornianie

Od czasu rozbudzenia zainteresowania reakcjami katalitycznego uwodorniania przez P. Sabatiera i J. B. Senderensa (1902 r.) oraz E. Orłowa (1908 r.)

zostały powołane do życia, a następnie i potężnie rozwinięte liczne działy nowoczesnej chemii przemysłowej, oparte na podstawie uwodornienia, a wodór gazowy stał się wielkim i dostępnym surowcem chemicznym. To bowiem założenie technologiczne leży u podstaw egzystencji takich przemysłów, jak uwodornienie produktów naftowych, węgla, smoły i prasmoły, naftalenu i paku, jak synteza węglowodorów gazowych, ciekłych i stałych, alkoholi od metanolu i etanolu do produktów wielkocząsteczkowych, jak rafinacja paliw ciekłych i smarów, utwardzanie tłuszczów, przebudowa nitryli do amin pierwszorzędowych, a izonitryli — do amin drugorzędowych, redukcja nitrozwiązków, grup karboksylowych, aldehydowych i wiele innych.

W procesach tych w zależności od warunków pracy i zastosowanych katalizatorów zachodzić mogą różne reakcje: przyłączania i podstawiania atomów wodoru, wiązania tlenu, siarki lub azotu, oraz uwodorniania destrukcyjnego.

Na przykład — aby ograniczyć się do kilku tylko przykładów — nienasycony izooktylen traktowany wodorem w odpowiednich warunkach temperatury i ciśnienia przyłączając wodór przechodzi w izooktan; oleina, $(C_{17}H_{33}COO)_3 \cdot C_3H_5$ przyłączając w reakcji katalityczno-ciśnieniowej trzy cząsteczki wodoru przetwarza się w stearynę $(C_{17}H_{35}COO)_3 \cdot C_3H_5$; kwas stearynowy $C_{17}H_{35}COOH$ redukowany wodorem daje alkohol stearynowy; fenol zaś poddawany uwodornieniu tworzy cykloheksanol; uwodornienie naftalenu pod ciśnieniem ok. 25 at prowadzi do tetraliny względnie dekaliny. Takich reakcji zna chemia przemysłowa całe szeregi.

Ponieważ w procesach uwodorniania operuje się różnymi materiałami wyjściowymi — związkami pod względem budowy chemicznej od najprostszyc, jak CO, do najbardziej skomplikowanych, jak węgle — oraz różnymi założeniami technologicznymi, jest więc zrozumiałe, że i warunki pracy muszą być tu bardzo zróżnicowane. Na ogół można jednak ustalić, że reakcje uwodorniania są z reguły egzotermiczne; ma to o tyle znaczenie praktyczne, że podwyższone temperatury przyspieszają wprawdzie przebieg uwodorniania, ale po przekroczeniu optymalnej dla uwodornianego surowca granicy temperatury równowaga reakcji przesuwa się w kierunku przeciwnym. Albowiem uwodornienie i odwodornienie są najczęściej reakcjami związanymi i odwracalnymi. Konsekwencją tego stanu rzeczy jest dążenie do oparcia reakcji uwodorniania na działaniu bardzo aktywnych i selektywnych katalizatorów. Wówczas bowiem można by pracować w niższych temperaturach, a więc bez obawy spowodowania odwrócenia kierunku reakcji. Substancje katalizujących procesy uwodorniania jest bardzo dużo, jednak większość z nich przy zmianie warunków ruchowych ułatwia również proces odwrotny, tj. odwodornienie.

Do stosowanych przemysłowo katalizatorów uwodorniania zalicza się: Ni, Co, Pt, Pd, Fe, Ca, Ba, Bi, CuO, MnO, NiO, NiO₂, ZnO, MgO, ThO₂, oraz rozliczne ich kombinacje np. Cu + Ni + Co, albo NiO + CuO, albo Mn + ThO₂ itd. W odpowiednich warunkach ruchowych działają one selek-

tywnie, umożliwiając osiągnięcie zamierzonego celu uwodornienia lub odwodornienia.

Większość tych reakcji połączona jest z silną kontrakcją objętościową gazów, toteż ciśnienie wywiera korzystny wpływ na szybkość i stopień uwodornienia a czasem nadaje nawet kierunek reakcji zasadniczej. Na przykład działając wodorem pod nieznacznym ciśnieniem na benzaldehyd uzyskuje się alkohol benzyłowy; pod wysokim ciśnieniem uwodornienie idzie znacznie dalej, przebudowując benzaldehyd na toluen.

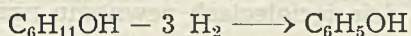
Uwodornianie przeprowadza się obecnie coraz częściej systemem ciągłym, w fazie gazowej, przy kontakcie umocowanym nieruchomo. Wg systemu okresowego proces uwodornienia przeprowadza się zwykle w autoklawach ciśnieniowych, zaopatrzonych w mieszadłach, pracuje się w fazie ciekłej, a rozdrobniony katalizator znajdujący się w zawiesinie w uwodornionym produkcie musi być następnie z niego usunięty i ewentualnie zregenerowany. Jest zrozumiałe, że w tych warunkach wymagania dotyczące jakości i wytrzymałości materiałów, z których buduje się reaktory i inne części aparatury ciśnieniowej są szczególnie wysokie.

Warunki ruchowe, podobnie jak katalizatory muszą być również każdorazowo dostosowane do zamierzonego zadania. Na przykład przy redukcji kwasów organicznych do alkoholi stosuje się temperatury od 200 do 300°C, ciśnienia od 150 do 300 at oraz katalizatory mieszane, złożone z Cu i Zn, aktywowane tlenkiem chromu; redukując natomiast aldehydy lub ketony do odpowiednich alkoholi stosuje się znacznie niższe temperatury, często nawet poniżej 100°C, niższe ciśnienia oraz znacznie aktywniejsze katalizatory, typu Ni lub Pt.

W zakresie fabrykacji organicznych półproduktów oraz w wielu innych procesach syntetycznych reakcje uwodornienia należą do zabiegów często stosowanych. O wielu takich syntezach była już mowa. Tu można wskazać dodatkowo na niektóre przykłady związane ściślej z techniką wytwarzania półproduktów. Na przykład z alkoholu propargilowego przez uwodornienie w zależności od odczynu środowiska reakcyjnego dochodzi się do aldehydu propionowego lub alkoholu allilowego; z tego samego materiału wyjściowego przez katalityczne utlenianie otrzymuje się sześciodwuindol, związek o dwóch wiązaniach potrójnych, który po uwodornieniu daje glikol, heksandiol, $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$; ten zaś utleniany kwasem azotowym tworzy kwas adypinowy. Do podobnego wyniku dochodzi się i inną drogą: przez uwodornienie fenolu uzyskuje się cykloheksanol $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$; służy on do produkcji zarówno kwasu adypinowego, jak i cykloheksanonu $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, posiadających dziś podstawowe znaczenie w dziedzinie produkcji tworzyw poliamidowych i włókien syntetycznych. Cykloheksanon jest ponadto półproduktem, który przez kondensację z aminami aromatycznymi prowadzi do barwników azowych. Wreszcie w destruktywnym typie uwodornienia otrzymuje się np. benzaldehyd z bezwodnika ftalowego, prowadząc proces

w fazie gazowej, w temperaturze ok. 350°C i przy użyciu katalizatora złożonego z bizmutu i z tlenku miedziowego z dodatkiem ZnO i MgO.

Również reakcje odwodornienia są ostatnio szerzej stosowane w chemii przemysłowej. Odwodornienie węglowodorów hydroaromatycznych, znajdujących się w ropach naftowych, w wyższych temperaturach i przy współdziałaniu katalizatorów (czerni platynowej lub palladowej) umożliwiło bezpośrednią i dużą produkcję węglowodorów aromatycznych. Jest też sprawą interesującą, jak znaczny wpływ na kierunek reakcji wywierają mogą w tych procesach katalizatory i warunki temperaturowe. Tak więc w niskiej temperaturze, w obecności aktywnych katalizatorów (Ni, Co) stosując wodór pod znacznym ciśnieniem, przeprowadza się wspomniane już uwodornienie fenolu do cykloheksanolu; cykloheksanol w obecności tego samego katalizatora (Ni), ale w temperaturze wysokiej (360°C) w procesie bezciśnieniowym oddaje wodór i przechodzi ponownie prawie ilościowo w fenol. Ten proces odwodornienia wyraża się równaniem



Jeżeli jednak obniży się temperaturę tylko do 280—320°C i katalizator niklowy zastąpi się miedzią lub miedzią i chromem, to odwodornienie cykloheksanolu będzie znacznie łagodniejsze, a głównym produktem będzie nie fenol, ale cykloheksanon. Ponadto w wielu innych przypadkach korzysta się z procesów katalitycznego odwodornienia. Przykładem może być odwodornienie alkoholu propargilowego, stosowane jako proces pośredni przy wyrobieniu aminopirydyny, lub też odwodornienie butadiolu w procesie wytwarzania butadienu; działając zaś amoniakiem na toluen w temp. 525—550°C, w obecności tlenku molibdenu jako katalizatora uzyskuje się w wyniku odwodornienia $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. Podobnie przez kondensację odwodorniającą tworzy się dwufenol z benzenu. Skala operacyjna uwodorniania i odwodorniania jest więc szeroka i zróżnicowana.

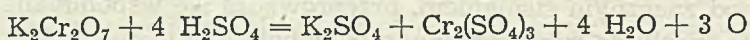
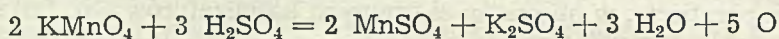
12. Utlenianie

Reakcje utleniania należą do szeregu najważniejszych operacji przetwórczych, stosowanych obecnie szeroko zarówno w technice wytwarzania półproduktów organicznych, jak i w wielu procesach otrzymywania produktów końcowych: barwników, leków, włókien i tworzyw syntetycznych, pachnideł, odczynników itp. W każdym z tych przypadków chodzi albo o wytworzenie materiałów przejściowych o możliwie dużej aktywności, albo też o złożone w swojej budowie chemicznej wytwory gotowe, o wielkim zasięgu użyteczności gospodarczej.

Ponieważ końcowa faza każdego utleniania związków organicznych prowadzi do otrzymywania produktów najprostszych i najmniej aktywnych tj. do CO_2 i H_2O , przeto jest zrozumiałe, że w omawianych tu procesach zmierza się tylko do utleniania częściowego czyli do zahamowania rozwoju reakcji utleniania w określonym, pośrednim punkcie. Ostatecznie istota rzeczy polega na tym, by z jednej strony nie dopuścić do spalania zupełnego

go danej substancji organicznej, z drugiej zaś by za pomocą różnych czynników utleniających wprowadzić do takiej cząsteczki tlen albo usunąć z niej jeden lub więcej atomów wodoru.

Do najczęściej i oddawna stosowanych w przemyśle chemicznym czynników utleniających należą różne związki nieorganiczne, wydzielające łątwo tlen, jak KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , PbO_2 , MnO_2 , woda utleniona, a wreszcie kwas podchlorawy i jego sole lub chlor odrywający atomy wodoru od przetwarzanych cząsteczek. Na przykład nadmanganian albo dwuchromian potasowy reagując z kwasami wg równań



wydzielają tlen atomowy, który działa jako silny środek utleniający. Podobnie mogą być stosowane jako czynniki oddające tlen i inne z wymienionych substancji. Trzeba jednak dodać, że zainteresowanie technologiczne uległo w ostatnich dziesięcioleciach pewnemu przesunięciu w kierunku użycia tlenu cząsteczkowego, a mianowicie tlenu powietrza lub czystego tlenu gazowego w operacjach katalitycznego utleniania ciał organicznych bądź to w fazie ciekłej, bądź też w fazie gazowej. Wreszcie do utleniania grup metylowych do karboksylowych w różnych związkach alkiloaromatycznych zaczęto stosować również rozcieńczony kwas azotowy. Utleniając np. toluen albo jego chloro- i nitropochodne stosuje się kwas o zawartości 15—30% HNO_3 ; reakcje te przeprowadza się jako procesy ciągłe i ciśnieniowe w naczyniach zbudowanych ze stopów chromoniklowych (V4A).

W zakresie tworzenia półproduktów organicznych zadania procesów utleniania można usystematyzować następująco:

1. Wprowadzanie atomów tlenu do cząsteczki bez zasadniczej zmiany jej struktury chemicznej. Ta grupa obejmuje bardzo znaczną ilość przypadków modyfikowania różnych związków chemicznych. Tak konwertuje się np. węglowodory lub alkohole pierwszorzędowe na aldehydy, aldehydy na kwasy albo alkohole drugorzędowe na ketony itp.

2. Odwodornienie danego związku z wytworzeniem wiązań nienasyconych pomiędzy atomami węgla w celu spotęgowania aktywności nowoutworzonego produktu, poddawanego bezpośrednio dalszej przeróbce np. przez polimeryzację czy kondensację.

3. Przebudowa cząsteczek bardziej zasadnicza, polegająca na wprowadzeniu atomów tlenu do pierścienia lub łańcucha węglowego względnie zastąpienie części pierścienia lub istniejącego podstawnika tlenem. Taki przypadek zachodzi przy utlenianiu naftalenu do bezwodnika ftalowego, a nawet do benzochinonu itp.

Ostatecznie metodą częściowego utleniania różnych materiałów wyjściowych uzyskuje się m. in. tak ważne półprodukty lub odczynniki pomocnicze, jak formaldehyd, bezwodnik octowy, lodowaty kwas octowy, tlenek etylenu, bezwodnik maleinowy, przeróżne alkohole i glikole, aldehydy, ketony, kwasy i estry, fenol, bezwodnik ftalowy, benzaldehyd, alkohol ben-

zylowy, kwas benzoesowy, kwas tereftalowy, acetofenon, antrachinon, oraz tak ważne produkty końcowe, jak np. indygo, alizaryna, kamfora, wanilina i wiele innych.

W zasadzie bardzo prosty zabieg utleniania powodował w praktyce przez wiele dziesięcioleci dość poważne trudności, połączone często z niemałym obniżeniem wydajności właściwych produktów.

Przed wszystkim więc węglowodory aromatyczne i ich pochodne są stosunkowo mało wrażliwe na działanie środków utleniających. W konsekwencji trzeba było stosować nadmiar środka utleniającego, wyższe temperatury i aktywniejsze katalizatory. Wówczas zaś, pomimo że w zasadzie zahamowanie procesu utleniania związków aromatycznych na etapie pośrednim jest łatwe, jednak przy użyciu nie tylko tak aktywnego katalizatora, jak platyna, ale nawet i katalizatorów o średniej aktywności reakcja utleniania przebiegała tak gwałtownie, że wyodrębnienie pożądaných półproduktów stawało się praktycznie — w danych warunkach ruchowych — niemożliwe.

Węglowodory alifatyczne utleniają się natomiast stosunkowo bardzo łatwo, ale zatrzymanie procesu w punkcie pośrednim jest z reguły jeszcze trudniejsze. Nawet przy ograniczeniu ilości czynnika utleniającego i przy dokładnym regulowaniu poziomu temperatury powstają w tych procesach mieszaniny związków o bardzo różnym stopniu utlenienia, które nielato rozdziela się na czyste substancje.

Dopiero w latach dwudziestych po zbadaniu olbrzymiej ilości możliwych katalizatorów operując umiejętnie różnymi parametrami ruchowymi, opanoowano procesy utleniania w sposób technologicznie zadowalający. Wpływ niektórych parametrów można przykładowo zilustrować na procesach coraz ostrzejszego utleniania naftalenu. Tak więc stosując niską temperaturę i łagodny środek utleniający (np. nadmanganian potasowy w środowisku alkalicznym), jako produkt główny otrzymuje się naftochinon $C_{10}H_8O_2$; wprowadzając silniejsze środki utleniania, uzyskuje się bezwodnik ftalowy $C_6H_4(CO)_2O$; podnosząc dalej temperaturę reagującej masy powyżej tej granicy, w której powstaje bezwodnik ftalowy, a przede wszystkim przedłużając czas zetknięcia z katalizatorem, powoduje się ostateczne zniszczenie struktury pierścieniowej naftalenu, przy czym powstaje bezwodnik maleinowy $(CH \cdot CO)_2O$. Podnosząc temperaturę jeszcze wyżej, zwiększając dalej nadmiar tlenu i czas kontaktowania oraz stosując najaktywniejsze katalizatory, dochodzi się wreszcie do rezultatu końcowego, tj. do CO_2 i H_2O .

Wszystkie reakcje utleniania są egzotermiczne; powoduje to stworzenie korzystnych warunków zbliżenia się do idealnego stanu równowagi przemian z tym jednakże zastrzeżeniem, że w większości przypadków nie może być przekroczony określony poziom temperatury, specyficzny dla każdej reakcji, pod zagrożeniem obniżenia wysokich wydajności pożądaných produktów. Dlatego zastosowanie odpowiednich katalizatorów umożliwiają-

cych prowadzenie operacji w możliwie łagodnych warunkach temperaturowych jest takie ważne.

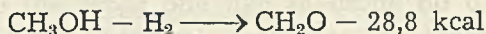
Na ogół odmienne reakcje utlenienia wymagają różnych katalizatorów. Na przykład utleniając naftalen do bezwodnika ftalowego z pełnym powodzeniem jako katalizator zastosowano V_2O_5 ; w tym i w pokrewnym procesie utleniania antracenu do antrachinonu po zastosowaniu katalizatora sfluidyzowanego opanowano trudności wywoływane egzotermicznością tych reakcji. Przy utlenianiu toluenu do benzaldehydu spełniają poprawnie swoje zadanie takie katalizatory, jak MoO_3 , V_2O_5 osadzone na azbeście, wanadynian bizmutu osadzony na pumeksie lub zasadowy manganian cynkowy; w procesie utleniania toluenu do kwasu benzoowego lepszym katalizatorem (w temp. $290^\circ C$) okazał się wanadynian cyny. W wielu innych przypadkach właściwymi katalizatorami były takie substancje, jak octan manganawy, octan kobaltawy, stearynian ołowiu lub kobaltu, tlenek tytanu lub srebra, dwutlenek selenu i wiele innych, a np. przy utlenianiu propanu w fazie gazowej do acetonu i kwasu propionowego albo butanu do metyloetyloketonu i dwuacetylu dobrym katalizatorem okazał się bromowódór.

Procesy utleniania substancji organicznych przeprowadza się w praktyce przemysłowej zarówno w fazie ciekłej, jak i w fazie gazowej. W fazie ciekłej pracuje się w zasadzie wówczas, gdy chodzi o utlenianie substancji o wyższym ciężarze cząsteczkowym albo szczególnie nieodpornych na działanie wyższej temperatury, jak np. kwasy tłuszczowe, alizaryna, chinony, kamfora itp.; w tych przypadkach stosuje się temperatury umiarkowane, czas kontaktowania z mniej aktywnym czynnikiem utleniającym raczej krótki, a ilość utleniacza ograniczoną.

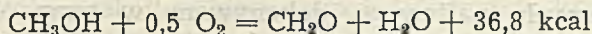
Natomiast gdy chodzi o materiały lotne i nie rozkładające się łatwo w wyższych temperaturach (np. formaldehyd, kwas ftalowy), wówczas proces prowadzi się w fazie gazowej, stosując małe stężenie tlenu, krótki czas kontaktowania materiałów z katalizatorem, a przede wszystkim działające selektywnie katalizatory, umocowane stale w reaktorze lub sfluidyzowane. I w tych reakcjach jednym z ważnych postulatów ruchowych jest sprawne odprowadzanie nadmiaru ciepła; instaluje się więc albo chłodzone reaktory rurowe o wysokim współczynniku przewodzenia ciepła, albo nawet reaktory zanurzone w cieczach lub w stopach o wysokiej pojemności cieplnej i dobrym przewodnictwie. Również podwyższone ciśnienie odgrywa często w tych procesach niemałą rolę. Na przykład toluen, chlorotolueny, etylobenzen, ksyleny mogą być utleniane katalitycznie powietrzem; w reakcji bezciśnieniowej z toluenu otrzymuje się kwas benzoowy, a z ksylenów kwasy toluilowe. Jeżeli jednak tę samą reakcję przeprowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem, to np. ksyleny utleniać się będą do kwasów dwukarboksylowych. Metodą ciśnieniową uzyskuje się również glikol etylenowy z etylenu, glikol propylenowy i glicerynę z propylenu itp.

Aby zorientować najogólniej w warunkach ruchowych procesów utleniania, można przytoczyć tu parę przykładów: Jednym z produktów alifatycz-

nych, który znalazł najszersze zastosowanie przemysłowe w ostatnich dziesięcioleciach (fenoplasty, tworzywa białkowe, wiele innych reakcji kondensacyjnych) jest formaldehyd. Jego produkcja opiera się na przerobieniu metanolu. W zasadzie formaldehyd można uzyskać przez bezpośrednie odwodornienie metanolu w reakcji endotermicznej



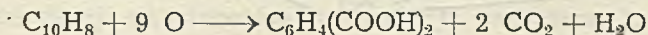
Znacznie korzystniejsze wyniki daje jednak egzotermiczna reakcja częściowego utlenienia



Proces ten przeprowadza się w fazie gazowej, stosując kontakt molibdenowy aktywowany żelazem (dawniej stosowano siatki z Cu lub Ag; to ostatnie stosuje się obecnie w postaci spieków z kryształków srebra) i temperaturę ok. 300°C. Przy jednorazowym przejściu mieszaniny metanolu i powietrza przez reaktor kontaktowy uzyskuje się praktycznie całkowitą konwersję metanolu do aldehydu mrówkowego.

Bezwodnik octowy produkuje się utleniając w fazie ciekłej aldehyd tlenem cząsteczkowym. Reakcję przeprowadza się w obecności octanów Mn albo Co, w temperaturze nie przekraczającej 60°C, pod ciśnieniem 5 at. Do aldehydu dodaje się w znaczniejszej ilości octan etylu, który odprowadzając azeotropowo wodę powstającą w reakcji, zapobiega hydrolizie bezwodnika kwasu octowego. W podobnych warunkach utlenia się ostatnio węglowodory parafinowe (głównie z procesu syntinowego) w fazie ciekłej, za pomocą tlenu powietrza, w temp. 105°C i w obecności stearynianów Co i Pb. Po zestryfikowaniu gliceryną uzyskana w ten sposób mieszanina licznych organicznych związków tlenowych służy do fabrykacji syntetycznych tłuszczów oraz surogatów mydła, sztucznych wosków itp.

Z grupy operacji przetwarzania związków aromatycznych wspomniano już o utlenianiu benzenu do fenolu za pośrednictwem kumenu (cz. III, rozdz. IX i cz. IV, rozdz. II.7). Jednakże jednym z najważniejszych półproduktów w tej grupie jest bezwodnik ftalowy. Do początku lat dwudziestych służył on głównie do syntezy indyga oraz do produkcji antrachinonu, alizaryny i takich barwników, jak rodamin, eozyna, fluoresceina itp. Potem nastąpił silny rozwój zapotrzebowania na ftalany do produkcji miękczaczy, żywic alkidowych i gliptalowych, środków owadobójczych, preparatów obniżających higroskopijność prochów bezdymnych, a wreszcie do produkcji barwników ftalocjaninowych. W początkowym okresie wszystkie potrzeby zaspakajała metoda polegająca na katalitycznym utlenianiu naftalenu w fazie gazowej, w temp. 350—380°C, z ok. 8-krotnym nadmiarem powietrza, w obecności pięciotlenku wanadu aktywowanego siarczanem potasowym i osadzonego na ziemi okrzemkowej. Schematycznie reakcja ta przebiega następująco:

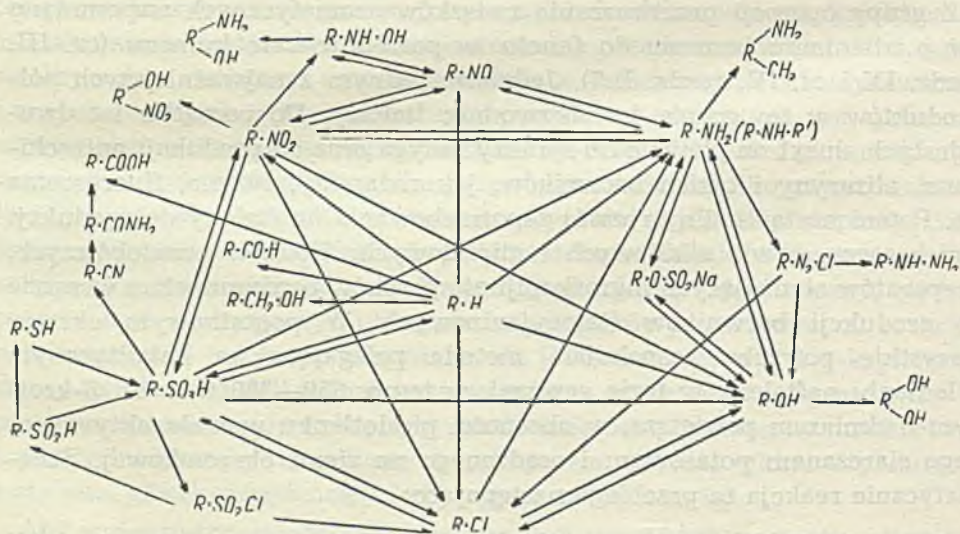


Już w temperaturze powyżej 230°C kwas ftalowy oddzielając cząsteczkę wody przechodzi w bezwodnik. Ponieważ reakcja utleniania naftalenu jest silnie egzotermiczna, przeto konieczne jest zainstalowanie urządzeń chłodzących reagujące masy przed przegrzaniem. W tym celu stosuje się reaktory rurowe zanurzone w kąpeli chłodzącej ze stopu azotanu i azotynu sodowego.

Później i ta metoda, uzależniona od ilości przerobionej smoły węglowej, nie mogła zaspokoić wzrastającego zapotrzebowania. Trudność została rozwiązana dopiero wtedy, gdy utlenianie *o*-ksylenu, produktu ubocznego przemysłu naftowego, dokonywane w temp. 430°C, wobec katalizatora wanadowego umożliwiło rzucenie na rynek bardzo znacznych ilości bezwodnika. Posługując się tlenem powietrza i aktywnymi katalizatorami wytwarza się obecnie obok bezwodnika ftalowego liczne inne półprodukty, jak antrachinon, kwas tereftalowy, benzaldehyd, kwas benzoowy, acetofenon i wiele innych. Z punktu widzenia zainteresowań nowoczesnej chemii przemysłowej trzeba jeszcze wspomnieć, że przez utlenianie chinoliny, β -pikoliny, 2-metylo-5-etylopirydyny przy współdziałaniu selenu, dwutlenku selenu i in. jako katalizatorów otrzymano — przy czynnym współdziałaniu grupy naukowców pod kierunkiem W. Świętosławskiego — kwas nikotynowy i pokrewne półprodukty do syntezy niacyny (witaminy PP) lub kardiamidu.

W zreferowanych dotychczas procesach zamyka się wielki cykl reakcji, które pozwalają na wielokierunkowe przetwarzanie podstawowych organicznych materiałów wyjściowych zgodnie z każdorazowymi potrzebami i wymaganiami technologicznymi.

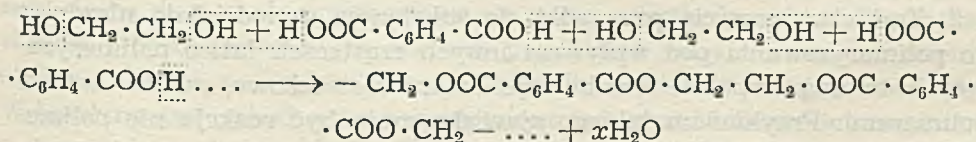
Sumaryczny schemat procesów przetwórczych w zakresie fabrykacji półproduktów, przedstawia się następująco:



13. Polimeryzacja

Chemia przemysłowa zna jeszcze dwa podstawowe i typowe procesy przetwórcze, których zastosowanie spotęgowało się niezwykle w ostatnich dziesięcioleciach, tj. procesy polimeryzacji i kondensacji. Jednakże bez pewnych zastrzeżeń nie mogą one być zaliczone do tej samej kategorii procesów jednostkowych, którymi posługuje się technika wytwarzania głównie półproduktów organicznych. Szczególnie procesy polimeryzacji należałoby określić jako takie, które operacyjnie — z powodu powstrzymywania większości reakcji w biegu, przed dojściem do krańcowych możliwości przetwórczych — należą jeszcze do metod właściwych fabrykom półproduktów, natomiast swoimi celami technologicznymi i rezultatami wytwórczymi stanowią wyraźnie część składową przemysłu, który osiągnął już końcowe stadium ewolucji. Teza ta stanie się może jaśniejsza i przystępniejsza po naświetleniu założeń i metod pracy stosowanych przy prowadzeniu procesów polimeryzacji i polikondensacji.

Polimeryzacją nazywa się w technologii procesy tworzenia związków wyżej cząsteczkowych poprzez łączenie się dwóch lub większej ilości monomerów tych samych lub różnych związków chemicznych, bez wydzielania jakichkolwiek produktów ubocznych czy odpadkowych, choćby o najprostszej budowie chemicznej. Jest to więc proces addycyjny, w którym łączą się bez reszty te same lub odmienne monomery tworzą w ten sposób makrocząsteczkę. Procesy kondensacji natomiast są chemicznie i technologicznie bardziej zróżnicowane, dając szeroką skalę odmiennych produktów kondensacji lub polikondensacji; są więc trudniejsze do ujęcia w schemat klasyfikacyjny. Niemniej jednak można je ogólnie określić jako reakcje łączenia cząsteczek w związki o znacznie wyższym ciężarze cząsteczkowym związane z wydzieleniem wody lub innych substancji. Tak np. spolimeryzowanie styrenu $C_6H_5CH:CH_2$ prowadzi do powstania polistyrenu $(C_6H_5CH:CH_2)_n$; elementarny skład chemiczny polimeru odpowiada więc w zasadzie składowi tego monomeru lub tych monomerów, z których został utworzony. Typowym przykładem procesu kondensacji lub polikondensacji jest łączenie się cząsteczek glikolu etylenowego z cząsteczkami kwasu ftalowego według schematu



Skład chemiczny polikondensatu po wydzieleniu produktu ubocznego w danym przypadku wody, jest więc inny niż wynikałoby to z sumowania monomerów wchodzących w reakcję. Oto zasadnicza cecha odróżniająca procesy polimeryzacji od procesów kondensacji; wspólnym natomiast ich

znamię jest to, że zacierają one do budowy nowych, większych części o specyficznych cechach fizycznych i chemicznych.

Substancje o budowie makrocząsteczkowej znajdują się w stanie naturalnym w przyrodzie. Są nimi np. wszelkiego rodzaju ciała białkowe oraz celuloza, skrobia, wełna, jedwab naturalny, żywice, kauczuki, węgle i in. Nauka chemiczna i technika zajmowały się od dłuższego czasu zagadnieniami dotyczącymi syntezy polimerów czy polikondensatów. Niektóre z takich metod były znane i stosowane na niezbyt wielką skalę już pod koniec ubiegłego wieku. W latach 1912—1930 zbadano dokładniej mechanikę powstawania makrocząsteczek, a zarazem wypracowano cały szereg nowych metod polimeryzacji np. związków winylowych, akrylowych, metakrylowych i in. Ale praktyczne zainteresowanie tymi odkryciami było wówczas znikome. Przełom nastąpił, pod wpływem impulsów z innych dziedzin przemysłowych, dopiero w trzecim dziesięcioleciu XX w. i odtąd syntezy substancji wielkocząsteczkowych, realizowane na podstawie różnych materiałów wyjściowych i dla różnorodnych celów technicznych i użytkowych, weszły w okres prawdziwie lawinowego rozwoju. Obecnie na tych podstawach wyrosły potężne i samoistne gałęzie przemysłowe, przejmujące do realizacji wciąż nowe, coraz precyzyjniejsze zadania wytwórcze.

Własności poszczególnych grup polimerów zależą od wielu czynników, przede wszystkim zaś od założeń technologicznych danej syntezy.

Z tego punktu widzenia można rozróżnić trzy zasadnicze i odmienne typy polimerów.

1. Jeżeli związki wyżej częściowe tworzą się wyłącznie z jednorodnych monomerów, a więc gdy skład chemiczny utworzonego polimeru odpowiada ściśle składowi substancji wyjściowej, wówczas określa się produkt jako polimer addycyjny albo homopolimer; takim addycyjnym polimerem jest np. wspomniany już polistyren.

2. Mogą jednak zachodzić i zachodzą istotnie przypadki, w których w skład tworzącej się makrocząsteczki wchodzi dwa odmienne, lecz współpolimeryzujące monomery (np. butadien + styren); wprawdzie i tu następuje bezpośrednie połączenie całych części obu substancji, ale skład chemiczny polimeru różni się od składu każdego z monomerów. Produkt taki nazywa się kopolimerem, a proces kopolimeryzacji.

3. Zachodzą wreszcie przypadki, że substancje samodzielnie niezdolne do polimeryzowania pod wpływem innych części łatwo polimeryzujących tworzą wspólnie kombinacje makrocząsteczkowe, zwane heteropolimerami. Przykładem takiego zjawiska może być reakcja nie polimeryzującego samodzielnie bezwodnika maleinowego ze styrenem, tj. z substancją o wielkiej zdolności do polimeryzacji.

Takie rozklasyfikowanie procesów polimeryzacji uzupełnia się czasem czwartą grupą: polimeryzacją kondensacyjną, definiowaną zresztą nie zawsze jednoznacznie. Ponieważ jednak w procesie takim tworzą się pro-

dukty uboczne, a polikondensat ma skład chemiczny zasadniczo odmienny od średniej, wynikającej z proporcjonalnego udziału składników wyjściowych, przeto tę grupę należy włączyć do problematyki procesów kondensacji.

Reakcje polimeryzacji mają oczywiście swoje własne wymagania chemiczne i założenia technologiczne. Przede wszystkim więc, jeżeli w ogóle ma się przejawiać tendencja łączenia się monomerów w makrocząsteczki typu polimeru, to w monomerze takim muszą istnieć podwójne wiązania między atomami węgla. Istotnie, w głównych monomerach wyjściowych poddawanych polimeryzacji, tj. w etylenie i izobutylenie, w kwasie akrylowym i w jego pochodnych, w chlorkach winylu i winylidenu, w estrach winylowych, oraz w styrenie, winylokarbazolu, indenie, kumaronie itd., istnieją takie właśnie wiązania podwójne; czasem powstają one dopiero w operacjach wstępnych, np. przez rozrywanie wiązań pierścieniowych w tlenku etylenu, w czterowodorofuranie, w kaprolaktamie itp. Według też ustalonych na początku lat trzydziestych przez W. H. Carothersa monomery o jednym wiązaniu podwójnym najczęściej tworzą jednokierunkowe polimery addycyjne, zwane liniowymi. Zwolnione za pomocą ciepła, światła, katalizatorów lub wyładowań elektrycznych wiązanie działać będzie liniowo, a wówczas długa oś polimeru w stosunku do średnicy makrocząsteczki staje się bardzo znaczna. Umożliwia to formowanie się włókna syntetycznego. Natomiast gdy się ma do czynienia z monomerami o większej liczbie wiązań podwójnych lub o wiązaniu potrójnym, a w szczególności dysponującym wiązaniami sprzężonymi (tj. dwoma podwójnymi, przedzielonymi przez pojedynczy człon nasycony, jak np. butadien: $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$), wówczas polimeryzacja przebiega zazwyczaj samorzutnie, przy czym mogą się tworzyć tzw. polimery sieciowe, czyli rozgałęzione przestrzennie. W przeciwstawieniu do polimerów liniowych te ostatnie są nierozpuszczalne albo przynajmniej bardzo trudno rozpuszczalne i nietopliwe względnie trudnotopliwe, tworząc substancje syntetyczne o bardzo wysokich i specyficznych wartościach użytkowych.

Również i kopolimery zyskały duże zastosowanie przemysłowe. Tworzywa takie wykazują własności fizyczne i chemiczne zupełnie odmienne od mieszaniny spolimeryzowanych składników. Współcześnie polimeryzuje się na dużą skalę przemysłową np. octan winylu łącznie z chlorkiem winylu, albo rozpuszczony w acetonie polichlorek winylu z dwuchlorkiem etylenu lub też z akrylonitrylem względnie z czterowodorofuranem itd. W kombinacjach takich musi być spełnione jedno podstawowe wymaganie, a mianowicie, aby szybkość polimeryzowania obu monomerów wyjściowych rozwijała się synchronicznie.

W procesach polimeryzacji liczne warunki ruchowe, jak temperatura, ciśnienie, charakter chemiczny materiałów wyjściowych, jakość zastosowanych katalizatorów, stężenie składników, czas zetknięcia, a nawet naswietlenie wywierają mogą niemały wpływ na rezultaty końcowe. Ogólnie

stwierdza się, że zmieniając parametry ruchowe uzyskuje się z tych samych materiałów wyjściowych tworzywa o bardzo różnych własnościach fizycznych i chemicznych. Wiele monomerów polimeryzuje samorzutnie lub pod wpływem najłżejszych impulsów ciepła lub światła. Ponieważ reakcje tego typu są z reguły egzotermiczne, przeto po zainicjowaniu rozwijać się mogą z dużą gwałtownością. Toteż przy magazynowaniu takich substancji (np. metakrylanu metylu) trzeba zachować szczególne środki ostrożności względnie za pomocą małych ilości inhibitorów — jak hydrochinon, fenol, tanina, pirogalol, czasem rozdrobiona siarka — przeszkodzić samorzutnemu zapoczątkowaniu procesu. Te same ujemne katalizatory (inhibitory) stosuje się często w celu zatrzymania procesu polimeryzacji w pożądanym punkcie. W innych przypadkach do zainicjowania polimeryzacji trzeba wprowadzić do środowiska reagującej substancji przyspieszające proces. Najczęściej stosowanymi w przemyśle katalizatorami są nadtlenki organiczne, np. nadtlenek benzoylu, nadtlenek kwasu stearynowego, ozon, tlenki azotu, a w procesach zachodzących w środowisku wodnym — woda utleniona. Do używanych przyspieszaczy reakcji polimeryzacji należą między innymi chlorki cynowy i tytanowy albo fluorrek borowy.

Produkcja tworzyw polimeryzacyjnych obejmuje trzy grupy czynności. Pierwsza dotyczy wytworzenia i dokładnego oczyszczenia monomeru wyjściowego tj. surowca o ile nie jest on dostarczany w postaci czystej przez inne przemysły (np. naftowy). Normalnie surowce wyjściowe wytwarza się we własnym zakresie. Przykładowo można przytoczyć, że styren (winylobenzen) — ważny półprodukt polimeryzacyjny, wytwarza się obecnie kilkoma metodami. Jedną z nich jest katalityczne odszczepienie HCl od chloroetylobenzenu. Ten sam surowiec otrzymuje się poprzez odwodornienie etylobenzenu w temp. ok. 650°C albo w temperaturze niższej, ale pod zmniejszonym ciśnieniem i w obecności takich katalizatorów, jak tlenki W, Mo, Cu, Ce, Fe.

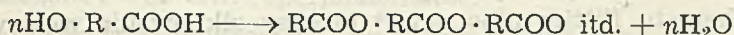
Drugą grupę czynności stanowią właściwe procesy polimeryzacji. I tu wchodzi w rachubę różne alternatywy. Niektóre monomery polimeryzuje się w stanie dyspersji (emulsji) w wodzie, w obecności takich emulgatorów, jak mydło lub kwasy sulfonaftenowe; w innych przypadkach trzeba stosować selektywne rozpuszczalniki organiczne, które utrzymują w roztworze monomer, a wytrącają, jako nierozpuszczalny — polimer. Czasem kładzie się szczególny nacisk na dokładne wymieszanie substancji wyjściowej z katalizatorem, poddając następnie substrat działaniu wyższej temperatury i wyższego ciśnienia. Przykładem stosowania szczególnych warunków pracy jest zrealizowana tuż przed ostatnią wojną światową produkcja tzw. politenu, czyli spolimeryzowanego etylenu $(CH_2 : CH_2)_n$. Właściwe efekty uzyskuje się stosując obok katalizatora, np. tlenku benzoylu, bardzo wysokie ciśnienia ruchowe oraz wyższą temperaturę. Stosu-

jąc ciśnienie ok. 1000 at i temp. ok. 170°C otrzymuje się polimer o stosunkowo małym jeszcze ciężarze cząsteczkowym, wahającym się ok. 4000; makrocząsteczki o dużym ciężarze tworzą się dopiero po przekroczeniu ciśnienia 1000 at i w temperaturze dochodzącej do ok. 300°C.

Trzecia grupa czynności odnosi się do obróbki i adaptacji uzyskanych tworzyw syntetycznych. Do całokształtu tych zagadnień, w granicach zainteresowań nowoczesnej chemii przemysłowej, powróci się jeszcze w dalszej części opracowania.

14. Kondensacja i polikondensacja

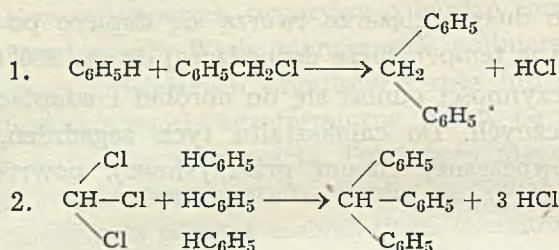
Wymagania stawiane materiałom przetwarzanym w procesach polikondensacji są zasadniczo odmienne niż w przypadku polimeryzacji. Tak np. łańcuchy węglowe kondensowanych substancji wyjściowych mogą być nasycone; natomiast niezbędne jest, by kondensowane monomery były dwufunkcyjne, tj. by posiadały na obu końcach swoich łańcuchów reaktywne grupy polarne, jak OH, NH₂, COOH itp. Jeżeli w jednej cząsteczce występują dwie różne grupy polarne uzdolnione do reagowania wzajemnego — to taki surowiec może ulegać polikondensacji samodzielnie i bezpośrednio według schematu



W przypadku zaś, gdy obie grupy polarne są identyczne, to kondensowane być mogą tylko dwie odmienne substancje, o różnych i reagujących ze sobą grupach, np. dwuamina z kwasem dwukarboksylowym. Jeżeli wreszcie surowiec wyjściowy posiadać będzie więcej niż dwie grupy reaktywne (np. gliceryna zamiast glikolu), wówczas tworzyć się mogą kompleksy wyposażone również w odgałęzienia boczne. W rezultacie makrocząsteczka polikondensatu różni się zasadniczo od cząsteczki polimeru. Mianowicie w miejscach złączenia kondensowanych cząsteczek łańcuch węglowy został jakgdyby zlutowany innym atomem: O, N lub S. Przy polimeryzacji dokonuje się natomiast łączenie łańcuchów węglowych na podstawie uwolnionych wartościowości, ale bez pomocy obcych atomów.

Te założenia, znajdujące zresztą pełny wyraz w wielkich procesach kondensacji, na których opiera się współcześnie wiele nowych gałęzi przemysłu syntetycznego, muszą być interpretowane w technologii chemicznej nieco szerzej, jeżeli ma się ująć w jednolitą systematykę tę różnorodność procesów, które związane są z powiększeniem pierwotnej cząsteczki, przy wydzieleniu np. H₂O, HCl, NH₃ a czasem ponadto przy przegrupowaniu atomów. Tak więc z punktu widzenia technologicznego również procesy podpadające np. pod schemat reakcji Friedela—Craftsa, niezależnie od chemicznego charakteru surowca, zalicza się do procesów kondensacji. Przykładowymi reakcjami tego typu są syntezy dwu- i trój-

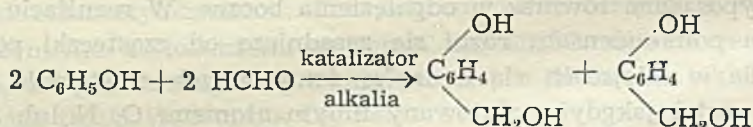
fenylometanu, katalizowane przez bezwodny chlorek glinowy, a przebiegające według schematu



Przemysłowo, znaczna ilość procesów zaliczanych do grupy kondensacyjnej, wiąże się najściślej z zastosowaniem tej właśnie reakcji Friedela—Craftsa, katalizowanej przez chlorki metali; z tej drogi korzysta się przy wytwarzaniu np. acetofenonu, propiofenonu, benzofenonu, benzaldehydu, kwasu benzoilobenzoesowego i wielu innych półproduktów do fabrykacji barwników, tworzyw syntetycznych, plastyfikatorów, pachnideł itp. Tak np. kondensując — w obecności AlCl_3 , w temp. dochodzącej stopniowo do 70°C — chlorek benzoilu z naftalenem uzyskuje się 1,5-dwubenzoiłonaftalen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_{10}\text{H}_6\text{OCC}_6\text{H}_5$, tzw. transketon, półprodukt do syntezy barwników kadziowych.

Również niektóre syntezy węglowodorów aromatycznych realizowane według schematu Fittiga albo nawet procesy alkilowania węglowodorów aromatycznych podciąga się pod miano procesów kondensacji.

Odrębną wielką grupę procesów kondensacji i polikondensacji stanowią reakcje oparte na zastosowaniu formaldehydu względnie aldehydów aromatycznych jako czynników kondensacyjnych. Na tej podstawie otrzymuje się między innymi tworzywa syntetyczne zwane bakelitami. Proces ten można przedstawić następująco:



W rezultacie tworzą się dwie cząsteczki alkoholu hydroksybenzylowego orto i para. Oba te izomery pod wpływem formaldehydu dają wysoki polikondensat, bakelit i wodę. Kondensując anilinę i substancje pokrewne z formaldehydem lub benzaldehydem uzyskuje się różne pochodne dwu- i trójfenylometanu, półprodukty do wyrobu wielu barwników. Tak np. auraminę syntetyzuje się na podstawie tzw. zasady dwuaminowej, czyli czterometylodwuaminodwufenylometanu; półprodukt ten uzyskuje się zaś przez kondensację dwumetyloaniliny z formaldehydem w obecności kwasu siarkowego.

Jak wynika z tego krótkiego przeglądu przykładów, omawiane procesy mogą mieć charakter albo kondensacji, gdy ograniczona ilość cząsteczek łączy się w skupienia większe tworząc typowe półprodukty organiczne lub

nawet produkty końcowe o niezbyt wysokim ciężarze cząsteczkowym, albo też polikondensacji, gdy narastają prawdziwe makrocząsteczki uformowane z setek lub tysięcy monomerów; reprezentantami w tej ostatniej grupie są włókna poliamidowe czy bakelity.

Te syntezy polikondensacyjne można w zasadzie ugrupować — z punktu widzenia techniki przetwórczej — następująco:

1. Polikondensacja nieodwracalna ma miejsce przy przerobie głównie fenoli, krezoli, ksylenoli, mocznika, tiomocznika, melaminy z formaldehydem. Reakcja jest tu jednokierunkowa, a utworzony produkt wymaga zwykle przy ostatecznej obróbce poddania jeszcze dodatkowo procesowi katalitycznego lub termicznego utwardzania (hartowania) o charakterze wyższego stopnia kondensacji;

2. Polimeryzacja kondensacyjna jest procesem kombinowanym, tj. łączącym w sobie zasadę kondensacji i polimeryzacji w jeden system; jest on realizowany zwykle dwustopniowo. W stopniu pierwszym zachodzi kondensacja np. kwasów dwukarboksylowych z dwuaminami, przy czym powstają amidy i jako produkt uboczny woda. W stopniu drugim skondensowane amidy poddaje się polimeryzacji, w danym przykładzie do poliamidów, względnie gdy tworzy się łańcuchy jeszcze dłuższe i substancje bardziej złożone — do tzw. superpoliamidów.

3. Polikondensacja realizowana „w stanie równowagi” dotyczy materiałów wyjściowych, których cząsteczki posiadają co najmniej dwie grupy reaktywne (np. dwuaminy) i tworzą długołańcuchowe produkty kondensacji z odszczepianiem różnych związków, jak H_2O , HCl , CH_3OH ; reakcje te mają charakter odwracalny, toteż aby równowagę przesunąć w stronę pożądaną, wymienione produkty uboczne trzeba natychmiast wydalać z układu. Dla osiągnięcia tego celu stosuje się w tych przypadkach wyższe temperatury ($150\text{--}250^\circ C$) i wysoką próżnię.

Wymienione rozróżnienia nie stanowią jednak systematyki ścisłej, a w praktyce zachodzą one często w kombinacji różnych systemów.

W procesach kondensacji, dotyczących syntezy organicznych półproduktów, głównymi parametrami reakcji są: temperatura, stężenie odczynników, stosunek ilościowy katalizatora do reagujących mas oraz stopień czystości substancji wyjściowej, a w odniesieniu do $AlCl_3$ jako do najczęściej stosowanego katalizatora — stopień jego rozdrobnienia i zawartość wody. Należy też zaznaczyć, że procesy kondensacji wykonywane przy zastosowaniu tego właśnie katalizatora przebiegają czasem bardzo gwałtownie; w związku z tym stosuje się w początkowym okresie kondensacji niższe temperatury, podnosząc je stopniowo aż do wymaganego poziomu. Przekroczenie temperatury granicznej charakterystycznej dla danej reakcji powoduje zwykle utworzenie polikondensatu. Przy posługiwaniu się chlorkiem glinowym wymagane jest prowadzenie reakcji w środowi-

sku bezwodnym; ogrzewanie połączone z zastosowaniem zmniejszonego ciśnienia umożliwia najczęściej spełnienie tego postulatu. Obok AlCl_3 dobre usługi oddają w tych procesach takie katalizatory, jak chlorki żelaza, cyny, cynku, tytanu oraz kwas siarkowy, fluorowodór, fluorek borowy i in. Procesy kondensacji — w omawianym obecnie zakresie — przeprowadza się zwykle w fazie ciekłej. W przypadku kondensacji ciał stałych w praktyce ruchowej prowadzi się reakcje w roztworach; rozpuszczalnikami są np. benzyna, eter naftowy, dwusiarczek węgla, czterochloroetylen, nitrobenzen, nitroparafiny i pokrewne. Należy jednak pamiętać, że zmiana rozpuszczalnika może wywierać czasem wpływ na wynik końcowy reakcji.

Technikę prowadzenia procesów kondensacji w zakresie organicznych półproduktów można zilustrować na kilku przykładach:

1. Wspomniane uprzednio utlenianie antracenu przy ciągłym rozwoju syntez chemicznych nie mogło zapewnić pełnego pokrycia zapotrzebowania na antrachinon, półprodukt do fabrykacji tych barwników, które wykazały ostatnio raczej tendencje rozwojowe (np. barwniki indantrenowe). W latach trzydziestych opracowano i zrealizowano syntezę antrachinonu na podstawie reakcji kondensacji. Synteza ta jest trzystopniowa. W stopniu pierwszym kondensując bezwodnik ftalowy z dużym nadmiarem benzenu w obecności AlCl_3 , w temp. $30\text{--}60^\circ\text{C}$ (temperatura końcowa 60°C) dochodzi się do produktu przejściowego, tj. kompleksu glinowego kwasu *o*-benzoilobenzoesowego. W stopniu następnym wytworzony poprzednio kompleks łącznie z nadmiarem benzenu wprowadza się przy ciągłym chłodzeniu do rozcieńczonego kwasu siarkowego. Zachodzi tu reakcja egzotermiczna, połączona z rozkładem kompleksu glinowego; wolny benzen oddestylowuje się przy użyciu pary, a uwolniony kwas *o*-benzoilobenzoesowy wydziela się z zawiesiny, a następnie oczyszcza się. W stopniu ostatnim, w reaktorze typu Frederkinga (ewentualnie emaliowanym), zaopatrzone w urządzenie grzewcze i w mieszadło, w temp. ok. 140°C działa się stężonym kwasem siarkowym na kwas *o*-benzoilobenzoesowy. Po ochłodzeniu przereagowanej substancji i ostrożnym rozcieńczeniu sublimuje się wytrącony antrachinon za pomocą pary wodnej przegrzanej do temp. 260°C .

2. a. W procesie kondensacji połączonym z przegrupowaniem atomów dochodzi się do kwasu salicylowego działając dwutlenkiem węgla na fenolan sodowy. Reakcję tę przeprowadza się pod ciśnieniem wzrastającym od ok. 5 do 8 at, w temp. $90\text{--}180^\circ\text{C}$; z wytworzonego salicylanu sodowego wytrąca się kwas salicylowy kwasem solnym.

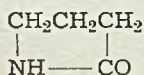
b. Z punktu widzenia syntezy środków leczniczych procesy kondensacji mają szczególnie duże znaczenie¹⁶. Kondensacja acetyleny z amoniakiem w fazie ciekłej i pod ciśn. 20 at. prowadzi do 2-metylo-5-etylopi-

rydyny, służącej do syntezy kwasu nikotynowego; kondensacja acetylenu z formaldehydem daje alkohol propargilowy, który poprzez szereg reakcji prowadzi do syntezy sulfapirymidyny.

c. Na podstawie syntezy Skraupa wytwarza się ważne półprodukty, np. chinolinę i hydroksychinolinę. Reakcje polegają na łączeniu odpowiednich amin aromatycznych (aniliny, *o*-aminofenolu) z odwodnioną gliceryną (tj. $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO}$) w obecności 96-proc. kwasu siarkowego oraz takich czynników utleniających, jak nitrobenzen lub *o*-nitrofenol. Jak zaznaczono już uprzednio, chinolina i jej pochodne służą do produkcji kwasu nikotynowego, niacyny, koraminy, chinozolu i innych preparatów farmaceutycznych.

d. Analogicznie przez kondensację antrachinonu z gliceryną w obecności stężonego H_2SO_4 uzyskuje się czteropierścieniowy benzantron, z którego na drodze kondensacji z chlorkiem benzoilu w obecności AlCl_3 wytwarza się dwubenzenopirenochinon, półprodukt do fabrykacji barwników kadziowych antrachinonowych lub wprost barwników, jak np. żółcień złocista indantrenowa G. K.

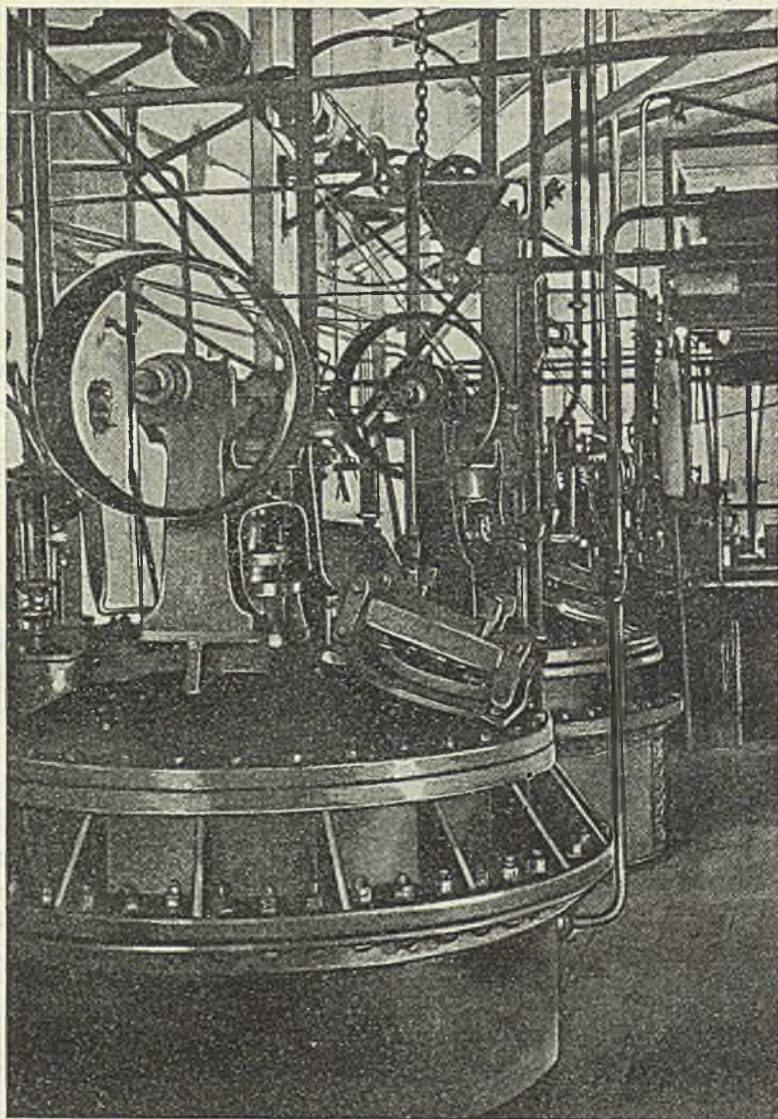
Przykładem drugiego typu procesów, mianowicie procesów polikondensacyjnych, które doprowadziły do nadzwyczajnych osiągnięć w dziedzinie produkcji syntetycznego włókna (nylonu, perlonu, stylonu), mogą być reakcje związane z wytwarzaniem poliamidów. W tych ważnych procesach kondensacji materiałami wyjściowymi są z jednej strony kwasy: adypinowy $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ i sebacynowy $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, oraz pięcio-, sześć- i dziesięciometylenodwuaminy $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$; ponadto wchodzi tu w rachubę takie związki, jak kwasy aminokarboksyłowe $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, względnie ich wewnętrzne bezwodniki, zwane laktamami, np.



Ogrzewając te materiały, dysponujące silnie reaktywnymi grupami polarnymi, do temp. 200—300°C zapoczątkowuje się reakcję kondensacji poliamidów, połączoną z odszczepieniem wody, a prowadzącą do budowy długołańcuchowych makrocząsteczek. Najważniejszy z tych materiałów, stanowiący podstawę produkcji włókna nylonowego, wytwarza się na podstawie kondensacji kwasu adypimowego z sześciometylenodwuaminą $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$.

Ten wielki dział nowoczesnej chemii przemysłowej, obejmujący tworzywa i włókna syntetyczne, a związany z procesami polimeryzacji i polikondensacji wymaga jeszcze dokładniejszego naświetlenia.

Na rys. IV-3 podano fragment wytwórni półproduktów organicznych: bateria aparatów Frederkinga z mieszadłami.



Rys. IV-3. Bateria aparatów Frederkinga z mieszadłami

Rozdział III.

PODSUMOWANIE PROBLEMATYKI ZWIĄZANEJ Z FABRYKACJĄ PÓLPRODUKTÓW ORGANICZNYCH

Nakreślony właśnie obraz stanu faktycznego i rozwoju wytwórczości półproduktów organicznych nie może wyczerpać — choćby z grubsza — całokształtu skomplikowanej problematyki technologicznej, wypełnionej dużymi trudnościami i jeszcze większymi osiągnięciami, ani też tego

wszystkiego, co jest w tej dziedzinie ważne, twórcze i naukowo interesujące. Sumaryczne i syntetyczne ujęcie całego tematu musiało i w tym przypadku zacieśnić podstawowe rozważania i tendencje do tego, by na tle wybranego materiału informacyjnego wykazać raz jeszcze, do jakiej potęgi i do jakiego zróżnicowania jakościowego dochodzi nowoczesny przemysł chemiczny przy każdym przejściu z niższego ogniwa łańcucha przetwórczego do następnego, do wyższego i doskonalszego, bardziej naukowo pogłębionego i bardziej pracochłonnego.

Reasumując należy przede wszystkim podkreślić, że przemysłowe wytwarzanie półproduktów organicznych należy do zadań szczególnie trudnych i skomplikowanych, wymagających ogromnego doświadczenia ruchowego i ciągłego kontaktu z nauką w skali światowej. Przejście od tak podstawowych materiałów wyjściowych, jak anilina, fenol, β -naftol, dwumetyloanilina, bezwodnik ftalowy, antrachinon, pirydyna itp., przez liczne półprodukty wyższego rzędu do setek barwników syntetycznych, należących do kilkunastu odrębnych klas chemicznych, do tysięcy leków i preparatów farmaceutycznych, do przeróżnych tworzyw plastycznych czy włókien syntetycznych, do zmiękczaczy, do przyspieszaczy wulkanizacji, do odczynników fotograficznych, pachnidel itd., wymaga prawie w każdym przypadku zastosowania innej i samodzielnej drogi, innej metody fabrycznej, często wielostopniowej przemiany, nie zawsze wolnej od specjalnych trudności technologicznych. Obie podstawy fabrykacji półproduktów, a mianowicie pochodzenie i jakość materiałów wyjściowych oraz wymagania przemysłów operujących półproduktami, ulegają również ciągłej ewolucji, ciągłej tendencji postępu i nowatorstwa, do której wytwórnice półproduktów, jako z istoty rzeczy dział pracy wyłącznie usługowej, muszą się ciągle dostosowywać. Każdy przeanalizowany przykład jest wymownym świadectwem tego stanu. Tak np. w czasach nowszych w procesach wywoływania barwników bezpośrednio na włóknie, posłużono się reakcjami sprzęgania nowych składników biernych, nazwanych wówczas (1912 r.) naftolami AS ze składnikami czynnymi tj. produktami dwuazowania amin aromatycznych. Było to wielkie osiągnięcie w technice barwienia włókien, które nie tylko rozszerzało skalę osiągalnych odcieni, ale ponadto upraszczało cały proces technologiczny, dając wybarwienia o znacznie wyższym stopniu trwałości. Nowa metoda zyskała tak duże powodzenie i tak wszechstronne zastosowanie (między innymi do barwienia gumy, lakierów nitrocelulozowych itd.), że w ciągu następnych kilkadziesiąt lat doprowadzono wytwórczość przemysłową samych naftoelanów AS (jak kwas 2-hydroksynaftoesowy-3, kwas 2-hydroksyantracenokarboksyłowy) do ok. 30 indywidualnych produktów, a zasad naftoelanowych (pochodnych aniliny, toluidyny, anizydyny i in.) do ok. 60. Temu rozrostowi ilościowo-jakościowemu towarzyszyło pokonywanie przeróżnych trudności technologicznych. Tak np. jedną z zasad naftoelanowych jest zasada czerwieni naftoelanowej KB. Ciąg produkcyjny polega tu w pierwszym etapie na chlorowaniu

toluenu w celu uzyskania *p*-chlorotoluenu. Ale obok izomeru para tworzy się również w poważniejszych ilościach izomer orto, który musi być oddzielony. Oczyszczony *p*-chlorotoluen poddaje się w następnym etapie nitrowaniu, aby otrzymać 2-nitrochlorotoluen; w mieszaninie poreakcyjnej znajduje się jednak ok. 35% innego, niepożądanego w tym przypadku izomeru, mianowicie 3-nitrochlorotoluenu. Proces oddzielania i oczyszczania musi więc być ponowiony. Taka jest właśnie normalna droga tworzenia wielu półproduktów, wymagająca żmudnego wydzielenia określonego związku z powstających w procesach mieszanin przeróżnych substancji. Szczególnie w reakcjach sulfonowania, chlorowania, utleniania komplikacje mogą być duże.

Przemysły odbiorcze obecnie z reguły wymagają nie tylko jak najdokładniej oczyszczonych półproduktów, ale również nadania im postaci najdogodniejszej do przechowywania i dalszego przerobu. Postulaty te są zrozumiałe, jeżeli zważy się, że każde, nawet najdrobniejsze zanieczyszczenie materiału wyjściowego ciałami obcymi powoduje niebezpieczeństwo tworzenia w dalszej przemianie chemicznej np. barwników dysharmonizujących kolorystycznie z barwnikiem pożądanym a produkowanym z danego surowca albo też przy syntezie środków leczniczych utworzy trudne do oddzielania produkty uboczne o odmiennym działaniu fizjologicznym. Również postulat chemicznego stabilizowania półproduktów ma swoje konsekwencje technologiczne. Jednym z przykładów może być wprowadzenie na rynek ustabilizowanych soli dwuazoniowych, które mogą być transportowane i magazynowane bez obawy rozkładu i utracenia swojej wartości. Cel ten osiągnięto produkując sole dwuazoniowe w postaci pochodnych kwasu borofluorowodorowego, HBF_4 , lub tytanofluorowodorowego, H_2TiF_6 . Takie same pod względem trwałości sole dwuazoniowe uzyskuje się obecnie również w inny sposób, a mianowicie przez tworzenie w środowisku alkalicznym, w temperaturze ok. 100°C soli sodowych odpowiednich nitrozoamin; w środowisku kwaśnym przechodzą one ponownie w sole dwuazoniowe. Podobnych zadań adaptacyjnych w zakresie fabrykacji półproduktów rozwiązano cały szereg.

Przemysł półproduktów organicznych różni się bardzo zasadniczo swoją strukturą techniczną od wielu innych działów przemysłu chemicznego. Nawet największe kombinaty składają się wyraźnie z wyodrębnionych oddziałów, obejmujących z reguły dość wąski zakres technologiczny; natomiast skala zadań i środków operacyjnych w wytwórniach półproduktów jest nie tylko bardzo szeroka, ale i zmienna. Przez oddziały posługujące się aparaturą od najbardziej prymitywnej (np. kadzie drewniane) do najbardziej skomplikowanej, przy budowie której zastosowano wszelkie zdobycze techniczne nowoczesnej chemii, przepływa ogromna liczba surowców, materiałów wyjściowych i pomocniczych, różnych odczynników gazowych, ciekłych i stałych, organicznych i nieorganicznych, by okresowo zmieniać swój plan przetwórczy w ramach poszczególnych urządzeń i insta-

lacji. I odwrotnie, ten sam półprodukt można wytwarzać i wytwarza się istotnie w oparciu o całkiem różne metody i odmienną aparaturę.

Wreszcie wytwórczość półproduktów uczestniczy czynnie, w znaczeniu technologicznym, w ewolucji i w postępie tych przemysłów końcowych, z którymi jest materiałowo związana. Tak np. dążenie przemysłu włókienniczego do podniesienia stopnia trwałości barwy, do wzmocnienia żywości zabarwienia spowodowało w czasach ostatnich wprowadzenie — i to nie bez dodatnich skutków — związków fluorowych do wyrobu półproduktów, jak: $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CF}_3$, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$.

Dużo większe znaczenie przemysłowe posiada fakt zastosowania nowych półproduktów do wyrobu nowych grup barwników syntetycznych. Przykładem takiego osiągnięcia jest produkcja barwników ftalocyjaninowych o nadzwyczajnej mocy i odporności na działanie czynników mechanicznych i chemicznych. Półprodukty tej grupy barwników wywodzą się z o-ftalonitrylu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$, który otrzymuje się przez działanie amoniaku w temp. ok. 400°C i w obecności katalizatorów — tlenków wolframu, chromu albo manganu — na bezwodnik ftalowy. I w tym przypadku wobec tworzenia się w znacznie większych ilościach różnych produktów ubocznych (np. ftalimidu, benzonitrylu) opracowano i wypróbowano różne metody fabrykacji ftalonitrylu, z coraz korzystniejszymi wydajnościami.

Nie można też pominąć tego faktu, że ostatnio korzysta się coraz intensywniej również ze związków heterocyklicznych jako materiałów wyjściowych do wyrobu półproduktów organicznych, zużywanych głównie przez przemysł farmaceutyczny i tworzyw plastycznych. Do takich materiałów należą furan i pirol o pierścieniach pięciocłonowych oraz o bardziej złożonej budowie strukturalnej indol i tionafteń; wzrastające stale znaczenie mają również takie surowce, jak pirydyna, chinolina, chinaldyna, akrydyna i in.

Reasumując można powiedzieć, że fabrykacja półproduktów organicznych jest zagadnieniem technologicznie złożonym, wymagającym długofalowego nakładu pracy i środków materialnych. Gdy jednak po okresie wytrwałego wysiłku dochodzi się do tego punktu rozwojowego, że obok półproduktów podstawowych i masowych poczyną się wytwarzać również i półprodukty bardziej złożone, wymagające subtelnych operacji technologicznych a służące potrzebom wytwórczym wysokiego rzędu, wówczas prawdziwy rozkwit całego przemysłu organicznego zdobywa w danym kraju trwałe fundamenty egzystencji i powodzenia.

Tabelaryczny wykaz

najważniejszych półproduktów organicznych stosowanych w przemyśle

I. Z procesów chlorowcowania:

1. dwuchloroetan $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$
2. 1,1-dwuchloroetylen (chlerek winylidenu) $\text{CCl}_2 : \text{CH}_2$
3. kwas chlorooctowy $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$
4. chlorobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

5. p-dwuchlorobenzen $C_6H_4Cl_2$
6. chloronitrobenzen $C_6H_4Cl \cdot NO_2$
7. 2,6-dwuchlorobenzaldehyd $Cl_2C_6H_3 \cdot CHO$
8. fluorek 3-amino-4-chlorobenzylidynu $H_2N \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot CF_3$
9. kwas dwuchloroftalowy $Cl_2C_6H_2(COOH)_2$
10. sześciochlorocykloheksan (gameksan) $C_6H_6Cl_6$

II. Z procesów sulfonowania:

kwasy:

11. benzenosulfonowy $C_6H_5SO_3H$
12. p-nitrotolueno-o-sulfonowy $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3H$
13. sulfanilowy p- $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$
14. naftalenosulfonowy-2 $C_{10}H_7SO_3H$
15. antrachinonosulfonowy-1(2) (sól diamentowa, sól srebrzysta)
 $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3H$
16. 1,4-naftionowy $C_{10}H_6NH_2 \cdot SO_3H$
17. 1-naftyloaminosulfonowy-5 (kwas L) $C_{10}H_6NH_2 \cdot SO_3H$
18. 2-naftyloaminodwusulfonowy-5,7 $C_{10}H_5NH_2 \cdot (SO_3H)_2$
19. 2-naftyloaminodwusulfonowy-6,8 $C_{10}H_5NH_2 \cdot (SO_3H)_2$ (i przez amonolizę)
20. 1-naftyloaminotrójsulfonowy-3,6,8 $C_{10}H_4NH_2 \cdot (SO_3H)_3$
21. 2-hydroksynaftalenosulfonowy-6 (kwas Schaeffera) $C_{10}H_6OH \cdot SO_3H$
22. 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 (kwas R) $C_{10}H_5OH \cdot (SO_3H)_2$
23. 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-6,8 (kwas G) $C_{10}H_5OH \cdot (SO_3H)_2$
24. 1-amino-2-hydroksynaftalenosulfonowy-4 $C_{10}H_5NH_2 \cdot OH \cdot SO_3H$
25. 2-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 (kwas 2 R) $C_{10}H_4NH_2 \cdot OH(SO_3H)_2$

III. Z procesów nitrowania i nitrozowania:

26. nitrobenzen $C_6H_5NO_2$; dwunitrobenzen $C_6H_4(NO_2)_2$
27. o- i p-nitrofenol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (i przez hydrolizę)
28. o- i p-nitrotoluen $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
29. p-nitroanilina $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (i przez hydrolizę)
30. chloro-2,4-dwunitrobenzen $Cl \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2)_2$
31. 2,5-dwuchloronitrobenzen $NO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$
32. p-nitroacetanilid $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NHOCCH_3$
33. m-nitro-p-toluidyna $NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$
34. α -nitronaftalen $C_{10}H_7NO_2$
35. 1,5-dwunitronaftalen $C_{10}H_6(NO_2)_2$
36. kwasy nitronaftalenosulfonowe (różne) $NO_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH \cdot SO_3H$
37. p-nitrozofenol $NO \cdot C_6H_4 \cdot OH$

IV. Z procesów aminowania i amonolizy:

38. glikokol $H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$
39. sześciometylenodwuamina $H_2N(CH_2)_6NH_2$ (i uwodornienie)
40. anilina $C_6H_5NH_2$ (aminowanie oraz amonoliza)
41. m- i p-fenylodwuamina $C_6H_4(NH_2)_2$
42. p-aminodwumetyloanilina $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
43. toluidyny $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
44. o- i p-anizydyna $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
45. kwas m-aminobenzenosulfonowy $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$
46. 2,5-dwuchloroanilina $H_2N \cdot C_6H_3(Cl)_2$
47. ksylidyny $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$
48. tolilodwuaminy $(H_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$
49. ftalimid $C_6H_4 \cdot (CO)_2NH$
50. kwas o-aminofenolo-p-sulfonowy $H_2N \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot SO_3H$
51. α - i β -naftyloamina $C_{10}H_7NH_2$

52. kwas 2-naftyloaminosulfonowy-1 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$
53. α - β -aminoantrachinon $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2$
54. dwuaminoantrachinon $(\text{H}_2\text{N})_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$
55. benzydyna $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$
56. γ -tolidyna $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$
57. o-dwuazydyna $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{NH}_2$
58. kwas dwuaminostylbenodwusulfonowy
 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2$

V. Z procesów hydrolizy i stapiania alkalicznego:

59. fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
60. 2,4-dwunitrofenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_2$
61. α - i β -naftol $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$
62. kwas 2-amino-5-hydroksynaftalenosulfonowy-7 (kwas J)
 $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$
63. kwas 2-amino-8-hydroksynaftalenosulfonowy-6 (kwas Gamina)
64. kwas 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowy 3,6 (kwas H)
 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2$
65. kwas 1,8-dwuhydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 (kwas chromatopowy)
 $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{H})_2$
66. 1,5-dwuhydroksyantrachinon (antrarufin) $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$
67. 1,2-dwuhydroksyantrachinon (alizaryna) $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$

VI. Z procesów alkilowania i arylowania:

68. etylobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$
69. dwumetyloanilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$
70. dwuetylloanilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
71. o-nitroanizol $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$
72. dwufenyloamina $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
73. benzyloetyloanilina $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2\text{C})$

VII. Z procesu acylowania:

74. metakrylan metylu $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ (i estryfikacja)
75. acetanilid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHCOCH}_3$
76. kwas acetylosalicylowy $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OOCCH}_3 \cdot \text{COOH}$
77. acetofenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$
78. acetylo-*p*-toluidyna $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NHCOCH}_3$

VIII. Z procesu karboksylowania:

79. kwas salicylowy $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$
80. kwas 2-hydroksynaftoesowy-3 $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$

IX. Z procesów utleniania:

81. formaldehyd HCHO
82. aldehyd octowy CH_3CHO
83. kwas octowy CH_3COOH
84. kwas maleinowy (i bezwodnik) $\text{HOOC} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$
85. kwas adypinowy $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
86. kwas selacynowy $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
87. benzochinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$
88. kwas antranilowy $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ (i hydroliza)
89. kwas o-ftalowy (i bezwodnik) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$
90. styren (winylobenzen) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$
91. antrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ (i kondensacja)

X. Z procesów kondensacji:

92. kwas benzoilbenzoesowy $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

93. kwas *p*-chlorobenzoilobenzoesowy $C_6H_4 \cdot COOH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$
94. 1,5-dwubenzoilonaftalen (transketon) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OC \cdot C_6H_5$
95. fenyloglicyna $C_6H_5NHCH_2COOH$
96. indoksył $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO(CH_2)$
97. *p,p'*-dwumetyloaminobenzofenon (keton Michlera)
 $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
98. benzantron $C_{17}H_{10}O$
99. 2-metylo-5-etylopirydyna $C_5H_3N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$
100. chinolina C_9H_7N

LITERATURA DO CZĘŚCI IV

1. Worózców N. N.: Podstawy syntezy półproduktów i barwników. PWT. Warszawa 1954, w szczególności s. 35, 43—51; Bucherer H. T.: Lehrbuch der Farbenchemie. Leipzig 1921, s. 68—255.
2. Chemia i Technika, t. IX, PWT. Warszawa 1951. Ref. W. Leśniańskiego: Nowoczesne kierunki fabrykacji półproduktów organicznych str. 132/133.
3. Kuczyński L.: Technologia środków leczniczych. PZWL. Warszawa 1954, s. 185 (wyjaśnienie działania katalizatorów w procesie chlorowania).
4. Chrząszczewski J.: Chemia i technologia barwników i półproduktów. PWN. 1953 (Kuczyński podaje nieco odmienne liczby graniczne).
5. Chemia i Technika, t. IX, ref. W. Leśniańskiego.
6. Wolff B.: Syntetyczne środki piorące (rozdz. IV — mersolany). PWT. Warszawa 1954.
7. Worózców N. N.: 1. c.
8. Winnacker K., Weinguertner E.: Organische Technologie, t. II, München 1954. s. 22.
9. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. II; Leśniański W.: 1. c.; Worózców N. N.; 1. c., s. 319.
10. Chrząszczewski J.: 1. c.; nieco inne wyniki podaje Wielopolski A.: Technologia chemiczna organiczna, cz. II — Amonoliza.
11. Bucherer H. T.: 1. c., s. 199.
12. Zagadnienie stanów równowagi reakcji tego typu podaje przejrzysto Kuczyński L.: 1. c., s. 214.
13. Chemia i Technika, t. IX, ref. W. Leśniańskiego (o półproduktach).
14. Bucherer H. T.; 1. c., s. 222.
15. Bucherer H. T.; 1. c., s. 247 i 304.
16. Kuczyński L.: 1. c., s. 227.
17. Chemia i Technika, t. IX, ref. J. Walewskiego: Barwniki azowe tworzone na włóknie, s. 245.

OD PÓLPRODUKTÓW DO WYROBÓW KOŃCOWYCH

WSTĘP

Z dotychczasowych wywodów, może nieco sumarycznych i niepełnych, wynika oczywisty i podstawowy wniosek: oto nieliczne, proste i stosunkowo dostępne surowce naturalne, nieorganiczne i organiczne, w kolejnych procesach prowadzonych metodą przyłączania lub wymiany jednych atomów albo całych grup na inne, przy użyciu różnych materiałów pomocniczych, przy pomocy różnych zabiegów i przy zastosowaniu takich czynników fizykochemicznych, jak temperatura, ciśnienie czy katalizatory, zostają przekształcone w półprodukty o większej aktywności chemicznej.

W tych procesach ciągłej wymiany i ciągłego przetwarzania zawartych w surowcu wartości statycznych — na wartości, w sensie chemicznym, dynamiczne odnajdujące się w jego pochodnych, powstaje stopniowo nieskończona ilość odrębnych i zróżnicowanych materiałów wyjściowych, półproduktów niższego i wyższego stopnia przetwórczego oraz monomerów zdolnych do dalszych reakcji łańcuchowych, na których opiera się tak potężna i tak zróżnicowana współczesna chemia wytworów samodzielnych i produktów końcowych. Gdy cykl przetwórczy dobiega do końca, wówczas wartości dynamiczne przechodzą ponownie w wartości statyczne, tj. w ściśle zdeterminowane, użyteczne cechy produktu końcowego, a sam produkt wychodzi spod zasięgu technologii chemicznej i dostaje się w sferę oddziaływania innych, niechemicznych dyscyplin przemysłowych, technicznych lub gospodarczych.

Tak więc włókna syntetyczne i barwniki przechodzą np. do dyspozycji przemysłu włókienniczego, tworzywa plastyczne są przetwarzane dalej metodami mechanicznymi, syntetyczne środki lecznicze idą w służbę zdrowia publicznego, a np. takie wyroby, jak garbniki syntetyczne, detergenty i środki powierzchniowo czynne, jak materiały wybuchowe, insektycydy, olejki zapachowe, emulgatory, tłuszcze utwardzane, kauczuki sztuczne i in. stają się samodzielnymi artykułami rynkowymi.

Obecnie trzeba sobie zdać sprawę z dwóch zasadniczych faktów. Po pierwsze: najistotniejsze wartości techniczno-ekonomiczne całego przemysłu chemicznego wiążą się z tą właśnie fazą przetwórczą. Z grubsza można

przyjąć, że w łańcuchu produkcyjnym od surowca do półproduktu zawiera się ok. 80% wartości materiałowych i taki sam odsetek wysiłku pracy ludzkiej; odpowiednikiem tych nakładów jest wartość uzyskana w półprodukcji, a wyrażona umownym współczynnikiem równym 100. Wyniki takie rejestruje się w procesie przetwórczym od węgla przez koksowanie, wydzielenie i rozfrakcjonowanie smoły i benzolu aż po takie półprodukty jak np. anilina, aminofenole czy nitroacetofenon. Wytworzone zaś na tej podstawie barwniki syntetyczne, PAS czy chloromycetyna absorbując tylko ok. 20% wartości materiałowych i 20% sumarycznego wysiłku — w tym przypadku oczywiście wysoko kwalifikowanej pracy ludzkiej — pozwalają na wygosparowanie wartości towarowych, wyrażających się współczynnikiem co najmniej 500. Podobny rachunek można powtórzyć w setkach innych przypadków. Ten pełny cykl przetwórczy, rozwinięty planowo i logicznie od surowców do wyrobów samodzielnych i końcowych jest właśnie istotnym źródłem potęgi nowoczesnego przemysłu chemicznego.

Drugim faktem jest to, że każdy z wymienionych poprzednio przykładowych działów produkcji chemicznej stał się obecnie przedmiotem odrębnej i w najwyższym stopniu rozbudowanej nauki technologii. Toteż w niniejszym przypadku nie można nawet silić się na stworzenie choćby ogólnego, ale wyczerpującego zasadniczą problematykę obrazu. Jeszcze bardziej niż w częściach i rozdziałach poprzednich trzeba odwołać się tu wyłącznie do metody operowania typowymi, szczególnie interesującymi pod względem technologicznym przykładami.

Rozdział I

TWORZYWA PLASTYCZNE (PLASTOMERY)

W ostatnim ćwierćwieczu chemia przemysłowa wkroczyła w dziedziny, które od dawna były domeną najróżnorodniejszych innych przemysłów, zarówno starych (przemysłu drzewnego, metalowego, ceramicznego i szklarskiego), jak i młodszych, wytwarzających np. stopy odporne na działanie odczynników chemicznych. Nowym działem rozwiniętym tak szybko i tak potężnie jest produkcja różnorodnych tworzyw plastycznych i materiałów pokrewnych, odznaczających się wysokim ciężarem cząsteczkowym.

Takie substancje wielkocząsteczkowe znajdują się wśród surowców i produktów naturalnych. Długotrwałe badania i gromadzone doświadczenia wykazały, że nie tylko właściwości takich naturalnych związków wielkocząsteczkowych mogą być modyfikowane zgodnie z wymaganiami technicznymi, ale ponadto, że podobne tworzywa można uzyskiwać metodami syntezy, przy czym surowce do ich wytwarzania są dostępne i na ogół niekosztowne, a same procesy technologiczne niezbyt skomplikowane. Dalszym stwierdzeniem było to, że liczne tworzywa plastyczne, przede wszyst-

kim syntetyczne, posiadają bardzo pożądane właściwości: są lekkie, fizycznie i mechanicznie wytrzymałe, łatwe do formowania i obróbki, a ponadto odporne na korozję, przewyższając pod tym względem wiele innych, nawet drogocennych materiałów. Stąd też zasięg ich zastosowania wzrastał w sposób zdumiewająco szybki.

Pierwsze, wytwarzane przemysłowo materiały plastyczne, a więc celuloid i galalit, a później i baketlity zaspakajały początkowo drobniejsze potrzeby gospodarstwa domowego i przemysłu galanteryjnego. Ale z rozwojem produkcji tworzyw plastycznych nie tylko pojawiły się nowe, nieznane dotychczas artykuły, lecz również tworzywa te zaczęły wypierać z rynku liczne wyroby z drewna, szkła, porcelany, metali, skóry, kości, rogu i kauczuku zaspakajając liczne nowopowstające potrzeby, np. w zakresie elektrotechniki łącznie z budową części pomocniczych dla reaktorów atomowych, radioodbiorników, telewizorów, aparatów radarowych oraz potrzeby przemysłu chemicznego, fotograficznego, samochodowego, samolotowego, budowy okrętów itp. Ilustracją tego stanu może być fakt najszerszego zastosowania poliwinylowych przewodów rurowych w fabrykach chemicznych, a ostatnio nawet do transportu mleka z połonin górskich do fabryk sera w Szwajcarii.

Obecnie materiał poliwinylowy zdobył w technice przemysłowej całkowicie samodzielne, a nawet przodujące stanowisko¹. Wyroby poliwinylowe są nie tylko doskonałym izolatorem ciepła i elektryczności, ale ponadto wytrzymują dobrze niskie temperatury, są bardzo lekkie, łatwe w montażu i odporne na działanie korozyjne takich niebezpiecznych materiałów chemicznych, jak 20-proc. kwas octowy, chlor gazowy, woda chlorowa, fluorowodór, amoniak, wszelkie gazy spalinowe zawierające CO, CO₂, H₂S, SO₂, pył i parę wodną, a wreszcie są niewrażliwe na takie substancje organiczne, jak metanol, glikol etylenowy, formaldehyd, gazolina, cyjanowodór i wiele innych. Rury poliwinylowe wytrzymują również działanie wody morskiej, korodującej tak szybko i tak silnie wszelkie tworzywa metalowe.

Jest naturalne, że i tworzywom plastycznym przypadł w udziale los wszystkich wielkich odkryć i wynalazków technicznych; zdobywały one należną sobie poczyję początkowo bardzo powoli, w ciągłym zmaganiu się z przeciwnościami. Produkcja pierwszych plastomerów opierała się na metodach modyfikowania surowców naturalnych, jak celuloza lub kazeina. Takim materiałem był wytwarzany od 1868 r. celuloid, tj. stały roztwór nitrocelulozy w kamforze, oraz produkowany od 1890 r., a powstający w reakcji pomiędzy kazeiną i formaldehydem, galalit. Cel i założenia technologiczne procesów otrzymywania tych materiałów można prześledzić dokładniej na konkretnym przykładzie.

Taki np. materiał wielkocząsteczkowy, jak celuloza, ulegający w wyższych temperaturach rozkładowi, nie może być formowany dowolnie za pomocą ciepła i ciśnienia; z powodu zaś stosunkowo znacznej liczby grup hydroksylowych, zawartych w jego cząsteczce, materiał ten nie posiada



dostatecznej odporności na działanie wody; wreszcie jest on nierozpuszczalny w typowych odczynnikach organicznych, a więc i tą okrężną drogą nie może być odpowiednio do potrzeb kształtowany. Modyfikacja celulozy ma więc na celu taką zmianę struktury, która usunie albo choćby ograniczy wymienione trzy wady. W pierwszym okresie usiłowano rozwiązać to zadanie przez zestryfikowanie celulozy kwasem azotowym czyli przez zablokowanie grup hydroksylowych. Proces nitrowania przeprowadza się jednak dość oględnie, tak by uzyskać produkt o niezbyt wysokiej zawartości azotu (10,0—10,5⁰%), a więc nie wybuchający przy uderzeniu.

Tak zapoczątkowany został zarówno przemysł nitrocelulozowego jedwabiu sztucznego, jak i wyrobów plastycznych z celuloidu. Szybko jednak ujawniły się ujemne cechy tworzywa nitrocelulozowego, szczególnie zaś duża łatwość gwałtownego spalania się i stopniowe ciemnienie np. płyt lub błon celuloidowych pod wpływem powietrza i światła. Podobne niedogodności wykazywały i tworzywa kazeinowe, gdyż samo istnienie w makrocząsteczce grup, jak NH_2 — podobnie zresztą jak występujących w celulozie OH — powoduje zmniejszenie odporności na działanie wody. Wszystko to w najwyższym stopniu ograniczało stosowalność tych wyrobów.

Uświadczenie tych momentów miało pozytywne i twórcze konsekwencje. W 1903 r. przeprowadzono estryfikację celulozy za pomocą bezwodnika kwasu octowego, otrzymując przez hydrolizę trójoctanu nowe tworzywo plastyczne i nowe włókno sztuczne, octanowe. Następnie zestryfikowano celulozę innymi kwasami tłuszczowymi oraz zastosowano reakcje eteryfikowania grup hydroksylowych grupami etylowymi czy benzyłowymi uzyskując substancje roztwarzalne w licznych rozpuszczalnikach, a zarazem wodoodporne, mięknące i plastyczne w wyższych temperaturach, a po zarobieniu z odpowiednimi plastyfikatorami² nadające się do kształtowania.

Niebawem sprawa posunęła się ponownie naprzód. Mianowicie na podstawie prac L. H. Baekelanda w 1909 r. uruchomiono produkcję nowego tworzywa plastycznego, nazwanego bakelitem. Był to produkt wytworzony z materiału nie plastycznego i nie wielkocząsteczkowego, w oparciu o reakcję polikondensacji fenoli z formaldehydem. Tak dokonany został zupełnie zasadniczy przełom, wprowadzający do technologii tworzyw plastycznych nowe założenia i nowe metody pracy. O ile bowiem przy modyfikowaniu naturalnych substancji wielkocząsteczkowych najpierw trzeba obniżyć ciężar cząsteczkowy materiału wyjściowego, aby następnie za pomocą procesów całkowicie chemicznych (estryfikacja, eteryfikacja) względnie przy współdziałaniu również operacji fizycznych (odparowanie rozpuszczalnika, uporządkowanie osiowe produktu) uzyskać możliwość dalszego operowania materiałem, o tyle w przypadku bakelitu do cyklu przetwórczego wprowadza się zwykle związki małowcząsteczkowe, nie plastyczne, by dopiero poprzez procesy polikondensacji sformować nowe makrocząsteczki o właściwościach plastycznych. Jest to więc proces typowo syntetyczny, łatwiejszy do kierowania niż depolimeryzacja, który można prowadzić przy

zastosowaniu prostych materiałów wyjściowych i różnych metod przetwórczych, co w konsekwencji prowadzi do wielkiej liczby nowych produktów końcowych o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych.

W dalszej ewolucji zróżnicowanie jakościowe i rozwój zastosowania tworzyw syntetycznych nastąpił dzięki systematycznemu dążeniu do opanowania procesów polimeryzacji i polikondensacji do tego stopnia, aby umożliwić produkcję tworzyw o specjalnych właściwościach, odpowiadających każdorazowym wymaganiom chemicznym, elektrotechnicznym, termicznym i mechanicznym, a więc aby uzyskiwać tworzywa o przewidywanych z góry właściwościach, lepszych od właściwości materiałów stosowanych dotychczas³. Rezultaty badań i prac technicznych uzyskane w ciągu krótkiego czasu odpowiadały oczekiwaniu. Ustalono wówczas szereg założeń teoretycznych i faktów ogólnych, które regulują stosunek pomiędzy monomerym a polimerem (cz. IV, rozdz. II.13) i pozwalają na sterowanie procesami przetwórczymi w pożądanym kierunku⁴.

Z punktu widzenia technologicznego założenia te można zrekapitulować następująco:

1. Właściwości różnych tworzyw plastycznych są funkcją budowy i wielkości makrocząsteczki.

2. Zasadnicze właściwości chemiczne monomeru (np. odporność na działanie kwasów i zasad, trudna rozpuszczalność) przejawiają się — zwykle w stopniu wyższym — w produkcie polimeryzacji.

3. Podwyższając stopień spolimeryzowania lub skondensowania otrzymuje się substancje coraz bardziej zwarte, coraz bardziej odporne na działanie czynników chemicznych i fizycznych, a mniej aktywne chemicznie (np. trudniejsze do zabarwienia).

4. Redukując ciężar cząsteczkowy poniżej pewnej granicy — innej dla każdego tworzywa — uzyskuje się substancje lepkie albo przynajmniej topiące się łatwo w podwyższonej temperaturze, a kruche i łamliwe w temperaturach niższych; takich tworzyw nie można więc ani odlewać w formy, ani sprasowywać w płyty czy wstęgi, ani też wyciągać we włókna.

5. Monomery nie posiadające w ogóle grup polarnych (np. węglowodory nienasycone) przy wysokim stopniu polimeryzacji dają tworzywa o bardzo małej aktywności chemicznej. Z jednej strony prowadzi to do otrzymania plastomerów o cennych właściwościach, takich jak np. tworzywa polietylenowe, bardzo elastyczne i giętkie, a zarazem i nie chłone wody, o bardzo małej stałej dielektrycznej i bardzo dużej wytrzymałości mechanicznej. Z drugiej jednak strony takie polimery mogą wykazywać — jako mało aktywne — dużą odporność np. w stosunku do barwników.

Z punktu widzenia techniki przetwórczej rozróżnia się dwie odrębne grupy tworzyw plastycznych. Pierwszą grupę stanowią tworzywa termoplastyczne, tj. takie, które przy ogrzaniu przechodzą w stan plastyczny, a po ochłodzeniu zestalają się ponownie. Zjawisko to, ułatwiające w najwyższym stopniu wszelkie kształtowanie tworzywa, ma charakter

ściśle fizyczny i dlatego może być powtarzane wielokrotnie. W tym przypadku materiał przechodzi przez jedno tylko stadium przetwórcze, a cała operacja jest stosunkowo prosta i niekosztowna.

Drugą grupą są tworzywa termoutwardzalne. Przy ogrzaniu miękną lub nawet topią się łatwo, ale równocześnie przechodzą głębokie przemiany strukturalne, co powoduje utratę zdolności utrzymania się w stanie plastycznym. Proces ten jest nieodwracalny, a w konsekwencji materiał utwardzony w wyższej temperaturze może być poddawany jeszcze tylko obróbce mechanicznej. Wyroby z tworzyw termoutwardzalnych powstają więc w operacji dwustopniowej: początkowo proces kondensacji zatrzymuje się w takim punkcie, by materiał mógł być jeszcze odpowiednio ukształtowany; następnie wyroby poddaje się nieodwracalnemu utwardzaniu w wysokiej temperaturze i ewentualnie dodatkowej obróbce mechanicznej.

Trzeba jednak podkreślić, że ostatnio dzięki rozwinięciu szeregu kombinowanych metod wytwórczych i stosowaniu wciąż nowych monomerów do przerobu, a wreszcie dzięki zastosowaniu nowych czynników (np. tlenu) do utwardzania tworzyw, granica pomiędzy materiałami termoplastycznymi i termoutwardzalnymi, podobnie jak pomiędzy polimerami i polikondensatami, stopniowo zaczyna się zacierać. Niemniej jednak ze względu na przejrzystość należy zachować nomenklaturę mającą duże wartości metodologiczne. Poniżej podano przegląd najważniejszych grup tworzyw plastycznych wytwarzanych i stosowanych przemysłowo.

Systematyka głównych grup tworzyw plastycznych modyfikowanych i syntetycznych

I. Tworzywa modyfikowane

1. Pochodne celulozy:

- a) nitroceluloza (celuloid, jedwab sztuczny i in.)
- b) octan celulozy (jedwab octanowy, cellon i in.)

2. Pochodne kazeiny i innych ciał białkowych (włókno sztuczne, galalit i in.)

3. Pochodne gutaperki i kauczuku

II. Tworzywa grupy kauczukowej

1. Kauczuki naturalne, wulkanizowane

2. Kauczuki sztuczne (surogaty)

3. Kauczuki syntetyczne

III. Tworzywa syntetyczne (różne)

1. Produkowane za pomocą metod polimeryzacji:

- a) politeny i tworzywa epoksydowe termoplastyczne
- b) poliwinyle, poliwinylideny i pokrewne termoplastyczne
- c) poliizobutyleny termoplastyczne
- d) polistyreny termoplastyczne
- e) poliakrylany i pokrewne termoplastyczne
- f) polikumarony i in. termoplastyczne

2. Produkowane głównie za pomocą metod polikondensacji:

- | | |
|--|------------------------------------|
| a) fenoplasty i pokrewne | termoutwardzalne |
| b) poliamidy | termoplastyczne |
| c) poliestry (pochodne kwasu ftalowego, tereftalowego, maleinowego, fumarowego itakonowego itd.) | termoutwardzalne i termoplastyczne |
| d) aminoplasty (pochodne mocznikowe, melaminowe i in.) | termoutwardzalne |

IV. Krzemooorganiczne tworzywa plastyczne (silikon-y)

Wspominano już poprzednio, że niektóre z monomerów posiadają tendencję łączenia się w cząsteczki o budowie liniowej inne zaś w cząsteczki o budowie przestrzennej. Pierwsze, należąc również do grupy tworzyw plastycznych, odgrywają szczególną rolę jako włókna sztuczne i syntetyczne i dlatego będą omawiane bardziej wyczerpująco w rozdziale następnym. Są to przede wszystkim pochodne celulozy i kazeiny w grupie tworzyw modyfikowanych oraz politeny, poliwinyle, poliamidy i poliestry w grupie tworzyw syntetycznych. Polimery o budowie przestrzennej są natomiast podstawą produkcji materiałów stosowanych szeroko w technice i w gospodarstwie domowym jako wyroby z mas plastycznych.

Wymienione działy rejestrują w latach ostatnich tak wielki rozwój produkcyjny i postęp technologiczny, że wszystkie opublikowane informacje i dane są w zasadzie zwykle już przestarzałe. Tylko dla podkreślenia tej lawinowości rozwoju można przytoczyć, że produkcja jedwabiu sztucznego już pod koniec lat dwudziestych pięciokrotnie przewyższyła wytwórczość jedwabiu naturalnego; o ile w latach 1938—39 wytworzono na świecie zaledwie ok. 30 tys. t kauczuku syntetycznego, o tyle już w 1944 r. — co prawda pod silnym naporem konieczności wojennych — przy sumarycznym zużyciu np. w USA ok. 800 tys. t kauczuku, prawie 780 tys. t przypadało na kauczuk syntetyczny; natomiast w 1951 r. — tj. już po wojnie — wobec rekordu światowej wytwórczości kauczuku naturalnego w ilości 1910 tys. t, produkcja kauczuku syntetycznego we wszystkich, wchodzących w rachubę krajach osiągnęła 1100 tys. t⁵; produkcja tworzyw polietylenowych w 1953 r. wyniosła ok. 100 tys. t, tworzyw poliwinylowych 200 tys. t, a tworzyw polistyrenowych reprezentować miała liczbę rzędu 450 tys. t, przy czym już na 1956 r. planowano potrojenie sumarycznej wytwórczości wszystkich tworzyw syntetycznych, a na 1960 r. przewiduje się produkcję wyrażającą się wieloma milionami ton.

Te dane można uzupełnić informacją, że z sumarycznego zużycia tworzyw — bez uwzględnienia kauczuków syntetycznych i sztucznych — ok. 50% przypada na wyroby radiotechniczne, galanteryjne, namiastki skór i fabrykację artykułów gospodarstwa domowego, 25% wiąże się z przemysłem elektrotechnicznym. 10% pochłania budowa aparatury, urządzeń i rurociągów w fabrykach chemicznych, dalsze 10% absorbuja

przemysły budowy wagonów, samochodów, samolotów i statków, reszta zaś przypada na wszystkie inne przemysły.

Równocześnie i środki operacyjne tych przemysłów uzupełniają i zwiększają się nieustannie. W dziedzinie tworzyw kondensowanych z grupy mocznikowo-formaldehidowej z powodzeniem zastosowano szereg nowych materiałów wyjściowych, jak np. hydrazynę, sulfamid i in. Wprowadzenie fluoru do współdziałania w procesach wytwarzania substancji wielkocząsteczkowych okazało się dużym osiągnięciem technicznym; tak np. czterofluorek etylenu polimeryzuje bez trudności, dając tworzywo (teflon) absolutnie odporne na wszystkie główne odczynniki chemiczne, a przy tym elastyczne i giętkie, wytrzymujące bez mięknięcia lub rozkładu temperatury do 160°C i nie tracące elastyczności nawet w temp. -70°C.

Polimeryzując styren uzyskuje się produkty łatwo rozpuszczalne w benzenie, w toluenie i w innych węglowodorach, co wykorzystuje się do fabrykacji lakierów, powłok, laków itp.; mają one niską temperaturę mięknięcia, co w wielu przypadkach jest niedogodne. Ale zastępując styren takimi pochodnymi, jak chloro- lub fluorostyren, uzyskuje się polimery o znacznie wyższej temperaturze mięknięcia. Również coraz większą rolę w technice wyrobu plastomerów odgrywają różne materiały pomocnicze, przyspieszacze reakcji, wypełniacze, inhibitory, a przede wszystkim plastyfikatory. Te ostatnie wprowadzone do kompozycji tworząc układ dwufazowy (stały roztwór w ciekłym plastyfikatorze), lecz zarazem homogeniczny, zwiększają stopień plastyczności tworzywa.

Niektóre materiały, np. nitroceluloza, nie mogą w ogóle być obrabiane bez dodatku plastyfikatora, innę zaś przy takim dodatku mogą być formowane i przetwarzane w niższych temperaturach. W temperaturze normalnej plastyfikator powinien mieć jak najniższą prężność pary, tak by nie wyparowywał stopniowo z kompozycji, a ponadto wymaga się, by w temperaturze otoczenia nie krystalizował, a tym bardziej by nie powodował zjawiska tzw. „pocenia się”, tj. wydzielania kropelek cieczy z materiału. W różnych przypadkach stosuje się różne plastyfikatory, jak kamfora, ftalan etylu lub butylu, fosforan fenylu lub krezyłu, sulfonamidy itd.

Najważniejszą grupę tworzyw modyfikowanych stanowią pochodne celulozy; wybitnie liniowa struktura tego surowca pozwala przypuszczać, że również w modyfikowanych pochodnych ta cecha będzie przeważać. Aby krótkie włókno celulozy drzewnej (2—3 mm) albo nieco dłuższe włókno bawełny (lintersów) po oczyszczeniu z substancji ligninowych, żywicznych itp. przetworzyć w bardzo długie włókno jedwabiu sztucznego, trzeba przeprowadzić celulozę w postać zbliżoną do roztworu. Taki zabieg może być dokonany w różny sposób i właśnie na tym tle stworzone zostały i doszły do rozwoju cztery samodzielne metody przetwórczo-produkcyjne.

Początkowo produkcja jedwabiu sztucznego opierała się na metodzie nitrocelulozowej; w związku z tym również celoid, pierwsze

tworzywo nitrocelulozowe, znalazł pewne zastosowanie techniczne pomimo posiadania niektórych cech ujemnych. W latach następnych czołowe miejsce w produkcji jedwabiu sztucznego zajęła metoda wiskozowa, a obok niej utrwaliła swoje znaczenie metoda octanowa. Równocześnie rozrastała się coraz poważniej wytwórczość octanowych tworzyw sztucznych. Są to materiały o dużej skali użyteczności (filmy, płyty, taśmy cellonowe, wyroby techniczne lub domowego użytku itd.), termoplastyczne, trudno palne, niewrażliwe na wpływy atmosferyczne, bez zapachu i nie wymagające drogich plastyfikatorów (jak kamfora).

Octan celulozy wytwarza się obecnie metodą ciągłą, poddając najpierw oczyszczoną celulozę katalitycznej aktywacji. Zabieg ten mający na celu podwyższenie aktywności celulozy przez skrócenie łańcucha polimeru naturalnego, przeprowadza się w reaktorach, zadając surowiec mieszaniną lodowego kwasu octowego z kwasem siarkowym odgrywającym tu rolę katalizatora. Następnie traktując ten półprodukt bezwodnikiem kwasu octowego doprowadza się go do pożądanego stanu zestryfikowania. Utworzony octan zarabia się wreszcie z takimi plastyfikatorami, jak fosforan fenylu lub krezyłu albo też jak sulfonoamidy, i poddaje się kształtowaniu mechanicznemu.

Z tworzyw pochodzenia celulozowego przemysłowe znaczenie osiągnęły ponadto wspomniane inne estry i etery, jak etyloceluloza, benzyloceluloza oraz fibra, tj. masa papierowa modyfikowana względnie pergaminowana w kąpeli stężonego roztworu chlorku cynkowego i następnie, po przemyciu, sprasowana hydraulicznie.

Tworzywa pochodzenia białkowego (galalit) utraciły dużo ze swojego dawnego znaczenia wobec dysponowania obecnie licznymi, nieporównalnie lepszymi tworzywami i włóknami syntetycznymi. Należy jednak i tu zanotować przejawiające się ostatnio pewne ożywienie w zakresie produkcji tworzyw mieszanych, uzyskiwanych przez kondensację formaldehydową protein roślinnych (sojowych, łubinowych itd.) z fenolami. Z takich właśnie mas, znacznie odporniejszych na działanie wody niż np. lani-tal, wytwarza się obecnie części ekwipunku samochodowego.

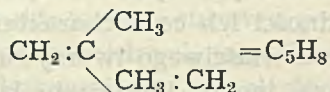
Niezaprzeczalne pierwszeństwo tworzyw czysto syntetycznych, mierzone w skali osiągnięć ilościowych i jakościowych, polega przede wszystkim na wielkiej różnorodności ich cech charakterystycznych, pozwalających na ściśle dostosowanie właściwego tworzywa do każdorazowych wymagań odbiorcy. Przemysł ten po kilkunastu latach intensywnej pracy i wszechstronnego rozwoju jest obecnie w stanie dostarczać materiały bądź termoplastyczne, bądź termoutwardzalne, niepalne, niewybuchające, niełamliwe, twarde lub elastyczne, przezroczyste, ciemne lub zabarwione, wodo- i kwasoodporne, stosowane jako izolatory ciepła i elektryczności, wytrzymujące zarówno wyższe, jak i bardzo niskie temperatury, lekkie, obrabialne, a czasem o niespotykanym wśród tworzyw zastępczych współczynniku wytrzymałości mechanicznej. W niejednym przypadku

własnościami swoimi przewyższają one zarówno odpowiednie materiały naturalne (kauczuki, skóry, kości, róg i in.), jak i od dawna stosowane tworzywa szlachetne, np. metalowe, porcelanowe czy kamionkowe. W przemyśle tworzyw syntetycznych ani wymagana forma, ani wymagana jakość nie stanowią już problemu niemożliwego do rozwiązania.

Podstawowe warunki materiałowe tych przemysłów wymagają w zasadzie dysponowania dwoma grupami surowców: pochodnymi nafty i węgla. Z jednej strony chodzi tu o produkty traktowane do niedawna jako odpadkowe, a otrzymywane w procesach krakowania nafty (olefiny), z drugiej zaś strony o węglpochodne, jak acetylen, benzen, fenole i inne związki aromatyczne. Oczywiście ważną rolę odgrywają w tej produkcji rozliczne materiały pomocnicze i półprodukty organiczne i nieorganiczne, dostarczane przez rozbudowany przemysł chemiczny.

Na takiej właśnie podstawie surowcowej oraz na założeniach technologicznych w zasadzie identycznych, jak w innych działach produkcji tworzyw plastycznych, powstał i rozwinął się potężnie w ostatnim dwudziestoleciu nowy przemysł kauczuków sztucznych i syntetycznych. Dział ten wyodrębnia się z całości technologii tworzyw dlatego, iż służą one do zaspokojenia specyficznych potrzeb rynkowych, związanych ściślej z kauczukiem naturalnym niż z większością innych syntetycznych plastomerów. Aż do wybuchu drugiej wojny światowej kauczuk plantacyjny zaspokajał bez trudu potrzeby rynkowe, a po latach ciężkiego kryzysu (1930—1934) cena jego spadła do bardzo niskiego poziomu. Z tego punktu widzenia zagadnienie namiastek kauczuku miało stosunkowo ograniczony zasięg (Związek Radziecki, Niemcy, Polska). Dopiero gdy w połowie drugiej wojny największe plantacje zostały odcięte od głównych rynków zapotrzebowania i zbytu kauczuku, zagadnienie syntezy stało się sprawą palącą.

Idea ta była aktualna w pracowniach naukowych i w półtechnicznych zakładach doświadczalnych od tak dawna, jak tylko wyjaśnione zostało, że istotnym składnikiem kauczuku naturalnego jest wysokopolimeryzowany węglowodór nienasycony o wzorze $(C_5H_8)_x$, w którym wykładnik polimeryzacji x oceniony jest na ok. 6500. Odpowiednim monomerem mógłby być w tym przypadku metylobutadien o wzorze strukturalnym



twz. izopren, zwłaszcza że poddając kauczuk naturalny procesowi pirolitycznego rozkładu bez dostępu powietrza uzyskuje się istotnie spore ilości izoprenu.

Produkcja kauczuku naturalnego w pierwszym etapie polega na uzyskaniu tzw. lateksu, mleka kauczukowego z naciętego drzewa. Lateks zawiera do 35% czystego węglowodoru, tj. kauczuku. Po przeprowadzeniu koagulacji surowy, półstały produkt składa się już z ok. 91—92% kauczuku

i z 8—9% składników obcych. Tendencje praktycznego wykorzystania tego materiału w przemyśle były przez czas dłuższy paraliżowane nie-
możnością zmodyfikowania niektórych jego właściwości. Mianowicie
w temperaturze normalnej był to produkt kleisty, nieodporny na działanie
rozpuszczalników organicznych, a w temperaturach niższych lub podwyż-
szonych stawał się albo kruchy i łamliwy, albo całkowicie plastyczny.

Sprawa została pomyślnie rozwiązana na przełomie lat trzydziestych
i czterdziestych ubiegłego stulecia w procesie tzw. wulkanizacji⁷. Wpro-
wadzono wówczas wulkanizację za pomocą siarki „na gorąco” oraz wulka-
nizację zimną, posługując się chlorkiem siarki. Po takim zabiegu kauczuk
staje się niewrażliwy na określone, praktycznie wystarczające różnice
temperatury, zatracą cechę kleistości, a uzyskuje większą elastyczność. Od
tego czasu technika przerobu i adaptacji kauczuku surowego i regenero-
wanego czyni wielkie i ciągle postępy. Na przykład domieszanie sadzy do
kauczuku dało nadspodziewanie korzystne wyniki (wzrost sprężystości,
odporność na ścieranie, na rozerwanie itd.), a zastosowanie przyspieszaczy
wulkanizacji: początkowo nieorganicznych, a od 1906 r. organicznych, jak
anilina lub *p*-aminodwumetyloanilina, ostatnio zaś tzw. ultraprzyspieszaczy
(pochodnych benzotiazolu, guanidyny itd.) podwyższyło dodatkowo mięk-
kość, elastyczność i wytrzymałość gumy. Obecnie stosując cały szereg ope-
racji mechanicznych i chemicznych uzyskuje się liczne odmiany produktu,
dostosowanego właściwościami do specyficznych potrzeb rynku i wyma-
gań odbiorców.

W wysiłkach mających na celu syntezę kauczuku nie tyle dominowała
chęć zrekonstruowania składu chemicznego produktu naturalnego, tak jak
to zostało dokonane w syntezie indyga czy alizaryny, ile raczej chodziło
o możliwie najdoskonalszą reprodukcję jego właściwości fizycznych. Cel
ten został nadspodziewanie szybko osiągnięty. Ostatecznie opracowano
szereg metod syntezy, które można zgrupować wg następujących założeń
technologicznych:

1. Metody oparte na polimeryzacji butadienu względnie na jego kopo-
limeryzacji ze styrenem bądź z akrylonitrylem, bądź z izobutylenem lub
z innymi związkami organicznymi.

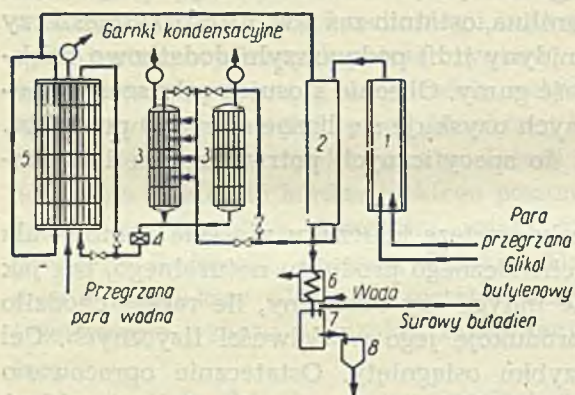
2. Metody oparte na polimeryzacji 2-chlorobutadienu ($\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH} :$
 CH_2), tj. chloroprenu.

3. Metody oparte na użyciu różnych monomerów lub na procesach
kombinowanych, np.:

- a) polimeryzacja chlorku winylu z dodatkiem plastyfikatorów,
- b) polikondensacja dwuchloropochodnych alifatycznych, jak dwuchloro-
etylenu, dwuchlorohydryny i in. pod działaniem wielosiarczku sodowego,
- c) polimeryzacja lub kopolimeryzacja z butadienem nowych monome-
rów, jak: *p*-cyjanostyrenu, 2,5-dwuchlorostyrenu, winylotiofenonu, keto-
nu metylowinylowego, cyjanoprenu, fluoroprenu i in.

W związku z tą systematyką metod ustalono dość powszechnie następującą terminologię: k a u c z u k a m i s y n t e t y c z n y m i nazywa się polimery takich węglowodorów, jak butadienu, izoprenu, dwumetylobutadienu oraz kopolimery butadienu ze styrenem itp.; k a u c z u k a m i s z t u c z n y m i (namiastkami) nazywa się polimery niewęglowodorowe, a więc np. uzyskane na podstawie chloroprenu, chlorostyrenu, fluoroprenu, albo na podstawie wielosiarczków organicznych.

Tak w różnych krajach w okresie przedwojennym otrzymywano kuczuki syntetyczne, np. w Polsce — „ker”, w Związku Radzieckim — „sowpren”, w Niemczech — „buny”. Często posługiwano się dodatkowo liczbami, wyrażającymi ciężary cząsteczkowe polimeru w tysiącach, np. buny 85, 115, albo też literami mającymi symbolizować związek uczestniczący w procesie kopolimeryzacji, np. buny S (styren), N (nitryl kwasu akrylowego) itp. Przemysłowo największe znaczenie osiągnęły i zachowały w okresie powojennym kopolimery butadienu ze styrenem. Główny półprodukt, tj. butadien — jak wskazano już poprzednio — może być uzyskany różnymi metodami



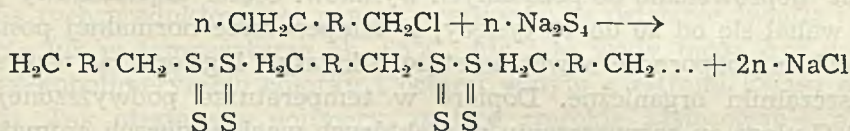
Rys. V-1. Schemat instalacji do produkcji butadienu z glikolu butylenowego

Do odparowacza 1 wprowadza się w stosunku ciężarowym 1 : 1 glikol wrzący w temp. 204—205°C i parę przegrzaną do ok. 300°C. Przez wymienniki ciepła 2 mieszanina ta wchodzi od góry, na różnych wysokościach do jednego z dwóch pieców 3, 3 katalizy wstępnej. Gdy na katalizatorze (fosforan wapniowy lub sodowy) po pewnym czasie osadzą się spolimeryzowane związki powodując obniżenie aktywności kontaktu, bieg procesu przerzuca się na drugi piec, regenerując (gorącym powietrzem) katalizator w piecu pierwszym. W tym wstępnym procesie katalitycznym przy oderwaniu jednej cząsteczki wody tworzy się przejściowo allilokarbinol. Gazy i pary kieruje się następnie przez odpylacz 4 do głównego pieca kontaktowego 5 ogrzewanego pośrednio parą wodną. Tu zachodzi reakcja końcowa, w której przy wydzieleniu drugiej cząsteczki wody tworzy się butadien zanieczyszczony takimi produktami ubocznymi, jak olefiny oraz CH_4 , H_2 , CO_2 itp. Gorące produkty reakcji przechodzą

przez wymiennik ciepła 2, chłodnicę 6 i rozdzielacz 7. Wykroplony surowy butadien odpływa z górnej części rozdzielacza, a woda i oleje ściekają do zbiornika 8.

Polimeryzację butadienu względnie kopolimeryzację jego ze styrenem przeprowadza się zwykle w emulsji wodnej, w obecności emulgatorów, katalizatora (np. nadtlenku kumenu), moderatorów reakcji (np. merkaptanu dodecyłowego), w temperaturach niskich — poniżej $+10^{\circ}\text{C}$, a wg nowszych metod poniżej 0°C . Po osiągnięciu pożądanego stopnia polimeryzacji przerywa się proces przez dodanie inhibitora, np. fenylo- β -naftyloaminy. Produkt syntetyczny tego typu uzyskuje wyższą cenę niż kauczuk naturalny; jest on znacznie odporniejszy na proces degeneracji i wytrzymuje lepiej wyższe temperatury. Kopolimer z izobutylenem daje tworzywo o wysokim stopniu elastyczności (do wyrobu np. dętek samochodowych), a kopolimer z akrylonitrylem jest odporny na działanie takich rozpuszczalników, jak benzyna, benzol, oliwa, smary itp.

Kauczuki sztuczne po wulkanizowaniu służą albo jako domieszka do kauczuków naturalnych, albo też do specjalnych wyrobów technicznych. Posiadają one na ogół bardzo wysoki współczynnik odporności na odczynniki chemiczne i rozpuszczalniki organiczne. Kauczuki chlorowane w roztworze czterochlorku węgla, w obecności jodu jako katalizatora służą do powlekania powierzchni metalowych w celu uodpornienia ich na zjawiska korozji. Izomeryzowane kauczuki powstające przy zarabianiu surowca w wyższej temperaturze z chlorkami cyny i antymonu stosuje się do impregnowania tkanin itp. Technologicznie interesujące jest też stwierdzenie z lat trzydziestych (J. C. Patrick), że przy działaniu czterosiarczku sodu na dwuchlorek etylenu względnie substancje pokrewne powstają polikondensaty zbliżone swoimi właściwościami do kauczuku, a ponadto doskonale odporne na wszelkie rozpuszczalniki organiczne. Zatrzymując proces na różnych stopniach kondensacji uzyskano produkty o szerokiej skali zastosowania technicznego. Tworzywa te zwane ogólnie tioplastami powstają prawdopodobnie wg następującego schematu:



Na przykład dwuchloroetylen ogrzewany do temperatury ok. 85°C w środowisku wodnym, z wielosiarczkiem sodowym, w obecności wodorotlenku glinowego $\text{Al}(\text{OH})_3$ tworzy tzw. lateks tiokolowy, koagulujący pod wpływem kwasów.

Zasięg problematyki technologicznej związanej z syntezą innych tworzyw plastycznych typu polimeryzacyjnego i kondensacyjnego jest znacznie szerszy. Główne monomery, którymi posługuje się współczesny przemysł tworzyw polimeryzacyjnych, to następujące związki: etylen, trójfluorochloroetylen, czterofluoroetylen, szereg winylo pochodnych (chlerek,

bromek, eter, estry, octan i alkohol winylowy), chlorek winylidenu, styren i pochodne, winylokarbazol, izobutylen, butadien, a ponadto kwas akrylowy, metakrylowy, akrylonitryl, estry akrylowe, pochodne allilowe, kumaron, inden i in. Podstawa surowcowa tych syntez jest więc znacznie szersza niż syntetycznych kauczuków. Ponieważ zaś w tym przypadku nie chodzi o reprodukcję ściśle określonych właściwości fizycznych, ale przeciwnie — o możliwie największą ich różnorodność, przeto i metody pracy muszą być tu silnie zróżnicowane.

W rzeczywistości opracowywanie właściwych założeń technologicznych natrafiało niejednokrotnie na poważne trudności. Na przykład prace nad uzyskaniem polietylenów (nazwy handlowe: politeny, alkateny, alatomy itd.) trwały od 1927 do 1937 r. W dwa lata później podjęto w Anglii produkcję przemysłową tych tworzyw na niedużą skalę, zapoczątkowując nową dziedzinę wytwórczości, która obecnie rozwija się szczególnie intensywnie. W innych jednak przypadkach procesy polimeryzacyjne mogły być prowadzone wg ustalonych od dawna szablonów. Wchodziła tu w rachubę bądź tzw. zasada polimeryzacji blokowej monomerów nierozcieńczonych, bądź też zasada polimeryzowania monomerów rozcieńczonych, lecz znajdujących się w jednorodnym roztworze organicznym, a więc w fazie homogenicznej, bądź wreszcie zasada polimeryzowania monomerów w fazie heterogenicznej, np. w emulsji wodnej. Ta ostatnia metoda polegająca na stosowaniu emulgatorów np. oleju tureckiego, oleinianu amonowego albo wreszcie naftalenosulfonianów, rozpowszechniła się w praktyce przemysłowej bardzo szeroko. Proces taki przebiega zwykle z dużą szybkością i z dobrymi wydajnościami. Ale przy polimeryzacji etylenu ta droga zawiodła: politeny otrzymane metodą emulsyjną miały konsystencję oleisto-parafinową.

Dopiero wprowadzenie systemu ciągłego, zasady obiegu oraz zastosowanie katalizatorów (tlenu lub nadtlenków), a przede wszystkim zmiennych — w różnych etapach reakcji — ale bardzo wysokich ciśnień od 300 do 2000 at⁸ doprowadziło do pożądaných wyników. Ciężar cząsteczkowy polimeru wahał się od 20 do 40 tysięcy; w temperaturze normalnej posiadał on absolutną odporność nawet na stężone kwasy i ługi oraz na wszystkie rozpuszczalniki organiczne. Dopiero w temperaturze podwyższonej do ok. 70°C ulega on rozpuszczeniu w niektórych węglowodorach aromatycznych lub w ich chloropochodnych.

W wielu procesach tego typu stopień polimeryzacji, a więc i stosowność plastomeru zależy nie tylko od materiału wyjściowego, ale również od warunków ruchowych. Chlorek poliwinylu np. uzyskany metodą blokowo-katalityczną jest produktem twardym, nierozpuszczalnym i odpornym na czynniki powodujące korozję innych materiałów; metoda emulsyjna zaś prowadzi do uzyskania tworzywa miękkiego, podobnego do lateksu kauczukowego. Większość reakcji polimeryzacji należy do reakcji egzotermicznych i wymaga sprawnego odprowadzania nadmiaru ciepła

(np. polimeryzacja chlorku winylu). Poziom temperatury ruchowej odgrywa również wielką rolę. O ile polimeryzacja czystego styrenu w temp. 100°C trwa prawie 60 godz, o tyle w temp. 200°C ten sam stopień polimeryzacji osiąga się już w ciągu 90 min.

Skala użyteczności tworzyw polimeryzacyjnych jest nie tylko bardzo duża, ale stale rozszerza się na nowe dziedziny. Pomijając chwilowo znaczenie tych tworzyw jako półproduktu włóknotwórczego można najogólniej wskazać, że obecnie stosuje się je do fabrykacji przewodów rurowych, odpornych na różne chemikalia (winidur), zaworów i membran, taśm i folii, do budowy przeróżnych aparatów (telewizyjnych, radiowych, radarowych), do wytwarzania lakierów i powłok ochronnych, do celów izolacyjnych w elektrotechnice, do budowy tablic rozdzielczych, do produkcji wyrobów galanteryjnych, „szkła organicznego” flaszek niezniszczalnych, materiałów techniczno-dentystycznych, taśm magnetofonowych, wielu przedmiotów codziennego użytku, a obecnie nawet do odlewania czcionek drukarskich (polistyreny), do poprawiania własności wysokogatunkowych smarów itp. Niektóre z tych tworzyw odpowiadają najwyższym wymaganiom pod względem odporności na chemiczne odczynniki gazowe i ciekłe, tak agresywne, jak chlor, fluorowodór lub woda królewska (kopolimery styrenu i chlorku winylu, fluoropochodne itd.).

Na ogół właściwości fizyczne i chemiczne tych tworzyw są bardzo elastyczne i mogą być zmieniane albo za pomocą odpowiednich plastyfikatorów, albo przez zmianę monomerów w procesach kopolimeryzacji. Nie wnikając w szczegóły można zestawić tu następujące informacje o najważniejszych grupach tworzyw polimeryzacyjnych:

1. Grupa tworzyw poliwinylowych zajmuje obecnie w przemyśle jedno z naczelných miejsc; tworzywa należące do tej grupy wykazują bardzo pożądane właściwości mechaniczne, doskonałą odporność chemiczną i wysokie zalety jako izolatory stosowane chętnie w elektrotechnice. Ujemną cechą tych produktów jest pewna wrażliwość na działanie światła i mięknięcie już w temperaturze ok. 65°C. Ale i te wady mogą być usunięte przez kopolimeryzację chlorku i octanu winylu z estrami kwasu akrylowego. Tak otrzymane polimery, mające szerokie zastosowanie również w syntezie włókna, są obecnie używane w znacznych ilościach do produkcji wielu artykułów technicznych, dają się bowiem obrabiać mechanicznie tak samo jak drewno lub metal.

2. Również tworzywa polistyrenowe wytwarzane są obecnie fabrycznie w dużych ilościach. Jakość tych tworzyw waha się w szerokich granicach w zależności od tego czy zastosuje się polimeryzację blokową, czy też polimeryzację w roztworze lub w emulsji wodnej. Najznaczniejsze ilości tego tworzywa absorbuje obecnie przemysł elektrotechniczny oraz chemiczny i samochodowy. Pewną nowością jest produkcja tzw. pianki polistyrenowej o pozornym c. wł. ok. 0,075 g/cm³; stosowana jest ona w aparatach

tach pracujących w bardzo niskich temperaturach jako dobry materiał izolacyjny.

3. Akrylany, a przede wszystkim estry metylowy, etylowy i butylowy kwasu metyloakrylowego oraz ich nityle są dość kosztowne jako materiały wyjściowe do procesów polimeryzacji. Niemniej jednak produkcja tworzyw akrylowych zapoczątkowana w 1928 r. rozwija się stale ze względu na wartościowe cechy tych tworzyw. Przez katalityczną polimeryzację metakrylanu metylu dochodzi się do tworzyw przezroczystych, odpornych na wpływy atmosferyczne, z których wyrabia się „plexiglas”, „plekstol” i inne tzw. szkła organiczne.

4. Politeny, tworzywa doskonale termoplastyczne, są odporne na działanie wody, kwasów i zasad, są mocne i giętkie, dają się dobrze formować, posiadają bardzo niski ciężar właściwy (0,93). Główne zastosowanie znalazły one w przemyśle elektrotechnicznym.

5. Tworzywa epoksydowe, pochodne tlenku etylenu, wprowadzone zostały do produkcji przemysłowej w czasach ostatnich.

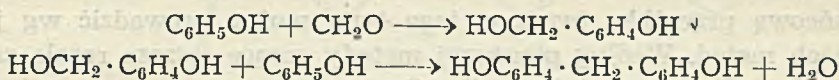
Współuczestnikami takiej polimeryzacji, termicznej lub katalitycznej, mogą być również takie związki, jak epichlorohydryna, fenol lub aceton; wprowadzone do tej reakcji aminy pierwszo lub drugorzędowe mogą oddziaływać katalitycznie i zarazem addycyjnie, tj. wchodzić w skład polimeru. Powstające produkty są zwykle polimerami zsielowanymi, o wysokiej odporności zarówno na czynniki chemiczne, jak i na wyższe temperatury. Głównym ich odbiorcą jest przemysł elektrotechniczny i chemiczny.

Jeszcze bardziej zróżnicowane jakościowo są tworzywa plastyczne, których otrzymywanie oparte jest na metodach polikondensacji. Skoro bowiem podstawą takich reakcji nie jest proces addycyjny — proces łączenia się pełnych monomerów, jak to ma miejsce przy polimeryzacji — lecz podwójna wymiana, w której obok produktu głównego muszą powstawać produkty uboczne i odpadowe, to oczywiście już sam ten czynnik wpływa na rezultaty końcowe. W tym samym kierunku działają zmienne warunki pracy i każdorazowo ustalone założenia technologiczne.

Wielokierunkowość tych reakcji można prześledzić na konkretnym przykładzie powstawania np. tworzyw fenolowo-formaldehadowych i pokrewnych, stanowiących przemysłowo jedną z najstarszych, a zarazem najsilniej rozbudowanych grup produkcyjnych. Trzy czynniki wywierają w tych przypadkach zasadniczy wpływ na kierunek i przebieg reakcji polikondensacji, a mianowicie:

- 1) różnorodność materiałów wyjściowych,
- 2) stopień wolnego dysponowania pozycjami orto i para, to jest pozycjami silnie aktywnymi w związkach aromatycznych typu fenolowego,
- 3) podstawowe warunki ruchowe procesu, przede wszystkim charakter kwaśny lub zasadowy środowiska reakcyjnego i temperatura.

Jako surowce wyjściowe wchodzą tu w rachubę liczne związki grupy fenolowej, dysponujące w pełni lub choćby częściowo nie zajętyymi przez inne podstawniki pozycjami orto i para, a więc np. fenol, rezorcyna, meta-krezol, 1,3,5-ksylenol, albo też parakrezol itd. Proces polikondensacji może się więc rozwijać w różnych kierunkach. Stosując np. nie *m*-krezol ale *p*-krezol wprowadza się do reakcji substancję z zablokowaną pozycją para, co oznacza, że w procesie aktywne będą tylko pozycje orto. Powstaje wówczas tworzywo o niższym stopniu skondensowania, będące jeszcze raczej tworzywem termoplastycznym niż termoutwardzalnym. Podobny rezultat końcowy można osiągnąć również w przypadku operowania substancjami o niezajętych pozycjach orto i para, ale w specjalnych warunkach ruchomych. Tak więc kondensacja fenolu w środowisku kwaśnym przebiega tak intensywnie, a nawet tak gwałtownie, że nie można wyodrębnić produktów różnych stopni skondensowania; powstające tu fenoloalkohole reagując z wolnym fenolem wiążą się wg następującego schematu:



Te właśnie produkty uboczne z zablokowanymi najaktywniejszymi pozycjami w fenolu hamują proces polikondensacji, co powoduje, że w rezultacie otrzymuje się tworzywa topiące się w wyższych temperaturach i rozpuszczalne w wielu odczynnikach organicznych. Tworzywa te nazywa się *nowolakami*. Znacznie wolniej przebiega kondensacja w środowisku alkalicznym; pozwala to na wydzielenie substancji o różnym stopniu skondensowania i o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Tworzywa te uszeregowane wg wzrastającego stopnia skondensowania, nazwano:

1. *Rezolakami*, które są substancjami rozpuszczalnymi i stajalnymi, podobnie jak nowolaki; jednak w odróżnieniu od tych ostatnich rezole pod wpływem ogrzewania przechodzą w substancje coraz wyżej skondensowane i coraz wyraźniej termoutwardzalne.

2. *Rezytolami*, które są polikondensatami posiadającymi jeszcze cechy tworzywa termoplastycznego, ale są już albo nierozpuszczalne (w alkoholu, w acetonie), albo przynajmniej znacznie trudniej rozpuszczalne.

3. *Rezytami*, które są produktami końcowego etapu polikondensacji, nie stajającymi się, nierozpuszczalnymi i nie posiadającymi właściwości termoplastycznych.

Zarówno w rezolach, jak i rezytolach istnieją jeszcze niezajęte pozycje para, natomiast w rezytach proces polikondensacji doszedł już do kresu, co wyraża się zajęciem — w zasadzie — wszystkich pozycji w położeniu orto i para.

Proces kondensacji bakelitowej w skali przemysłowej przeprowadza się w stalowych kotłach, wprowadzając do reakcji na każdy mol fenolu — w zależności od założeń technologicznych — od 1 do 3 moli (w środowisku

alkalicznym) 37-proc. roztworu formaldehydu. Ponadto do mieszaniny tej dodaje się substancje katalizujące proces; są nimi przy pracy w środowisku alkalicznym: soda, octan sodowy lub amoniak (w ilości 1%), a przy pracy w środowisku kwaśnym (nowolaki) kwasy mineralne (najczęściej 0,1-proc. HCl), kwasy sulfonowe, kwas szczawiowy itp. Przy pomocy przeponowego ogrzewania parą wodną mieszaninę w kotle podgrzewa się do temperatury ok. 75°C. Odtąd reakcja egzotermiczna rozwija się szybko doprowadzając temperaturę reagujących ciał, przy stosowaniu niedużego nadciśnienia, do ok. 105°C. Temperaturę ustala się na możliwie niezmiennym poziomie przy pomocy cyrkulacji wody w płaszczu kotłowym. W dolnej części kotła osadza się oleista warstwa skondensowanej substancji, odprowadzana partiami do odbieralników, w których stopniowo stygnie i zestala się. Powstającą podczas procesu wodę reakcyjną usuwa się z kondensatorów albo przy pomocy destylacji azeotropowej, albo też stosując w kotle silnie zmniejszone ciśnienie.

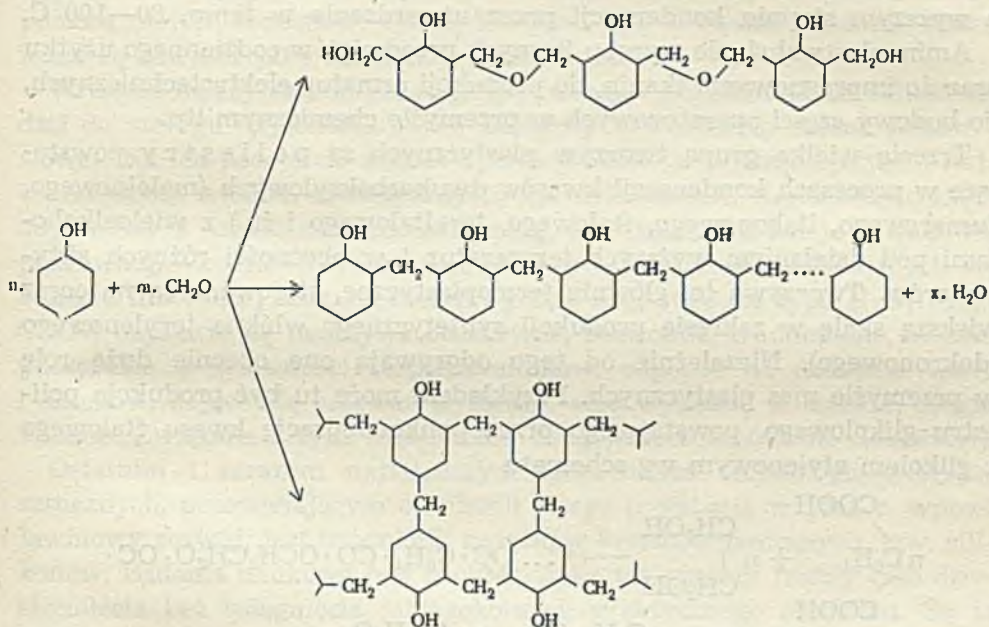
Końcową przeróbkę tworzyw tego typu można prowadzić wg jednej z dwóch metod. Według pierwszej metody gorące jeszcze rezole zarabia się z plastyfikatorami i barwnikami, po czym ogrzaną ponownie masę wylewa się w odpowiednie formy. Uformowane tworzywo ogrzewa się przez czas dłuższy w suszarkach w temperaturze ok. 80°C. W tych warunkach proces kondensacji posuwa się dalej aż do całkowitego utwardzenia produktu.

Druga, stosowana w technice metoda polega na rozdrobnieniu materiału, zmieleniu go w młynach kulowych, przesianiu i dokładnym zarobieniu w mieszalnikach z sześciometylenoczeroaminą (tzw. hekso) oraz z tlenkiem magnezowym, ze stearynianem wapniowym, z plastyfikatorem (np. fosforanem trójkrezyłu), wypełniaczem i ewentualnie z odpowiednimi barwnikami. Dodatki te spełniają różne role: hekso ułatwia utwardzenie wyrobu w podwyższonej temperaturze, tlenek magnezowy działa jako substancja odwadniająca, stearynian nadaje tworzywu połysk, a plastyfikator ułatwia kształtowanie masy. W zależności od celu, którym wytwory bakelitowe mają służyć, stosuje się różne wypełniacze, np. azbest, mączkę drzewną, mikę i in. Z takiej mieszaniny albo wytłacza się za pomocą pras hydraulicznych bezpośrednio przedmioty użytkowe, poddając je w końcu procesowi utwardzania w podwyższonej temperaturze, albo też sprasowuje się przygotowany materiał na gorąco, ochładza się i rozdrabnia ponownie, przekazując go do użytku w formie mączki lub granulek.

W tej dziedzinie zaznacza się ostatnio dalszy postęp technologiczny. Przykładowo można podać, że włączając do procesu kondensacji takie związki nieorganiczne, jak kwas borowy, uzyskuje się podwyższenie temperatury topnienia rezolu przy równoczesnym zmniejszeniu jego rozpuszczalności w acetonie lub w alkoholu; wprowadzając natomiast estry furfurołu podwyższa się odporność kondensatu na działanie alkaliów. W ten sposób wytworzony został nowy materiał, cement fenolowoformal-

dehydowy. Katalizując zaś polikondensację tych samych surowców w środowisku alkalicznym dwutlenkiem selenu dochodzi się do tworzyw szybko utwardzalnych i znacznie łatwiejszych do obróbki mechanicznej.

Jakkolwiek zadanie obróbki takich tworzyw termoutwardzalnych, jak omawiane fenoplasty, jest — szczególnie w porównaniu z termoplastycznymi winylopo pochodnymi — nieco trudniejsze, to jednak rozwój przemysłowy tej gałęzi produkcji jest bardzo znaczny. Jest ona oparta na surowcach dostępnych i stosunkowo tanich; wyroby zaś dające obrabiać się na tokarkach i strugarkach, stanowią doskonale izolatory, są odporne na rozcieńczone kwasy i alkalia, a przede wszystkim wytrzymują wyższe temperatury niż wiele tworzyw polimeryzacyjnych. Te zalety są podstawą rozwoju produkcji.



Rys. V-2. Schematy strukturalne niektórych polikondensatów

Na rysunku V-2 przedstawiono niektóre wzory strukturalne polikondensatów fenolowych. Zestawienie to daje wyobrażenie o różnorodności budowy chemicznej tych tworzyw.

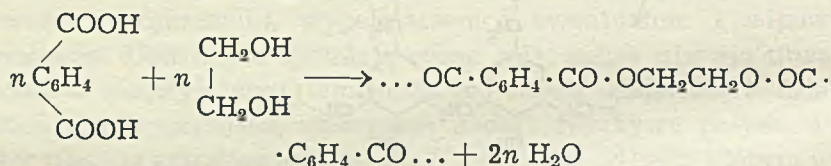
Pokrewną grupą tworzyw są tzw. aminoplasty, produkty kondensacji mocznika, tiomocznika $CS(NH_2)_2$, guanidyny $NH:C(NH_2)_2$, melaminy, metylomelaminy, albo aniliny i jej pochodnych z formaldehydem. Podstawowe tworzywa tej grupy są produktami pełnej syntezy, a materiałami wyjściowymi do ich otrzymywania są tak proste związki, jak amoniak, tlenek i dwutlenek węgla oraz wodór; materiałem wyjściowym zaś do produkcji guanidyny może być cyjanoamidek wapniowy. Aminoplasty, a głównie tworzywa mocznikowe i melaminowe, które ukazały się w obro-

cie handlowym dopiero w 1939 r., osiągnęły ostatnio duży rozwój. Pod wieloma względami przewyższają one np. fenoplasty; są bowiem bezbarwne, bezwonne, odporne nie tylko na słabe kwasy i zasady, ale również na utlenianie i na liczne rozpuszczalniki, wykazując dużą wytrzymałość mechaniczną.

Sam proces polikondensacji przeprowadza się w różnych warunkach: w środowisku kwaśnym, obojętnym lub alkalicznym, w temperaturach wahających się od 20 do 100°C, stosując ponadto różne materiały wyjściowe i różne stosunki ilościowe aminy i formaldehydu. W ten sposób uzyskuje się różne tworzywa od kruchych i twardych, jak kalafonia, do półciekłych i od termoplastycznych do wysoko usieciowanych, nierozpuszczalnych i niestapialnych struktur termoutwardzalnych. Tworzywa o niższym stopniu kondensacji można jednak zawsze przeprowadzić w tworzywa o wyższym stopniu kondensacji przez utwardzenie w temp. 80—100°C.

Aminoplasty służą do wyrobu licznych przedmiotów codziennego użytku oraz do impregnowania tkanin, do produkcji armatur elektrotechnicznych, do budowy części aparaturowych w przemyśle chemicznym itp.

Trzecią wielką grupą tworzyw plastycznych są poliestry powstające w procesach kondensacji kwasów dwukarboksylowych (maleinowego, fumarowego, itakonowego, ftalowego, tereftalowego i in.) z wieloalkoholami pod działaniem wyższych temperatur i w obecności różnych aktywatorów. Tworzywa te, głównie termoplastyczne, stosowane są na coraz większą skalę w zakresie produkcji syntetycznego włókna terylenowego (dakronowego). Niezależnie od tego odgrywają one obecnie dużą rolę w przemyśle mas plastycznych. Przykładem może tu być produkcja poliesteru glikolowego, powstającego przez polikondensację kwasu ftalowego z glikolem etylenowym wg schematu

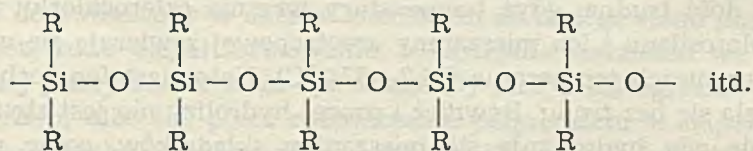


Kwas ftalowy względnie bezwodnik kwasu ftalowego albo kwasu maleinowego kondensowane bądź z gliceryną, bądź też z czterorzędowym alkoholem pentaerytrytem $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ tworzą makrocząsteczki sferyczne, z których składają się wysoko cenione i produkowane na dużą skalę tzw. syntetyczne żywice gliptalowe oraz alkidowe. Równocześnie rozwinięte zostały i inne metody przetwórcze, polegające na rozpuszczaniu stosunkowo niskopolimeryzowanych, nienasyconych poliesterów, np. w styrenie albo w ftalanie allilu, i poddawaniu tej mieszaniny procesowi kopolimeryzacji w obecności różnych aktywatorów. Kopolimery te mają wysoką temperaturę mięknięcia i odznaczają się dobrą wytrzymałością mechaniczną, toteż są używane do budowy kondensatorów elektrycznych, części wyposażenia samolotów, samochodów, łodzi motorowych itp.

Oczywiście istnieją w zasadzie liczne inne możliwości technologiczne posługiwania się bardzo różnymi materiałami wyjściowymi. Kondensując np. alkohole wielowodorotlenowe z kwasami jednozasadowymi, jak kwas benzoesowy lub stearynowy, otrzymuje się substancje półciekłe, stosowane do wyrobu lakierów nitrocelulozowych; zastępując jednak wymienione kwasy kwasami jednozasadowymi nienasyconymi dochodzi się do produktów twardniejących pod działaniem tlenu powietrza. Mają one znaczenie jako substancje błonotwórcze. Wreszcie i właściwości wspomnianych już gliptali i alkidali mogą być zmieniane w dość szerokich granicach. Im wyższe alkohole wprowadzi się do reakcji, tym silniej przejawiają się w produkcie końcowym cechy plastyczności i wysokiego zsięciowania. W ten sposób uzyskuje się gliptale nierozpuszczalne i nietopiące się. Analogiczne produkty kondensacji maleinowo-glicerynowej, modyfikowane za pomocą olejów, terpenów, żywic, kalafonii itp., a zwane alkidami, stosowane są również jako substancje błonotwórcze.

Wreszcie należy zaznaczyć, że grupę tworzyw poliamidowych zalicza się dziś do szeregu najdonioślejszych zdobyczy nowoczesnej chemii przemysłowej. Na ich podstawie została oparta produkcja najważniejszych i najcenniejszych włókien syntetycznych, np. nylonowych. Kondensując kwas adypinowy z sześciometylenodwuaminą, albo inne substancje o budowie pokrewnej, albo nawet same aminokwasy o łańcuchach składających się z pięciu lub więcej członów metylowych, a więc surowce typu $H_2N(CH_2)_nCOOH$ uzyskuje się tworzywa bezbarwne, bezwonne, trudnopalne, nierozpuszczalne w większości rozpuszczalników, odporne na działanie wody i alkaliów, dające się odlewać w formy, albo wyciskać w cienkie, długie włókno. Związane z tym zagadnienia będą jeszcze omówione dokładniej.

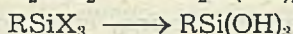
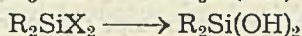
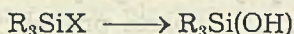
Ostatnim i zarazem najmłodszym fragmentem technologii tworzyw sztucznych, przejawiającym od chwili swego powstania w 1944 r. wprost lawinowy rozwój, jest produkcja związków krzemooorganicznych, tzw. silikonów. Badania naukowe nad problematyką tej syntezy trwały całe dziesięciolecia bez osiągnięcia jakiegokolwiek praktycznego rezultatu. Są to bowiem polimery, których łańcuch zbudowany jest na przemian z atomów krzemu i tlenu, do wolnych zaś wartościowości krzemu przyłączone są grupy organiczne, alkilowe lub aryłowe, przy czym ani teoretyczny monomer takiego łańcucha, ani nawet sam łańcuch krzemowo-tlenowy bez grup organicznych nie jest zdolny do istnienia⁹. Dopiero przed kilkunastu laty udało się zsyntezować całą grupę polimerów krzemooorganicznych o strukturze schematycznej



gdzie R oznacza odpowiednią grupę organiczną. Uzyskano wówczas różne tworzywa, od cieczy o dużej lepkości do substancji stałych typu kau-

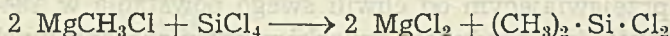
czuków lub żywic, o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Stwierdzono przy tym, że o charakterze silikonu decyduje ostatecznie stosunek molowy R do Si, zawierający się praktycznie w granicach od 3 : 1 do 1 : 1. Im mniejszy jest udział części organicznej, tym silniej wydatnia się charakter nieorganiczny związku, przy czym po przekroczeniu stosunku 1 : 1 układ zbliża się swoimi właściwościami do żelu kwasu krzemowego.

Podstawowy proces budowy tworzyw krzemooorganicznych jest dwustopniowy. W stopniu pierwszym istotą zadania polega na przygotowaniu odpowiednich półproduktów, którymi są nietrwałe silanole, tj. połączenia krzemu z grupą wodorotlenową. Uzyskuje się je przez hydrolizę takich związków względnie monomerów, w których krzem związany jest z jednej strony z grupą alkilową lub arylową, a z drugiej strony z aktywnym chlorowcem lub z niższą grupą alkoksylową. Jeżeli więc przez R oznaczy się grupę alkilową względnie arylową, a przez X — chlorowec lub grupę $-OCH_3$ albo $-OCH_5$, to schemat powstawania silanoli wyrazi się następująco:



Silanole są związkami tym bardziej nietrwałymi im więcej grup hydroksylowych przypada na atom Si, zwłaszcza w przypadku niskich podstawników alifatycznych; natomiast silanole z podstawnikami aromatycznymi, np. trójfenylosilanol $(C_6H_5)_3 \cdot SiOH$, są stosunkowo bardzo trwałe.

W przemyśle do wytworzenia mieszaniny alkilochlorowcosilanów dochodzi się różnymi metodami: można stosować syntezę Würtza z sodem metalicznym albo reakcję Grignarda wg schematu



albo wreszcie bezpośrednią syntezę Rochowa. Nowsze opracowanie tej ostatniej metody polega na działaniu mieszaniną olefin i chlorowodoru w temp. 250—500°C na metaliczny krzem. Ponadto opatentowano lub nawet zastosowano w praktyce wielką ilość innych metod wprowadzania grup alkilowych do czterochlorku krzemu przy użyciu różnych katalizatorów, promieni ultrafioletowych, wysokich ciśnień itp.

Uzyskane w ten lub w inny sposób alkilochlorowcosilany podlegają frakcyjnemu rozdzielaniu na produkty chemicznie czyste, po czym poddawane są procesowi hydrolizy do silanoli. Wydzielenie metylochlosilanów jest dość trudne, gdyż temperatury wrzenia czterochlorku krzemu, metylochlosilanu i ich mieszaniny azeotropowej zawierają się w bardzo wąskich granicach temperatur (54,7—57,3°C). Natomiast fenylochlosilany oddziela się bez trudu. Również i proces hydrolizy nie jest zbyt prosty, szczególnie gdy hydrolizuje się mieszaniny składników, co w praktyce zachodzi najczęściej. W rezultacie polikondensacja mieszaniny silanoli prowadzi do różnych polisiloksanów.

Znaczenie zagadnienia tworzyw krzemoorganicznych staje się bardziej wyraźne, gdy przytoczy się choćby najważniejsze ich zastosowania. Oto np. smar silikonowy nie zmienia swej konsystencji w granicach temperatur od -40 do $+200^{\circ}\text{C}$. Oleje silikonowe całkowicie odporne na wpływy atmosferyczne oraz na rozpuszczalniki organiczne są stosowane w elektrotechnice, jako środek do zmniejszania pienienia się cieczy w czasie destylacji oraz w technice produkcji i polerowania tworzyw plastycznych itp. Jako materiały termoutwardzalne używane są w stanie częściowej kondensacji do fabrykacji laków, lakierów zwykłych i izolacyjnych. Po odparowaniu rozpuszczalnika można je utwardzić przez doprowadzenie do końca procesu kondensacji w odpowiednio podwyższonej temperaturze. Silikony elastyczne, typu kauczukowego, stosuje się do sklejenia kadłubów samolotów, do impregnowania tkanin, do tworzenia filmów ochronnych na szkło, na wyrobach ceramicznych, na betonie itp. Różnorodność zastosowania silikonów opracowana w ciągu kilkunastu zaledwie lat jest wprost zdumiewająca.

Reasumując ogólny przegląd technologii tworzyw plastycznych należy podkreślić, że przemysł ten jest bardzo młody; mimo to w ciągu pierwszych 25 lat swojej egzystencji przeszedł on wielką ewolucję zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym. W ciągu bardzo krótkiego czasu przestał być przemysłem surogatów i namiastek; zdołał wytworzyć własne, oryginalne i nowe metody przetwórcze; wreszcie łącznie z pokrewnym przemysłem włókien sztucznych i syntetycznych stał się jedną z najpotężniejszych gałęzi nowoczesnej chemii przemysłowej.

Rozdział II

CHEMIA I TECHNIKA WŁÓKNA SZTUCZNEGO I SYNTETYCZNEGO

Z dziedziną tworzyw plastycznych wiąże się ściśle i bezpośrednio technologia włókien sztucznych i syntetycznych. W zasadzie opiera się ona nie tylko na tych samych surowcach i materiałach wyjściowych, ale również operuje najczęściej tymi samymi materiałami pomocniczymi i półproduktami oraz pokrewnymi metodami pracy. Jeden wszakże specyficzny warunek musi być tu zawsze spełniony: oto każdy z półproduktów, niezależnie od charakteru materiału wyjściowego i przebiegu procesów przetwórczych, musi być doprowadzony w okresie końcowym do takiego stanu plastyczności, by bez trudu ulegał formowaniu, a następnie zestaleniu we włókno. Stan takiej plastyczności może być osiągnięty albo przez ogrzanie i stopienie materiału, albo też przez roztwarzanie półproduktu w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych na roztwory przeważnie koloidalne o wysokim stopniu lepkości.

Jeżeli uplastycznienie osiągnięto przez stopienie materiału stałego, to

ponowne zestalenie włókna wyciśniętego przez małe otworki kapilarne następuje w sposób prosty przez szybkie ochłodzenie; natomiast zestalenie włókna z roztworów „wiskozowych” uzyskuje się albo przez odparowanie rozpuszczalnika, albo metodą koagulacji czyli przez chemiczne wytrącanie substancji stałej z roztworu.

Proces wyciskania i zestalania włókna sztucznego czy syntetycznego, podobny do pracy jedwabnika, nazwano przedzeniem włókna. Wytworzone włókno może być albo dowolnie długie i ciągłe, albo cięte na małe odcinki, odpowiadające mniej więcej długości włókna naturalnego, wełnianego czy bawełnianego. Włóknami sztucznymi nazywa się albo chemicznie i fizycznie modyfikowane włókna naturalne (np. pochodzenia celulozowego), albo nawet włókna z tworzyw otrzymanych przez przerób wielkocząsteczkowych surowców naturalnych (np. kazeiny); włókna syntetyczne natomiast są tworzywami całkowicie niezależnymi od naturalnych, wielkocząsteczkowych materiałów wyjściowych i powstają podobnie jak syntetyczne tworzywa plastyczne w wyniku procesów polimeryzacji i polikondensacji.

Przemysł włókienniczy jest nie tylko jednym z najpotężniejszych w skali światowej ale i najstarszym przemysłem w dziejach ludzkości. Posługuje się on od dawna włóknami naturalnymi typu celulozowego, jak bawełna, len, konopie, juta, oraz włóknami typu białkowego, jak wełna czy jedwab. Pod koniec ubiegłego wieku przybyły do dyspozycji przemysłu włókienniczego pierwsze włókna sztuczne, oparte na przerobie celulozy. Włókna te otrzymały nazwę jedwabiu sztucznego.

W latach osiemdziesiątych opracowano metodę nitrocelulozową, a w latach dziewięćdziesiątych metodę miedziową i wiskozową. W drugim dziesięcioleciu bieżącego wieku przybyła nowa i ostatnia metoda otrzymywania jedwabiu sztucznego — metoda octanowa.

Prawdziwy jednak przewrót w dziedzinie techniki wytwarzania włókna rozpoczął się pod koniec lat dwudziestych. W 1928 r. Carothers odkrył poli-amidy; w 1934—35 r. znalazły się w obrocie handlowym wyroby lanitalowe oraz stworzone na podstawie poliwinylowej włókna, zwane Pe-Ce; w 1938 r. rozpoczęły swój tryumfalny marsz wyroby nylonowe, a w rok później pojawiły się włókna poliestrowe i poliuretanowe; w 1941 r. rozpoczęto produkcję włókien poliakrylonitrylowych. Odtąd rozwój produkcji włókien chemicznie przetworzonych lub wytworzonych wzrasta w tempie przyspieszonym. Ilość, jakość, technika wytwórcza i dziedziny ich zastosowania rejestrują wciąż wzrastające wskaźniki rozwoju i postępu. Szczególnie włókna syntetyczne, które przecież nie wyszły jeszcze z początkowego stadium ewolucji, zyskują coraz bardziej dominującą pozycję.

O ile takie materiały, jak wełna, jedwab naturalny i octanowy albo włókna kazeinowe, nie są całkowicie odporne na działanie roztworów alkalicznych, a włókno wiskozowe i octanowe, a nawet bawełna nie wytrzymują dobrze działania rozcieńczonych kwasów mineralnych, o tyle włókno

nylonowe i poliwinylowe jest wielokrotnie bardziej odporne zarówno na działanie rozcieńczonych kwasów, jak i zasad. Nylon pod wieloma względami przewyższa jedwab naturalny i — tym bardziej — sztuczny. Zresztą może najwymowniejszą ilustracją tej ewolucji jest fakt, że obecnie przeprowadza się przemysłowo „nylonowanie” innych włókien, polegające na pokrywaniu ich powierzchni nylonem zdyspergowanym w alkoholowym roztworze formaldehydu w celu podwyższenia ich wytrzymałości mechanicznej i wielu cech jakościowych.

Przy ocenie ściśle ilościowej natomiast pierwszeństwo w grupie włókien sztucznych i syntetycznych zachowuje nadal produkcja jedwabiu sztucznego, która ma za sobą więcej niż 50-letni okres nieustannego rozwoju i w latach pięćdziesiątych rejestruje sumaryczną produkcję ok. 2 mln t włókna rocznie. Z tej produkcji w okresie ostatnim ok. 87% przypadało na metodę wiskozową, 8% — na proces octanowy i ok. 5% — na włókno wytworzone metodą miedziową. Historycznie pierwsza metoda nitrowa (azotanowa) utraciła z biegiem czasu dawne swoje znaczenie przemysłowe¹⁰.

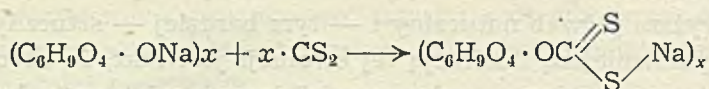
Podstawowym surowcem całej produkcji jedwabiu sztucznego jest celuloza. Włókienka w torebkach nasiennych bawełny, tzw. lintersy, składają się z bardzo czystej celulozy; w zwykłej bawełnie zawartość celulozy dochodzi do ok. 91%, len zawiera jej ok. 82%, a drewno 45—57%. Z punktu widzenia przeróbki chemicznej najbardziej cennym i pożądanym składnikiem jest α -celuloza, tj. ta część substancji, która nie rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodowego o zawartości 17,5—18,0% NaOH (o stężeniu „merceryzacyjnym”) w określonych warunkach temperatury i czasu oddziaływania. W roztworze takim znajdują się dwie inne odmiany, mianowicie wytrącalna przez kwasy β -celuloza i niewytrącalna γ -celuloza, obie o nikłych zdolnościach polimeryzacyjnych (hemielulozy).

Przemysłowo najważniejsza jest metoda wiskozowa. Pierwszym etapem przetwórczym jest tu wytworzenie i wstępne dojrzewanie alkalicelulozy. Zadanie polega na rozpuszczeniu i usunięciu większej części hemielulozy oraz na przebudowie chemicznej α -celulozy w kąpeli ługu sodowego o stężeniu 18—19% NaOH, w temperaturze ok. 16°C. Wyodrębnioną i rozdrobnioną alkalicelulozę poddaje się w temp. 20—24°C i przy dostępie tlenu powietrza depolimeryzacji czyli procesowi wstępnego dojrzewania, który trwa ok. 40 godz. Schematycznie powstawanie alkalicelulozy można wyrazić wzorem

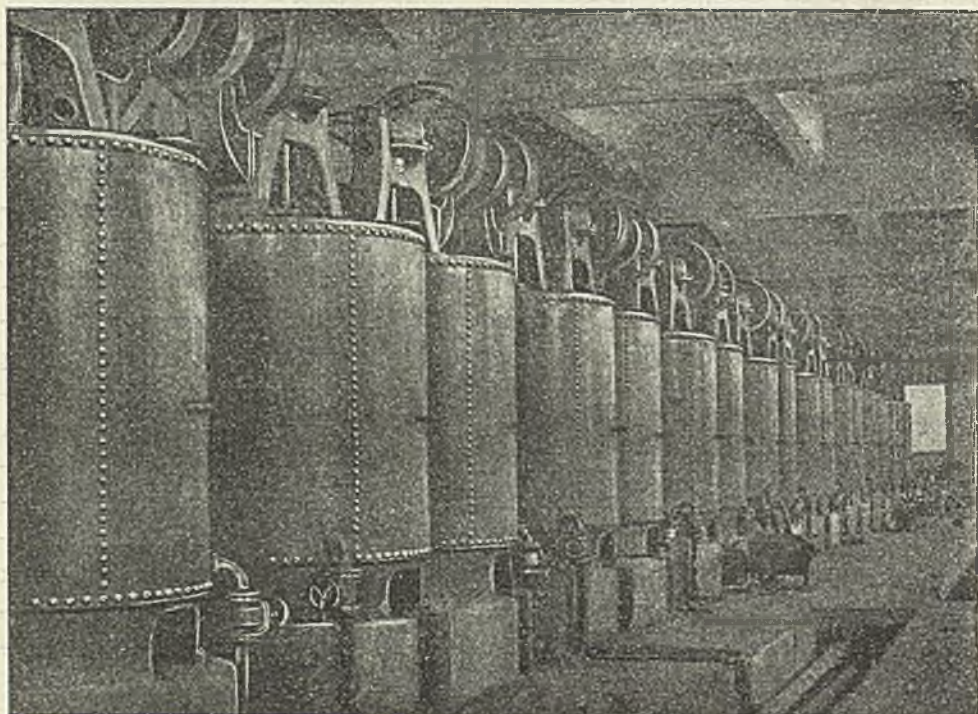


Następne zadanie polega na przeprowadzeniu nierozpuszczalnej alkalicelulozy w rozpuszczalny ksantogenian. W tym celu alkalicelulozę zarabia się w chłodzonych mieszalnikach (rys. V-3) z dwusiarczkiem węgla, dodawanym porcjami w ilości 30—35% w stosunku do ciężaru surowej celulo-

zy. W ciągu kilku godzin, w temp. 25—30°C następuje przebudowa w ksantogenian. Przebieg tego procesu można ująć następująco:

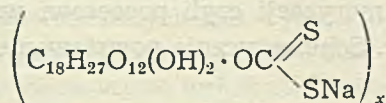


z tym jednak zastrzeżeniem, że w rzeczywistości w świeżym ksantogenianie stopień estryfikacji istniejących w kompleksach glikozowych grup wodorotlenowych celulozy jest stosunkowo mały, wystarczający jednak do spo-



Rys. V-3. Bateria mieszalników w fabryce jedwabiu sztucznego metodą wiskozową

wodowania jego rozpuszczalności. Po rozpuszczeniu w rozcieńczonym ługu sodowym i przefiltrowaniu ksantogenian poddaje się procesowi dojrzewania, a powstający w tym procesie produkt odpowiada prawdopodobnie wzorowi



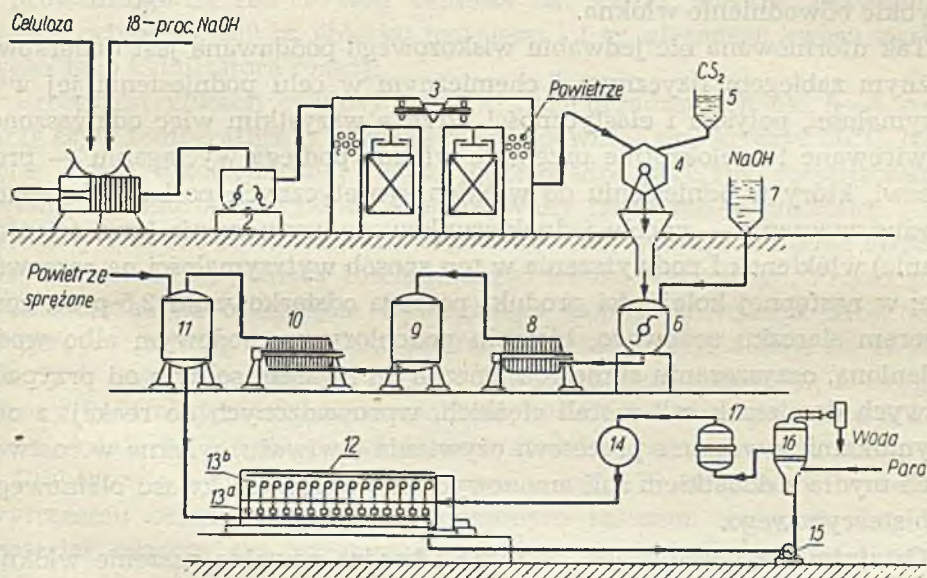
Po ponownym przefiltrowaniu poddaje się wiskoze żmudnej operacji dokładnego odpowietrzenia pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, po czym gotowy półprodukt przetłacza się do przedzarki.

Wytworzenie samego włókna polega na wyciskaniu wiskozy do kąpieli koagulacyjnej przez kapilarne otworki, tzw. filierki, znajdujące się w płycie sporządzonej albo z tantalu, albo ze stopów platyny i złota. Regeneracja

nirozpuszczalnej celulozy (hydrocelulozy) następuje w roztworze kwaśnego siarczanu sodowego (lub innych soli), przy oddzieleniu dwusiarczku węgla.

Na 100 kg wytworzonego włókna wiskozowego zużywa się średnio: 110 kg celulozy, 100 kg wodorotlenku sodowego (100-proc.), 24 kg dwusiarczku węgla (przy 30-proc. odzyskaniu tego odczynnika) i 120 kg kwasu siarkowego (w przeliczeniu na SO_3); zużycie materiałów pomocniczych wynosi: siarczanu cynkowego lub magnezowego ok. 12 kg, pary 4—7 t, wody 50—70 m^3 i prądu do przetłaczania cieczy i powietrza oraz do celów chłodniczych ok. 500 kWh.

Schemat nowoczesnej instalacji przemysłowej do produkcji jedwabiu metodą wiskozową ilustruje rys. V-4. Celuloza w arkuszach po kąpieli w 18-proc. roztworze wodorotlenku sodowego i po odprasowaniu w prasach hydraulicznych 1, rozdrobniona w aparatach 2 na włókna, dostaje się do



Rys. V-4. Schemat instalacji do produkcji jedwabiu metodą wiskozową

komór 3, w których przy współdziałaniu tlenu powietrza zachodzi proces depolimeryzacji. Następnie utworzoną alkalicelulozę zarabia się w mieszalnikach 4 z dwusiarczkiem węgla dozowanym ze zbiornika 5. W kotłach-rozpuszczalnikach 6 roztwarza się ksantogenu w roztworze wodorotlenku sodowego dopływającego ze zbiornika 7. Roztwór ten po kilku godzinach oczyszcza się w filtrach 8 i przerzuca do komory dojrzewania końcowego 9. Otrzymaną wiskozę przesącza się raz jeszcze w filtrach 10 i poddaje odwietrzeniu w zbiorniku 11. Po dokonaniu tego zadania, absorbującego wiele godzin czasu, wyciska się wiskozę za pomocą sprężonego powietrza do przędzarki 12. Szereg pomp 13a poprzez kąpiel kwaśną podaje świeże włókno na szpule 13b. Roztwór stosowany jako kąpiel koagulująca ma swój obieg

zamknięty: wypływa on ze zbiornika 14 do wanien przędzarki, skąd nadmiar odbiera pompa 15 i poprzez grzejnik parowy 16 i filtr 17 zawraca do zbiornika 14.

Zestalenie włókna polega w tym przypadku na wytrąceniu żelu z roztworu ksantogenianu i rozłożeniu go na hydrocelulozę za pomocą zawartego w kąpeli kwasu siarkowego. Stosowana przez czas dłuższy zwykła kąpiel kwasowa miała jednak tę ujemną stronę, że na samej powierzchni włókna następowała gwałtowna reakcja powodująca zestalenie się, co utrudniało dotarcie odczynnika, tj. kwasu, do wnętrza włókna. Ten fragment pracy został następnie zmieniony. Kąpiel koagulującą przyrządza się obecnie z prawie nasyconego roztworu obojętnych siarczanów z dodatkiem wolnego kwasu siarkowego. W tych warunkach nie tworzy się nieprzenikliwa powłoka na powierzchni włókna; kwas wytrącający hydrocelulozę dociera stopniowo w głąb nici, a zwiększone ciśnienie osmotyczne roztworu ułatwia szybkie odwodnienie włókna.

Tak uformowana nić jedwabiu wiskozowego poddawana jest dodatkowo różnym zabiegom fizycznym i chemicznym w celu podniesienia jej wytrzymałości, połysku i elastyczności. Przede wszystkim więc odkwaszone, odwirowane i wielokrotnie przemyte włókno podlega wyciąganiu — procesowi, który w odniesieniu do włókien syntetycznych posiada pierwszorzędne znaczenie — w celu jednokierunkowego usytuowania (tzw. orientowania) włókienek i podwyższenia w ten sposób wytrzymałości na rozzerwanie; w następnej kolejności produkt podlega odsiarkowaniu 2,5-proc. roztworem siarczku sodowego, bieleniu podchlorynem sodowym albo wodą utlenioną, oczyszczaniu silnie rozcieńczonym kwasem solnym od przypadkowych domieszek soli metali ciężkich, wprowadzonych do reakcji z odczynnikami, a wreszcie procesowi ożywiania (awiważu) włókna w roztworach mydła z dodatkiem soli amonowych lub sodowych kwasu oleinowego lub stearynowego.

Ostatnim fragmentem jest ostrożne i bardzo powolne suszenie włókna, które przy energiczniejszym suszeniu szybciej kurczy się w przekroju poprzecznym niż w podłużnym. Sporadycznie stosowano w tym celu nowe metody wykluczające przegrzanie włókna, a polegające na ogrzewaniu lampami elektrycznymi wielkiej częstotliwości, albo też promieniami podczerwonymi. Pomimo doskonałych efektów uzyskanych w ten sposób metody te jako bardzo kosztowne nie znalazły szerszego zastosowania.

Olbrzymie ilości włókna wiskozowego wprowadza się obecnie do obrotu jako włókno cięte na odcinki od 25 do 150 mm w celu łączenia go w przędzalniach z bawełną, wełną lub lnem. Wreszcie warto zaznaczyć, że ostatnio po wieloletnich próbach i wysiłkach skonstruowano urządzenie, które końcowe fazy przetwórcze włókna wiskozowego ujęło w system ciągły i w wysokim stopniu zmechanizowany, przeprowadzając kolejno operacje wydzielania, mycia, odsiarczania, bielenia i suszenia włókna.

Drugim produktem pochodzenia celulozowego, o szerszym znaczeniu przemysłowo-gospodarczym, jest włókno octanowe; o ile jednak zarówno włókno wiskozowe, jak i miedziowe jest zregenerowaną celulozą, o tyle włókno octanowe jest estrem celulozy o wyraźnie odmiennych właściwościach (łatwo ulega hydrolizie pod wpływem słabych zasad, nie posiada powinowactwa do barwników itd.). Podstawy chemiczne procesu octanowego były już omawiane poprzednio (cz. IV, rozdz. II.6 i cz. V, rozdz. I).

Katalityczne acetylowanie celulozy, nazywane w technologii procesem cellitowym, przeprowadza się obecnie systemem ciągłym, w aparaturze zbudowanej z materiałów szczególnie odpornych na korozję. Surowcem stosowanym w tym przypadku są albo odpadki bawełniane, albo celuloza bukowa specjalnie preparowana, o zawartości 96—98% odmiany α . Zarobiony wstępnie rozcieńczonym kwasem octowym (30—40-proc.) materiał kieruje się do acylizatora wyposażonego w płaszcz chłodzący i mieszadła, wprowadzając na 100 cz. wag. celulozy ok. 300 cz. 95-proc. bezwodnika kwasu octowego, 400 cz. chlorku metylenu i 1 cz. stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora reakcji.

Proces estryfikacji celulozy trwa w tych urządzeniach ok. 5—6 godz, przy czym temperatura w acylizatorze nie powinna przekroczyć 50°C. Nadmiar ciepła egzotermicznej reakcji odprowadza parujący rozpuszczalnik octanu — chlorek metylenu, kondensowany następnie w chłodnicy i zwracany stale do reaktora. Przereagowaną masę poddaje się teraz częściowej hydrolizie za pomocą rozcieńzonego kwasu siarkowego. Proces prowadzi się aż do osiągnięcia wymaganego stopnia zmydlenia. Aby więc w tym procesie zapobiec daleko posuniętej dezacylizacji, dodaje się zwykle ok. 20% dość stężonego (30-proc.) roztworu octanu sodowego; z drugiej strony, kontrolując stan rozpuszczalności hydrolizowanego produktu w acetonie, ustala się osiągnięcie właściwego stopnia przereagowania masy.

Praktycznie hydroliza jest ukończona w ciągu 6—8 godz. Wówczas po wytrąceniu octanu celulozy rozcieńczonym kwasem octowym zbrylony materiał odsącza się, przemywa przeciwprądowo, odwirowuje i suszy w temp. 65—70°C pod ciśnieniem ok. 20 mm Hg. Na 100 kg acetylocelulozy (cellitu) zużywa się średnio ok. 70 kg α -celulozy, 105 kg bezwodnika kwasu octowego, 45 kg kwasu octowego (100-proc.), 10 kg chlorku metylenu (resztę odzyskuje się), 6,5 kg stężonego kwasu siarkowego (96-proc.) i 8 kg stałego wodorotlenku sodowego.

Ostatnim, niskomplikowanym, etapem jest wytworzenie wiskozy i wreszcie włókna octanowego. Cellit roztwarza się w acetonie albo w chlorku metylenu w odpowiednich naczyniach zaopatrzonych w mieszadła, doprowadzając roztwór do zawartości ok. 25% octanów celulozy. Zhomogenizowaną ciecz przesącza się w temp. 40—50°C i odpowietrza w ciągu 50—70 godz. Nić wyciska się do wysokich szybów (4—5 m) przedmuchiwanych ciepłym powietrzem w celu odparowania rozpuszczalnika, uważając, by nie wytworzyć mieszaniny wybuchowej (w przypadku acetonu 60 g i więcej acetonu w 1 m³ powietrza spowodować może wybuch). Na każde

100 kg jedwabiu octanowego zużywa się wg tej metody 102 kg cellitu, 17—22 kg acetonu, 2,5 t pary wodnej i ok. 220 kWh energii elektrycznej.

W porównaniu z dwoma opisanymi właśnie procesami produkcja jedwabiu sztucznego metodą miedziową ma mniejsze znaczenie, pomimo że właśnie tą metodą uzyskuje się włókno najbardziej zbliżone do jedwabiu naturalnego pod względem wytrzymałości i połysku. Produkcja polega na tym, że dokładnie oczyszczoną celulozę zarabia się z pastą świeżo wytrąconego wodorotlenku miedziowego i z 28-proc. roztworem amoniaku. W rezultacie otrzymuje się roztwór o dużej lepkości zawierający 9—10% celulozy. Po oczyszczeniu roztworu, tj. po kilkakrotnym sączeniu przez filtry, wiskozę miedziowo-amoniakalną wyciska się dyszami do lejów szklanych, przez które przelewowo splywa woda o temp. 35°C.

W celu ostatecznego zestalenia dobrze już uformowanego włókna przeprowadza się je przez naczynia zraszane 7,5-proc. kwasem siarkowym. Wskutek przejścia amoniaku i miedzi do roztworu wodnego następuje koagulacja włókna, które poddaje się różnym dodatkowym zabiegom w celu nadania mu miękkości i elastyczności. Najważniejszym osiągnięciem tej metody w czasach ostatnich jest możliwość odzyskania cennych materiałów pomocniczych i wykorzystania ciepła. Na 100 kg włókna miedziowego zużywa się średnio: 120 kg celulozy (o zawartości 85% α -celulozy), 2 kg miedzi (przy odzyskiwaniu 95% tego materiału), 14—16 kg amoniaku, 250 kg kwasu siarkowego, 150 kg wodorotlenku sodowego i 55 kg węglanu sodowego oraz 1,2 t pary.

Równocześnie z utrwalaniem pozycji przemysłu jedwabiu sztucznego, opartego na zdolności reprodukowania w tej lub innej postaci włókna celulozowego, w wielu pracowniach naukowych i przemysłowych powstała myśl odtworzenia włókna zwierzęcego z materiałów możliwie prostych i bardziej dostępnych niż wełna czy jedwab naturalny. Włókna zwierzęce znamionuje stosunkowo wysoka zawartość azotu organicznego. Otóż pod względem składu elementarnego liczne substancje białkowe pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego — proteiny, kazeiny, keratyny, żelatyny itp. — są dość zbliżone do takiego włókna, jak wełna, zawierają bowiem podobnie wysoki odsetek azotu organicznego. Dla przykładu można przytoczyć następujący, porównawczy skład elementarny wełny i kazeiny¹¹:

Zawartość	C	H	N	S	P	O
W wełnie, %	49,2	7,6	15,9	3,7	—	23,6
W kazeinie, %	53,0	7,0	15,5	0,7	0,8	23,0

Na tej podstawie zwrócono początkowo szczególną uwagę na składnik mleka — kazeinę należącą do grupy substancji proteinowych, o empirycznym i hipotetycznym wzorze $C_{172}H_{274}N_{44}SPO_{55}$. Zastosowanie tego surowca do wyrobu polikondensowanych mas plastycznych przypada na sam koniec pierwszego dziesięciolecia bieżącego wieku. Od tej pory liczne bada-

nia i próby wykazały, że zarówno z kazeiny, jak i z innych ciał białkowych, uzyskiwanych np. z ziarna soi, z orzecha ziemnego, z przetworów rybnych itp., powstają w reakcjach katalitycznych, pod działaniem formaldehydu lub innych aldehydów produkty kondensacji, odporne na działanie wody¹². Wszystko to było zarazem podniętą do rozwoju produkcji tworzyw plastycznych pochodzenia białkowego.

Stopniowo metody operacyjne ulegały rozszerzeniu, gdy okazało się, że kazeinę i substancje pokrewne, o niedostatecznie wyjaśnionej budowie można np. metylować, benzoilować albo poddawać reakcjom z takimi odczynnikami organicznymi, jak dwusiarczek węgla. Na takiej podstawie — pod wpływem powstawania przemysłu włókien syntetycznych — wytworzone zostało we Włoszech w latach trzydziestych pierwsze włókno kazeinowe, lanital. Metoda ta została następnie adaptowana w wielu innych krajach importujących surowce włókiennicze, a więc np. w W. Brytanii, w Niemczech, w Polsce („Wipolan”), w Belgii, w Holandii, budząc wszędzie ogromne zainteresowanie badawcze i wielką liczbę zgłoszeń patentowych.

Od 1940 r. datuje się coraz znaczniejszy rozwój produkcji włókna proteinowego i albuminowego. Technika tej produkcji jest w zasadzie dość prosta. Tak np. wytrącona z odtłuszczonego mleka, odfiltrowana, przemyta, wysuszona i zmielona kazeina tworzy z alkalicznymi roztworami koloidalny zawierający do 20% czystej kazeiny. Roztwór ten poddaje się procesowi dojrzewania i odpowietrzania w ciągu dłuższego czasu (do 72 godz). Następnie przędzie się włókno przez wyciskanie klarownego, gęstego roztworu do kwaśnej kąpeli koagulującej (2-proc. kwas siarkowy). W drugim etapie przeprowadza się hartowanie skoagulowanego włókna w kąpeli formaldehydowej, zwykle z dodatkiem soli glinowych albo cynkowych. Otrzymany produkt — po przemyciu i wysuszeniu — przetwarza się na włókno cięte, stosowane jako domieszka do bawełny, wełny, jedwabiu wiskozowego lub octanowego. W porównaniu z wełną włókno kazeinowe charakteryzuje się tym, że ma krótsze łańcuchy peptydowe i luźniejszą, porowatą budowę micelarną. Toteż włókno to jest mniej wytrzymałe mechanicznie, mniej odporne na odczynniki chemiczne, natomiast barwi się znacznie łatwiej niż wełna.

Włókna wytwarzane metodami syntetycznymi stanowią odrębny i całkowicie samodzielny rozdział technologii chemicznej. Tylko z punktu widzenia techniki przędzalniczej i zastosowania łączą się one z produkcją włókien sztucznych. Natomiast zarówno surowce do ich produkcji, jak i metody przetwórcze są zupełnie odmienne i wiążą się raczej z problematyką całej nowoczesnej syntezy organicznej niż z włókiennictwem. Omówione wyżej włókna sztuczne, choćby nawet były rezultatem dość skomplikowanych procesów modyfikacyjnych (np. jedwab wiskozowy), zachowują podstawowe cechy materiału wyjściowego, tj. celulozy; wymiary makrocząsteczek i wytrzymałość mechaniczna włókna są w grubym przybliżeniu te same, a zachowanie się wobec kwasów, zasad, środków utleniających,

czy temperatury podobne do wykazywanego przez naturalne włókna roślinne.

Procesy jednostkowe, stanowiące podstawę egzystencji i świetnego rozwoju produkcji włókien syntetycznych, oparte są na reakcjach polimeryzacji i polikondensacji. Rozpoczynając cykl przetwórczy od tak prostych związków chemicznych, jak etylen, acetylen, benzen, naftalen, chlor, cyjanowodór, kwas octowy, furfurol, mocznik itp. — przez grupę różnych półproduktów — prowadzą do ciał chemicznie dość złożonych, zawierających w każdej makrocząsteczce w przypadku np. poliamidów od 100 do 130 monomerów, a w przypadku włókien poliwinylowych nawet do 300—320 monomerów połączonych w polimery, o ciężarach cząsteczkowych wahających się od 15 do 30 tysięcy. Pod względem chemicznym natomiast włókna polimeryzacyjne, np. poliwinylowe czy poliakrylonitrylowe, jak orlon, Pe-Ce, PAN i inne, mając charakter zbliżony do związków szeregu parafinowego, wykazują najwyższą odporność na działanie kwasów i zasad, przynajmniej w temperaturze niższej od ich temperatury mięknięcia. Włókna pochodzące z procesów kondensacji, jak poliamidy czy poliestry (włókna nylonowe, perlonowe, terylenowe, dakronowe i in.) choć nie mają tak wysokiej odporności jak włókna polimeryzacyjne, są jednak odporniejsze na czynniki chemiczne niż włókna naturalne lub sztuczne.

Zespół stosowanych w tych syntezach materiałów wyjściowych, tj. monomerów polimeryzacyjnych i polikondensacyjnych, wprawdzie rozszerza się nieustannie, ale gdy chodzi o praktykę wielkoprzemysłową jest stosunkowo wąski. W tabl. V-1 zestawiono najważniejsze półprodukty¹³ stosowane przy wyrobie włókien syntetycznych.

Tablica V-1

Główne półprodukty organiczne stosowane w przemyśle do syntezy włókien

Grupy włókien syntetycznych	Nazwy najważniejszych włókien	Główne półprodukty używane do ich wyrobu
Poliamidowe	nylon, perlon, steelon	kwas adypinowy, sześciometylenodwuamina, kaprolaktam, aminokaprolaktam
Poliestrowe	terylen (dakron)	glikol etylenowy i czterometylenowy, kwas dwumetylotereftalowy, chlorek izoftalilowy, ftalan allilu, styren, kwas maleinowy i fumarowy
Poliakrylonitrylowe	orlon, PAN, akrylan	akrylo- i metakrylonitryle
Poliwinylowe i pokrewne	Pe-Ce, winion, saran	chlerek i octan winylu, pochodne alkoholu winylowego, chlerek winylidenu, izobutylen, styren i in.

Przytoczony w tej tablicy podział włókien syntetycznych na cztery grupy jest dość dowolny i ma oczywiście tylko orientacyjne znaczenie; w rzeczywistości bowiem mogą tu zachodzić różne kombinacje technologiczne. Przykładowo można wskazać, że w grupie polimerów (nazywanych często polimerami addycyjnymi) produkcja włókna Pe-Ce — pierwszego włókna zsyntetyzowanego na skalę przemysłową — opiera się na spolimeryzowaniu chlorku winylu (w roztworze), na który niezwłocznie działa się czystym chlorem gazowym w celu zastąpienia dalszych atomów wodoru przez chlor. Proces ten może być bardzo daleko posunięty, bo aż do sumarycznej zawartości 62% Cl w produkcie końcowym. Taki właśnie wysokochlorowany i rozpuszczony w acetonie materiał (Pe-Ce = poli-chlorek) przędzie się do gorącej wody.

Chlorek poliwinylu może być kopolimeryzowany również z innymi monomerami. Przez kopolimeryzację 90% chlorku i 10% octanu winylu otrzymuje się tworzywo służące do produkcji włókna winionowego. W tej dziedzinie zrealizowano na skalę przemysłową bardzo dużo podobnych kombinacji: chlorek winylu można polimeryzować np. z dwuchloroetylenem albo z nityrylem kwasu akrylowego. W ostatnim przypadku kopolimer wytworzony z 60 części chlorku winylu i 40 części nityrylu stosuje się do wyrobu włókna „winion V”, które wg tabl. V-1 można zaliczyć zarówno do grupy trzeciej, jak i do grupy czwartej.

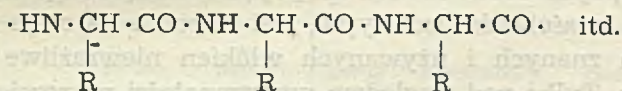
Z punktu widzenia przemysłowego w dziale polimerów addycyjnych dwie grupy rejestrują obecnie najsilniejszy rozwój: pochodne kwasu akrylowego $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ oraz pochodne poliwinylowe. Znana od wielu lat polimeryzacja nityrylu kwasu akrylowego przebiega szybko i łatwo; mimo to aż do 1939 r. przemysłowa produkcja włókna poliakrylowego była paraliżowana z powodu braku odpowiednio dobrego rozpuszczalnika pomocniczego, pozwalającego na wytworzenie wiskozy i wyciśnięcie włókna przez filierki. Po zastosowaniu dwumetyloformamidu jako doskonałego rozpuszczalnika dla poliakrylonityrylu podjęto w 1940 r. produkcję włókien o nazwach handlowych PAN (poliakrylonityryl), orlon itp., by w ciągu następnych kilku lat rozwinąć ją na dużą skalę. Włókno to posiada wybitne właściwości izolacyjne, jest odporne na oleje i najbardziej ze wszystkich znanych i używanych włókien niewrażliwe na wpływy atmosferyczne. Tylko pod względem wytrzymałości na rozciąganie i zdolności przyjmowania barwników włókna poliakrylonityrylowe ustępują poliamidom.

Nie mniejsze znaczenie w technice współczesnej posiadają włókna grupy poliwinylowej, a w szczególności wchodzące tu w rachubę kopolimery. Tak więc stosując chlorek i octan winylu jako materiał wyjściowy w procesie kopolimeryzacji w zależności od warunków ruchowych i od czasu oddziaływania uzyskuje się albo wyższe polimery, nierozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach i stosowane w technice jako wysokogatunkowe tworzywa termoplastyczne, albo też niżej spolimeryzowane substan-

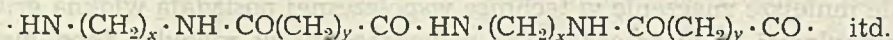
cje, rozpuszczalne w wielu odczynnikach organicznych, a w szczególności w acetonie lub w chloroformie, używane do wyrobu włókna. Wytworzone po odparowaniu acetonu dość silne nici wyciąga się na zimno w celu zwiększenia ich wytrzymałości. W grupie tej włókna winionowe, odporne na kwasy i zasady, nie pęczniejące w cieczach wodnych, są stosowane do wyrobu tkanin technicznych. Najwyższy jednak stopień odporności chemicznej posiadają włókna i tworzywa plastyczne, wytwarzane przez kopolimeryzację styrenu i chlorku winylu. Są one bowiem niewrażliwe na chlorowce, np. kwas fluorowodorowy i stężony kwas solny, na amoniak, na 30-proc. roztwór wodorotlenku sodowego, na 70-proc. kwas azotowy, a nawet na wodę królewską. Wszystkie włókna tej grupy są niepalne i odporne na działanie wody, ale z trudem poddają się procesom barwienia i nie są wytrzymałe na temperatury powyżej 50°C.

Czołowe miejsce w technologii włókien syntetycznych zajmują jednak obecnie poliamidy — tworzywa i włókna o zupełnie wyjątkowej mocy, bezwonne, bezbarwne, trudno palne, nierozpuszczalne w większości organicznych rozpuszczalników (z wyjątkiem fenolu, ksylenolu, formamidu, kwasu mrówkowego lub octowego), odporne na alkalia i barwiące się dobrze barwnikami stosowanymi do wełny i jedwabiu. Ta grupa włókien, znanych powszechnie pod nazwami nylonów, stylonów, perlonów, albo kapronów, jest produktem polikondensacji aminokwasów, albo dwuamin z kwasami dwukarboksyłowymi, przy czym polikondensat o strukturze liniowej formuje się tym łatwiej im dłuższy jest łańcuch metylenowy rozdzielający grupy polarne w monomerze. Gdy zaś ilość grup metylenowych w aminokwasie spadnie do pięciu lub poniżej tej granicy, wówczas łańcuch zwiera się w pierścień, tworząc związki typu laktamów.

Włókno poliamidowe, np. nylon $[\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_6\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}\cdot]_x$, zbliżone jest do naturalnych włókien białkowych, jak wełna czy jedwab naturalny, których budowa chemiczna charakteryzuje się tym, że grupy peptydowe (iminowa + karbonylowa $\text{NH}\cdot\text{CO}$) przedziela jeden człon metylenowy z wodorem podstawionym przez bardziej złożony rodnik R. Taki schemat strukturalny można wyrazić wzorem



W poliamidach te same grupy peptydowe poprzedzielane są prostymi, wielometylenowymi łańcuchami, dając układ liniowy typu



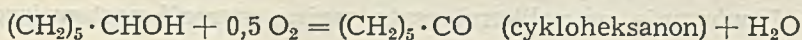
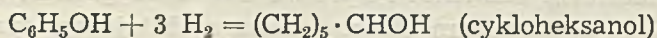
Ta budowa wyjaśnia analogie i różnice istniejące pomiędzy poliamidami a najcenniejszymi włóknami naturalnymi: wełną i jedwabiem.

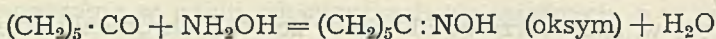
Najbardziej typowym przedstawicielem tej grupy jest włókno nylonowe, powstające przez polikondensację kwasu adypinowego z sześciometylenodwuaminą. Proces ten, realizowany w skali przemysłowej, prze-

prowadza się w aparaturze zbudowanej ze stali chromoniklowej lub posrebrzanej, w atmosferze beztlenowej (aparatura wypełniona czystym azotem) wprowadzając oba składniki, tj. kwas i aminę, w stosunku molowym 1 : 1, w obojętnym rozpuszczalniku, zwykle w fenolu. Proces zapoczątkowuje się pod ciśnieniem 5—6 at i kończy się pod ciśnieniem zmniejszonym do ok. 50 mm Hg; temperatura waha się ok. 250°C. Jest to pierwszy stopień kondensacji, w którym powstaje tzw. nylon AH czyli sól heksa (związek między kwasem adypinowym i heksametylenodwuaminą, stąd nazwa AH). W następnym etapie, podczas ogrzewania soli AH w cylindrycznych autoklawach tworzy się polimer długołańcuchowy; stopiony, lepki produkt zestala się na walcach metalowych pod natryskiem zimnej wody.

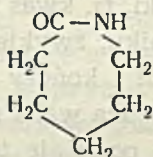
W zależności od potrzeb i warunków ruchowych uzyskać można nylon o różnym stopniu polikondensacji (aż do tzw. superpoliamidów). Gdy pożądaný stopień kondensacji zostanie osiągnięty (ciężar cząsteczkowy 15—25 tys.), wówczas powstrzymuje się dalszy przebieg procesu zablokując czynne grupy aminowe i hydroksylowe w karboksylu przez dodanie kwasu jednozasadowego względnie aminy alifatycznej. Produkt ostateczny, jako tworzywo termoplastyczne, stapia się ponownie i wyciska się za pomocą pomp przez filierki. O ile w przypadku włókna sztucznego produkcja jednego otworu na minutę normalnie nie przekracza 50 m włókna; o tyle w przypadku nylonu uzyskuje się nawet do 2000 m na minutę. Wytworzoną nić po zwilżeniu parą wodną rozciąga się do 4—6-krotnej długości początkowej; wówczas poszczególne włókienka w stopie, początkowo nieuporządkowane, zajmują pod wpływem rozciągania w stosunku do siebie osiowy, uporządkowany kierunek, a wytrzymałość włókna na rozerwanie wzrasta po tym zabiegu 3—5-krotnie. Badania rentgenograficzne potwierdzają całkowicie polarne usytuowanie grup CO i NH w wyciągniętym włóknie.

Superpoliamidy wytwarza się również w inny sposób, bardziej zbliżony do procesów typowo polimeryzacyjnych niż polikondensacyjnych, przy czym podstawowym materiałem wyjściowym tych syntez jest siedmioczłonowy pierścień kaprolaktamu. Półprodukt ten fabrykuje się obecnie w dużych ilościach poddając fenol w pierwszym stopniu przetwórczym uwodornieniu do cykloheksanolu; utleniając ten ostatni katalitycznie (w obecności tlenków Ni i Al), w temp. 180°C dochodzi się do cykloheksanonu, który z hydroksyloaminą, w temperaturze ok. 70°C tworzy oksym cykloheksanonu. Pod katalitycznym działaniem kwasu siarkowego, w temp. 95°C oksym izomeryzuje do kaprolaktamu. Procesy te można wyrazić schematycznie następującymi wzorami:





$(\text{CH}_2)_5\text{C}:\text{NOH}$ (przebudowa) w kaprolaktam:



Wytwarzanie włókna zaś opiera się na następujących procesach: po otworzeniu (w temperaturze ok. 200°C) pierścienia laktamowego umożliwia się wstępną polimeryzację 60—80-proc. roztworu wodnego kaprolaktamu (ciężar cząsteczkowy monomeru wynosi 113), która prowadzi do utworzenia makrocząsteczek o ciężarze ok. 5000. Wydzielony produkt poddaje się w autoklawach, w temperaturze dochodzącej do $270\text{—}275^\circ\text{C}$ procesowi wyższej polimeryzacji, podczas którego tworzą się makrocząsteczki o ciężarze ok. 12000. Zestalony i drobnozmielony produkt, zwany igamidem B — a to w odróżnieniu od nylonu nazywanego w analogicznym stopniu przetwórczym igamidem A — stapia się na jednorodną masę, odpowietrza, po czym snuje się na gorąco włókno nazywane perlonem L (laktamowym — wyrób I. G. Farben). W igamidzie B ustala się równowaga między polimerem (ok. 90%) i monomerem, tj. laktamem (ok. 10%). Jednakże znaczną część monomeru można usunąć z igamidu przez roztworzenie w gorącej wodzie; polimer zachowuje się obojętnie, a znaczna część laktamu rozpuszcza się. W produkcie końcowym pozostaje po tym zabiegu do 2% laktamu działającego korzystnie jako topnik polimeru.

Należy też zaznaczyć, że w przemyśle syntezy włókna poliamidowego pracuje się obecnie wg różnych odmian opisanych metod: nylonowej i perlonowej przy czym niektóre fragmenty technologiczne stanowią jeszcze tajemnice fabryczne. Na rynkach znane są włókna pod nazwą stylon, kapron, perlon T, perlon U itd. Na przykład perlon U jest polimerem, w którym człony wielometylenowe wiązane są poprzez grupę uretanową $\text{NH}\cdot\text{COO}$. Wszystkie włókna poliamidowe są tworzywami wysokowartościowymi, odpowiadającymi najwyższym wymaganiom fizycznym i chemicznym.

Wreszcie jeszcze inną grupę włókien syntetycznych otrzymuje się obecnie przez polikondensację kwasów dwukarboksylowych z glikolami lub innymi alkoholami wielowodorotlenowymi. Próbom prowadzonym w tym kierunku już od dłuższego czasu (1929 r.) nie przypisywano większego praktycznego znaczenia z powodu zbyt niskiej temperatury mięknięcia wszystkich kondensatów, zaliczanych do poliestrów. Jednakże w 1939 r. poddając kondensacji kwas tereftalowy z glikolem etylenowym uzyskano pod każdym względem zadowalniające rezultaty. I ten proces przeprowadza się w atmosferze beztlenowej, wobec nadmiaru glikolu, w temperaturze ok. 250°C , z dodatkiem chlorowodoru, spełniającego funkcje katalizatora. Utworzenie się polikondensatu można wyrazić następująco:

stosowanych wybarwień. Nie można zaś wątpić, że w zakresie syntezy włókien okres najbliższych lat będzie — w stopniu jeszcze wyższym niż ubiegłe 25-lecie — bogaty w nowe osiągnięcia technologiczne, chemiczne i gospodarcze.

Rozdział III

NOWE KIERUNKI W TECHNOLOGII BARWNIKÓW SYNTETYCZNYCH

Czynnikiem, który najbardziej gruntownie zmienił pozycję przemysłu chemicznego w obrębie struktury gospodarczej świata, który zainicjował wielki i niezakończony po dzień dzisiejszy rozwój technologii organicznej, który spoił ściśle w nierozdzieloną całość chemię stosowaną z chemią teoretyczną, jest — podjęta w połowie ubiegłego wieku produkcja barwników syntetycznych. Ten wówczas najsztubtelniejszy dział wytwórczości chemicznej, stawiający sobie za cel nie koegzystencję z tradycyjną i ugruntowaną w ciągu tysiąclecia produkcją barwników naturalnych, ale ostre z nią współzawodnictwo, zdołał skupić w swoich szeregach tak liczne i tak wytrawne siły twórcze, że już na początku XX wieku całkowite i ostateczne zwycięstwo syntezy chemicznej nie mogło ulegać najmniejszej wątpliwości. Na 200 tys. t wszelkich barwników zużytych w świecie w 1913 r. trzy czwarte przypadało już na barwniki syntetyczne.

Po drugiej wojnie produkcja barwników naturalnych, roślinnych i zwierzęcych, przestała prawie znaczyć na rynku zbytu, a światowa wytwórczość barwników syntetycznych osiągnęła w stosunku rocznym 260 tys. t, odpowiadając wartości sprzedażnej ok. 3,6 miliarda franków w złocie. Ponadto cała problematyka technologiczna i naukowa związana z tym zagadnieniem została w ciągu pierwszych 50—60 lat tak gruntownie zbadana, przepracowana i wyjaśniona, że dla współczesnej chemii przemysłowej pozostały stosunkowo znikome możliwości nowych osiągnięć w dziedzinie barwników w porównaniu z osiągnięciami w latach 1860—1910. Tak np. w grupie barwników azowych, można było odnotować przeszło 6000 pozycji katalogowych¹⁴ (marek handlowych) albo ok. 1500 pozycji określonych chemicznie, indywidualnych związków.

W jednej z nowszych, lecz mniejszych grup, mianowicie w grupie barwników wywoływanych rejestruje się ok. 160 związków stosowanych do barwienia włókien. Teoretycznie jednak zbadano ok. 1800 różnych, możliwych kombinacji syntetycznych, powstających podczas reakcji pomiędzy różnymi zasadami organicznymi i tzw. naftoelanami AS. Ogólnie zaś można stwierdzić, że w tych pierwszych dziesięcioleciach zbadano rzeczywiście w pracowniach naukowych i fabrycznych setki tysięcy reakcji i procesów chemicznych, prowadzących do takich rozwiązań lub wyników,

które przynajmniej teoretycznie pozwalały na uzasadnione przypuszczenie, iż poszukiwany, nowy związek będzie miał charakter barwnika; dziesiątki tysięcy takich przepracowanych koncepcji znalazło konkretny wyraz w zgłoszonych wówczas zastrzeżeniach patentowych oraz w dysertacjach i sprawozdaniach fachowych.

W ten sposób został zgromadzony wprost olbrzymi materiał rzeczowy, utrudniający nawet wytrawnemu chemikowi, ale niefachowcowi w tej specjalności, ogólną orientację w całokształcie tej dość złożonej problematyki. Stąd wyrasta konieczność choćby najbardziej syntetycznego i sumarycznego zbilansowania głównych założeń technologiczno-naukowych oraz najistotniejszych osiągnięć praktycznych z okresu najsilniejszego rozwoju chemii barwników; dopiero na tym tle można będzie zarysować dokładniej późniejsze wysiłki, kierunki rozwoju i osiągnięcia wchodzące w zakres nowoczesnej chemii przemysłowej.

Przede wszystkim więc aby jakikolwiek związek aromatyczny mógł stać się barwnikiem¹⁵, tj. uzyskać zdolność przenoszenia barwy na ciało barwione, muszą być spełnione następujące wymagania związane ściśle z jego budową strukturalną:

1. W cząsteczce musi istnieć grupa barwonośna, tzw. grupa chromotowa jak np. $\text{CH} : \text{CH}$, $\text{C} : \text{O}$, $\text{C} : \text{N}$, $\text{C} : \text{NH}$, $\text{CN} : \text{NC}$, $\text{N} : \text{O}_2$, $\text{N} : \text{N}$, $\text{N} : \text{NO}$, $\text{N} : \text{NOH}$, $\text{N} : \text{NOOH}$, $\text{C} : \text{S}$, $\text{C} : \text{S} : \text{S} : \text{C}$, przy czym szczególne znaczenie posiadają tu heteroatomowe wiązania podwójne; takie grupy chromoforowe, określane przez jednych badaczy jako struktury typu chinoidowego, przez innych — jako zespoły atomów koordynacyjnie nienasyconych, charakteryzują strukturę chemiczną barwnika i wywierają wpływ na rodzaj zabarwienia. Zwiększając w danej cząsteczce związku aromatycznego ilość grup chromoforowych pogłębia się kolor. Związki posiadające jedną lub więcej grup chromoforowych, nazwano w chemii barwników chromogenami.

2. Jeżeli chromogen ma stać się barwnikiem to ponadto przynajmniej jeden atom wodoru w jego cząsteczce musi być zastąpiony przez grupę innego typu — grupę wzmacniającą skuteczność przenoszenia barwy. Takie pomocnicze grupy nazwane zostały grupami auksochromowymi albo auksochromami. Są nimi np.: OH , NH_2 , COOH , SO_3H , $\text{O} \cdot \text{CH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ i inne grupy pokrewne. Wywołują one bezpośrednio powinowactwo barwnika do barwionego włókna i powodują, że różne grupy barwników, o różnych auksochromach, mają zdolność barwienia różnych włókien.

Chociaż budowa strukturalna włókien zwierzęcych i roślinnych nie została jeszcze całkowicie i jednoznacznie wyjaśniona, to jednak z całą ścisłością można stwierdzić, że obie główne grupy włókien są związkami chemicznymi nie tylko zupełnie różnymi, ale w pewnym sensie przeciwnymi. Substancje proteinowe (keratyna), stanowiące podstawę włókna wełnianego, można uważać za produkty polikondensacji aminokwa-

sów powiązanych grupami peptydowymi. Istnienie w cząsteczkach keratyny grup zarówno aminowych, jak i karboksylowych, czy karbonylowych wywiera oczywiście wpływ na chemiczny charakter wełny i zachowanie się jej wobec różnych odczynników.

Włókna roślinne, celulozowe są natomiast pochodnymi produktami polikondensacji glikozy, a w procesach kwaśnej hydrolizy — jak o tym referowano już szczegółowiej w innej części tej pracy — następuje ponowny rozpad kondensatu na cząsteczki cukru. Jeżeli przyjmie się, że podstawowym tworzywem celulozy jest celobioza, to w cząsteczce znajdować się muszą w dużych ilościach takie ruchliwe i aktywne grupy, jak OH, CH₂OH, powiązane prawdopodobnie mostkami tlenowymi. Stąd też zachowanie się obu grup włókien naturalnych jest tak odmienne. Najistotniejsze różnice we właściwościach i w zachowaniu się tych włókien wobec odczynników, ocenione pod kątem widzenia techniki barwienia, zestawiono w tabl. V-2.

Tablica V-2

Cechy charakterystyczne i właściwości włókien naturalnych

Cecha	Włókna roślinne (bawełna)	Włókna zwierzęce (wełna)
I. Grupy chemicznie aktywne	OH, CH ₂ OH	NH ₂ , NH, CO, COOH
II. Zachowanie się:		
a) wobec rozcieńczonych (3—6-proc.) kwasów mineralnych (H ₂ SO ₄ , HCl)	nieodporne, tworzenie się hydrocelulozy, a następnie glikozy	całkowicie odporne
b) wobec rozcieńczonych roztworów zasad (NaOH, KOH)	całkowicie odporne	niedostatecznie odporne
c) wobec słabych środków utleniających	mało odporne (tworzenie się oksycelulozy)	dobrze odporne

Wymienione w tej tablicy odczynniki i procesy mają najszersze zastosowanie w technice barwienia włókna; toteż jest zrozumiałe, że na ogół barwniki używane do barwienia wełny nie nadają się do bawełny i odwrotnie. Było to od dawna pewnym utrudnieniem dla pracy farbiarni. Te komplikacje spotęgowały się w ostatnich dziesięcioleciach dość znacznie. Z jednej strony bowiem do grupy włókien sztucznych przybyły tworzywa chemicznie tak odrębne, jak włókno octanowe, z drugiej zaś strony pojawiły się przeróżne włókna syntetyczne, silnie zróżnicowane pod względem struktury i charakteru chemicznego. Gdy więc jedno z nich mogły być barwione podobnie jak wełna czy jedwab naturalny, to inne

zachowywały się wyraźnie opornie w stosunku do wielu barwników i do stosowanych metod barwienia.

Jeszcze ważniejsze jest jednak to, że nowoczesny rozwój włókiennictwa skierował się na drogę stosowania w najszerszej skali włókien mieszanych, jak wełna i bawełna, wełna i poliamidy, wełny i akrylonitryle (orlon), jedwab sztuczny i wełna, jedwab naturalny i poliamidy oraz wiele innych kombinacji. W takich przypadkach w technice barwienia trzeba było posługiwać się metodami specjalnymi.

Oprócz rodzaju włókna istnieje drugi ważny czynnik powodujący wszechstronne zróżnicowanie techniki barwienia włókien; tym czynnikiem są same barwniki syntetyczne. Ten wielki zespół produktów składa się z substancji przynależnych do najróżnorodniejszych klas i grup chemicznych zarówno do związków obojętnych, jak kwaśnych i zasadowych, zarówno do wykazujących duże powinowactwo, a więc „ciągnących” samorzutnie na włókno, jak też do nieposiadających zupełnie tej właściwości, zarówno do rozpuszczalnych w wodzie, jak i do całkowicie nierozpuszczalnych, ulegających w różnym stopniu jonizacji, albo też tworzących tylko emulsje koloidalne itd. W zasadzie bowiem wszystkie związki aromatyczne i ich pochodne z wszelkimi możliwymi grupami chromoforowymi i auksochromowymi, zróżnicowane pod względem ilości i usytuowania tych grup w cząsteczce, mogą utworzyć barwniki syntetyczne. W rezultacie ten stan rzeczy, wynikający z jednej strony z chemicznej odrębności włókien: naturalnych, sztucznych i syntetycznych, z drugiej zaś strony z nieograniczonej wprost ilości chemicznie indywidualnych barwników zmuszał do ciągłego rozwijania, uzupełnienia, indywidualizowania i naginania samej techniki barwienia.

Jeżeli więc podejmuje się tu próbę sumarycznego uszeregowania procesów związanych z techniką barwienia włókien w bardziej przejrzystą i ułatwiającą wykład systematykę, to z pełną świadomością, że w praktyce przemysłowej istnieją zarówno różne odmiany tych systemów, jak i różne rozwiązania kombinowane, które mogą nie mieścić się w przedstawionym schemacie. Z tymi zastrzeżeniami można sklasyfikować główne procesy następująco:

1. Barwienie jako proces czysto chemiczny, polegający na wytworzeniu wiązania chemicznego pomiędzy danym barwnikiem i barwionym włóknom.

2. Barwienie jako proces fizykochemiczny:

a) polegający na bezpośredniej adsorpcji barwnika przez włókno z wytworzeniem związku mniej lub więcej nierozpuszczalnego,

b) polegający na osadzeniu na włóknie odpowiedniej zaprawy i następnie na wytworzeniu w procesie chemicznym pomiędzy zaprawą i barwnikiem nierozpuszczalnego laku.

3. Barwienie jako proces fizyczny:

- a) polegający na roztworzeniu nierozpuszczalnego w wodzie barwnika we włóknie, które staje się tu stałym rozpuszczalnikiem,
- b) polegający na wywołaniu różnymi sposobami barwnego pigmentu na powierzchni włókna,
- c) polegający na wymieszaniu barwnika z odpowiednim tworzywem plastycznym przed wyprzedzeniem nici (włókna syntetycznego).

Przykładowo można więc wskazać, że np. barwniki należące do grupy barwników kwaśnych i wyfarbowywanych z silnie kwaśnej kąpieli wchodzi z wełną bezpośrednio w reakcję chemiczną, w której poprzez wiązanie kwasu z grupami zasadowymi wełny tworzą się nierozpuszczalne sole. Jest to więc proces chemicznego utrwalania barwy na włóknie. Ale ani te same barwniki, ani te same warunki ruchowe nie mogą być zastosowane do bawełny, gdyż celuloza w kąpieli kwaśnej ulegałaby hydrolizie. Trzeba więc odwołać się do pomocy innych metod. Jeżeli chodzi o bawełnę, najprostsze jest użycie tzw. barwników substancywnych; jako sole sodowe kwasów sulfonowych są one rozpuszczalne w wodzie, ciągnąc bezpośrednio na włókno z kąpieli obojętnych lub słabo zasadowych, w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia wody. Zachodzącą tu absorpcję barwnika można poważnie wzmocnić stosując system wysalania barwnika z kąpieli za pomocą soli obojętnych, jak NaCl, Na₂SO₄ i in.

Natomiast grupa barwników zasadowych, stosowanych do barwienia bawełny, wymaga już innego sposobu utrwalenia na włóknie. Polega on na zaprawieniu włókna np. tanią i osadzeniu barwnika na zaprawie. Inne barwniki zaprawowe można stosować również i do wełny, szczególnie gdy posiadają w pozycji orto albo dwie grupy hydroksylowe, albo dwie grupy karboksylowe, albo grupy aminowe i hydroksylowe, sulfonowe i hydroksylowe; z zaprawami z tlenków metali tworzą one nierozpuszczalne laki.

Wreszcie przykładem procesu roztwarzania w samym włóknie barwników nierozpuszczalnych w wodzie jest barwienie włókna octanowego, a także włókien poliamidowych, polichlorowinyłowych, terylenowych i in., pewnymi rodzajami barwników zawieszinowych, nazywanych — w zależności od wytwórni — barwnikami cellitonowymi, cibacetowymi, setacylowymi, acetochinonowymi, celantenowymi itd. Włókno octanowe — jak to było już zaznaczone — zajmuje w technice barwienia pozycję zupełnie odrębną, ponieważ jako ester nie rozporządza tak aktywnymi grupami, jak bawełna, wełna, czy nawet jedwab wiskozowy; nie posiadając wyraźniejszego powinowactwa do barwników, przejawia zdolność rozpuszczania w sobie tych barwników, które nie mają charakteru soli. Takimi są wspomniane poprzednio barwniki zawieszinowe nie barwiące ani wełny, ani bawełny, a ciągnące — w stanie najdoskonalszej dyspersji koloidalnej — z kąpieli mydlanej do roztworu we włóknie octanowym.

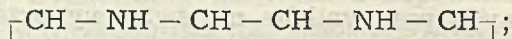
Zresztą w technice barwienia można stwierdzić rozliczne i często bardzo pomysłowe wysiłki dostosowywania barwników do nowych potrzeb i wy-

magań włókiennictwa i odwrotnie, adaptowania się włókiennictwa do możliwości syntezy barwników. Jest to zrozumiałe, jeśli zważy się, że przemysł włókienniczy, uzależniony od dysponowania pełną skalą barwników o wysokich zaletach jakościowych, reprezentuje więcej niż 25-krotną wartość pieniężną gotowego produktu i rozporządza ok. 40-krotnie większą ilością zatrudnionych pracowników niż światowy przemysł barwników. Gdy więc doskonałe barwniki kadziowe nie mogły być zastosowane do wełny z tego powodu, że proces przeprowadzania ich w odpowiednie, rozpuszczalne leukozasady wymagał pracy w środowisku alkalicznym, chemia barwnikarska tworząc ustabilizowane leukozwiązki, zwane indygosolami, rozwiązała pozytywnie tę trudność. I odwrotnie, w technice produkcyjnej włókien syntetycznych zastosowano niejednokrotnie taki dobór kopolimeryzowanych monomerów, aby wywierały one wpływ na zwiększenie zdolności przyjmowania barwników. Takimi monomerami są np. akrylonitryle, metakryloamidy, winyloamidy i in.

Również klasyfikacja, a częściowo i nomenklatura niektórych grup barwników syntetycznych może spowodować pewne trudności w uporządkowaniu i wyjaśnieniu tematyki tego przedmiotu. O ile np. systematyka procesów jednostkowych zbudowana na jednolitej podstawie kryteriów strukturalno-jakościowych stwarza obraz bardzo przejrzysty i prosty, o tyle w odniesieniu do barwników takiej wspólnej i niezmiennej zasady ustalić się nie da. Klasyfikacja ustalona na podstawie budowy strukturalnej barwnika jest najczęściej nieprzydatna dla potrzeb praktyki ruchowej, tak samo jak podział oparty o możliwość stosowania określonych barwników do określonych celów w przemyśle włókienniczym przechodzi bardzo często do porządku nad istotnymi cechami i charakterystycznymi znamionami chemicznymi produktu.

Dodatkowym utrudnieniem jest fakt, że w różnych publikacjach i w różnych opracowaniach przyjęto nie tylko diametralnie odmienne założenia teoretyczne, mające stanowić podstawę klasyfikacji, ale również posłużono się często metodą eklektyczną, tj. kryteria klasyfikacyjne oparto na różnych podstawach — chemicznych i fizykochemicznych. W szczególności w opracowaniach nieco starszych, z drugiego i trzeciego dziesięciolecia bieżącego wieku spotyka się najróżnorodniejsze schematy klasyfikacyjne, dzielące barwniki syntetyczne na grupy, np.: barwniki dwu- i trójarylometanowe, azowe, antracenowe, indygowe, a ponadto ksantenowe, akrydynowe, antrachinonowe, nitrowe i nitrozowe, chinonimidowe, azynowe, oksyazynowe, tiazynowe, siarkowe itd., po czym w tej samej systematyce trzeba było uciec się do zupełnie odmiennych kryteriów i dołączyć albo barwniki „różne”, albo barwniki kadziowe, wywoływane itd., przy czym np. do grupy barwników kadziowych należą również niektóre barwniki antrachinonowe, indygooidowe, siarkowe itp. Wymienione tu grupy, których sama nazwa wskazywałaby na odwołanie się do kryteriów chemicznych, podzielone zostały na podgrupy głównie na podstawie tej

samej zasady, sporadycznie jednak przyjęta została z praktyki barwienia nazwa podstawiająca pod nomenklaturę chemiczną inne właściwości barwnika. Na przykład używany w praktyce termin „barwniki indantrenowe” wcale nie oznacza, że barwnik należy do związków indantrenu zawierającego pierścień.



nazwa ta często ma oznaczać jedynie wysoką trwałość i odporność barwnika na światło i alkalia.

Obecnie z punktu widzenia teoretycznego największe znaczenie zyskały dwa nowe schematy klasyfikacyjne, przyjmujące za punkt wyjścia określone hipotezy dotyczące charakteru i znaczenia grup chromoforowych i auksochromowych w cząsteczce, zwarte i konsekwentne w swoim układzie, a zarazem bardzo od siebie odmienne¹⁶. Są to:

1. Systematyka A. J. Poraj-Koszyca (ros.) opierająca się na różnicowaniu rodzajów pierścieni chinoidowych (w tej dziedzinie podstawowe prace ogłosił St. Kostanecki) na takie pierścienie jak: *p*- i *o*-chinonowy, chinonoksymowy, alkilohydrazonowy, chinonoiminowy, dwuiminowy, metylenochinonowy lub metylenochinonoiminowy, odgrywających podstawową rolę w syntezie barwników. Z tego punktu widzenia dzieli ona wszystkie barwniki na 5 zasadniczych klas, w których następnie wyodrębnia 16 grup.

2. Systematyka Witzingera, oparta o teoretyczne prace i hipotezy W. Dilttheya, przyjmująca, że rzeczywistymi chromoforami w cząsteczce barwnika są atomy koordynacyjnie nienasycone, tj. takie, które powiązane są z mniejszą ilością atomów jednowartościowych pierwiastków, niż wynikałoby to z ich najwyższej wartościowości. Systematyka ta dzieli barwniki na dwie zasadnicze klasy, z których każda na podstawie rodzaju chromoforu, stopnia koordynacyjnego nienasycenia, rodzaju grup auksochromowych i antiauksochromowych, sposobu zamknięcia pierścienia rozpada się na liczne grupy i podgrupy.

Jest sprawą oczywistą, że systematyki takie — jak właśnie przytoczone — różnicujące barwniki w zależności od tego, czy np. „podwójnie koordynacyjnie nienasycony atom azotu” jest elektrododatni lub elektroujemny, albo też na podstawie przeciwstawienia obecności grupy *o*-alkilohydrazonowej istnieniu w cząsteczce barwnika np. połowy pierścienia *p*-chinonowego — choć by nawet posiadały najgłębszą wartość naukową i rzuciły jasne światło na samą genezę barwników — nie mogły jednak zadowolić potrzeb przemysłu. Chociaż więc systematyczne uszeregowanie barwników z punktu widzenia ich zastosowania w przemyśle włókienniczym, a w szczególności podział na klasy i grupy, nie jest dotychczas jednoznacznie i ostatecznie ustalony, to jednak przynajmniej podstawowe różniczenia i definicje w tym zakresie nie budzą żadnych zastrzeżeń, ani wątpliwości. Na tej podstawie można odtworzyć obraz zrozumiały i uporządkowany, tak jak to podano w tabl. V-3.

Każda z wymienionych w tabl. V-3 grup obejmuje barwniki o bardzo różnej strukturze i przynależności chemicznej. Ich chemiczne pokrewieństwa i odrębności naświetlone zostaną bliżej w następującej charakterystyce grup:

1. Barwniki kwasowe wytwarza się głównie jako sole sodowe kwasów sulfonowych, a czasem również jako sole kwasów karboksylowych

Tablica V-3

Klasyfikacja barwników wg ich zastosowania w przemyśle włókienniczym

Klasa	Dział	Grupa	Charakterystyka lub nazwa	
I	—	—	Barwniki rozpuszczalne w wodzie	
		A	—	Barwniki o barwnym anionie:
		1	barwniki kwasowe	
	B	2	barwniki substancywne (bezpośrednie)	
		3	barwniki zaprawowe (łącznie z kwasowo-chromowymi)	
		4	Barwniki o barwnym kationie:	
II	—	—	Barwniki nierozpuszczalne w wodzie, tworzone na włóknie	
		A	—	Barwniki tworzone na włóknie przez utlenianie:
		5	barwniki kadziowe	
		6	barwniki siarkowe	
	B	7	barwniki specjalne (czern anilinowa)	
		8	Barwniki tworzone na włóknie innymi metodami:	
		8	barwniki lodowe	
		8	barwniki lodowe	
III	—	—	Barwniki rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach:	
		9	barwniki zawieszinowe	
VI	—	—	Barwniki metaloorganiczne (rozpuszczalne jako pochodne sulfonowe):	
		10	barwniki ftalocyjaninowe	

lub nawet pseudokwasów (nitrofenole); są one rozpuszczalne w wodzie i zachowują się w roztworze jak elektrolity o barwnym anionie. Pod względem chemicznym są to przede wszystkim barwniki azowe, trójarylometa-nowe i antrachinonowe oraz nitrowe, pirazonowe, chinolinowe i azyno-we. Nie posiadają one powinowactwa do włókien celulozowych, nato-miast włókna białkowe, naturalne i sztuczne, barwią z kąpeli kwaśnej bezpośrednio. Istnieją jednak w tej grupie barwniki, które wyfarbowują się z kąpeli obojętnej, co dla czystej wełny nie posiada szczególnego zna-czenia, ważne jest natomiast dla tkanin mieszanych, składających się np. z wełny i bawełny. Grupa ta daje dobre wybarwienia i wysokie współ-czynniki wytrzymałości na włóknie poliamidowym czystym lub miesza-nym z wełną. Podobnie korzystne rezultaty uzyskuje się przy barwieniu futer, skór itp.

Przedstawicielami barwników kwasowych są np. oranż metylowy, kwaś-ny błękit alizarynowy, zieleń alizarynowo-cyjaninowa G, granat K, oranż

naftowy, czerń naftolowa B, oranż brylantowy G, żółcień Martiusa, zieleń naftalenowa V i in.

2. Barwniki substancywne, będące solami sodowymi kwasów sulfonowych lub karboksylowych związków dwu- i poliazowych, barwią bezpośrednio i szybko z kąpeli zawierających sól kuchenną, albo sól glauberską, fosforan sodowy, mydło, sodę itp. zarówno włókna pochodzenia roślinnego, jak i (z kąpeli słabo zakwaszonych) włókna pochodzenia zwierzęcego. Toteż stosuje się je szerzej do barwienia włókien kombinowanych (bawełna, wełna, jedwab, jedwab sztuczny, z wyjątkiem jedwabiu octanowego). Barwniki te są często rozpuszczalne w wodzie; gdy jednak przedłużą się łańcuch sprzężonych wiązań podwójnych, wtedy powstają barwniki tworzące w wodzie roztwory koloidalne lub semikoloidalne. W przypadku pierwszym wyfarbowuje się je z kąpeli o temp. 60—100°C roztwory koloidalne zaś z kąpeli o temperaturze wyższej niż 100°C i pod zwiększonym ciśnieniem.

Ponieważ barwniki tej grupy nie są zbyt wytrzymałe ani na pranie, ani na działanie światła, przeto są zastępowane ostatnio przez barwniki o wysokiej jakości, albo też wzmacnia się dodatkowo ich odporność fizyczną i chemiczną. Zabieg ten polega na wprowadzaniu do cząsteczek barwnika takich podstawników, jak OH, COOH itp., zdolnych do wiązania atomów metali z soli Cu, Ni, Fe itp. W ten sposób łączą się te barwniki z grupą następną, tj. z barwnikami zaprawowymi.

Do barwników substancywnych zalicza się czerwień kongo, chryzofeninę, żółcień światłotrwałą K, błękit dwuaminowy 6 G, prymulinę i in.

3. Barwniki zaprawowe są związkami należącymi do różnych klas chemicznych, a posiadającymi grupy przede wszystkim hydroksylowe lub karboksylowe, zdolne do tworzenia z osadzonymi na włóknie solami takich metali, jak Cr, Al, Sn, Cu, Fe, Ni, Ca i in., trudnorozpuszczalnych albo nierozpuszczalnych barwnych laków, tj. kompleksów metaloorganicznych. Pełne efekty barwne i wysokie współczynniki odporności uzyskuje się, gdy wymienione grupy aktywne znajdują się w pozycji orto i peri albo wzajemnie w stosunku do siebie, albo w stosunku do grupy azowej N:N. W rachubę wchodzi tu barwniki azowe i trójfenylometanowe, jak również niektóre barwniki chinonowe, antrachinonowe i oksyazynowe.

Dawniejsza metoda polegająca na uprzednim zaprawianiu włókien roślinnych solami metali i następnym wyfarbowywaniu została, jako zbyt uciążliwa (kilkanaście odrębnych operacji), prawie całkowicie zarzucona. Natomiast szersze zastosowanie znajdują dwie inne metody barwienia wełny. Pierwsza polega na tym, że barwniki zbliżone do kwasowych (zwane czasem metachromowymi) ciągną bezpośrednio na wełnę z kąpeli kwaśnej. Tak zabarwioną tkaninę (lub włókno) poddaje się w odpowiedniej kąpeli chromowaniu następczemu, na skutek czego tworzą się na włóknie laki o wysokim stopniu odporności na kwasy, światło i pranie. Druga mo-

żliwość polega na barwieniu bezpośrednim przy pomocy takich barwników, jak barwniki palatynowe, inochromowe, neolanowe itd. Ich podstawowym składnikiem — przy współdziałaniu dwuchromianu potasowego i siarczanu amonowego — jest zwykle zdwuazowany kwas 2-amino-1-hydroksynaftalenosulfonowy-4 sprzęgany z odpowiednimi składnikami biernymi.

Wybarwienie włókien przy pomocy barwników zaprawowych zależy w wysokim stopniu od zaprawy. Np. alizaryna, typowy barwnik zaprawowy, daje z solami chromu zabarwienie brunatne z solami glinu — czerwone, z solami żelaza — fioletowe; barwnik chromotrop 2R, barwiący wełnę z kąpeli kwaśnej na kolor czerwieni fuksynowej, daje wybarwienie czarnofioletowe po chromowaniu następczym w kąpeli zawierającej roztwór dwuchromianu, zakwaszony lekko kwasem siarkowym. Do tej grupy należą, oprócz wymienionej już alizaryny, np. żółcień, czerwień i błękit alizarynowy, błękit chromowy trwały, granat antrachinonowy chromowy C, czerń eriochromowa itd.

4. Barwniki zasadowe są solami (zwykle chlorowodorkami) zasad organicznych, zawierających grupy aminowe, których jeden lub oba atomy wodoru mogą być podstawione przez grupy alkilowe lub aryłowe, o barwnym kationie. Pod względem chemicznym są one w wysokim stopniu różnicowane; należą do nich barwniki dwu- i trójarylometanowe, ksantenowe, akrydynowe, azowe, azynowe, oksyazynowe, tiazynowe. Wyjątkowo posiadać mogą w cząsteczce jedną grupę karboksylową (np. rodamina B), natomiast wprowadzenie silnie kwasowej grupy sulfonowej przekreśliłoby całkowicie zasadowy charakter barwnika.

Barwniki tej grupy odznaczają się szczególnie dużą siłą barwienia i żywością kolorów, ale ich odporność na światło i utleniające działanie powietrza jest bardzo mała. Toteż w samym włókiennictwie mają one obecnie dość ograniczone zastosowanie; w szerszej mierze korzysta z nich włókiennictwo jedwabiu naturalnego. W tym przypadku z kąpeli obojętnej albo słabo kwaśnej uzyskuje się bezpośrednio trwałe wybarwienie; barwiąc natomiast włókno roślinne trzeba posłużyć się pomocniczo zaprawą z tanniny, zwykle z dodatkiem soli podwójnej fluorku antymonowego i siarczanu amonowego lub winianu antymonylowo-potasowego. Największe ilości tych barwników zużywa się do wyrobu różnych materiałów piśmiennictwa (atramenty, ołówki, taśmy i kalki maszynowe itd.); małe lecz ważne zastosowanie znajdują też w lecznictwie (błękit metylenowy, rivanol i in.).

Do grupy tej należą takie barwniki, jak zieleń malachitowa, chryzoidyna, błękit metylenowy, rodamina B, żółcień akrydynowa, parafluksyna, fiolet metylowy, safranina, auramina O i in.

Postęp techniczny w dziedzinie syntezy barwników i w zakresie ich stosowania we włókiennictwie wywołał jako zjawisko wtórne zarówno krytykę wcześniejszych osiągnięć, jak i sformułowanie nowych potrzeb i wymagań. Istotnie bowiem np. dobrych barwników kwasowych nie można było stosować do włókien celulozowych;

barwniki substancywne nie rozporządzały ani barwami niebieskimi dostatecznie światłotrwałymi, ani kolorami czerwonymi odpornymi na pranie. Barwniki zasadowe nie wykazywały dostatecznego stopnia trwałości, a zaprawowe wymagały normalnie licznych i różnorodnych operacji nie tylko kosztownych, ale również utrudniających czasem osiągnięcie jednolitości wybarwienia na tkaninach. Wreszcie i barwniki siarkowe, należące do rzędu bardzo trwałych, nie dysponowały pełnym zespołem kolorystycznym o żywych barwach.

Ta krytyka nie pozostała bez wyraźnych, a nawet bardzo pozytywnych konsekwencji technologicznych. W pewnej mierze, w omówionych już działach barwników został osiągnięty stopniowo dość znaczny postęp¹⁷. Wprowadzono więc do użytku nowe odmiany barwników substancywnych (coprantinowe) czy trójfenylometanowych przynależnych do grupy barwników zasadowych, zastosowano dokładniejszą selekcję z punktu widzenia chemicznego w poszczególnych grupach barwników dostosowując je do każdorazowego celu użytkowego, ożywiono badania naukowe i wysiłki praktyczne w dziedzinie produkcji starych i wypróbowanych barwników nowymi i racjonalniejszymi metodami (np. produkcja zieleni malachitowej, oparta o kondensację ketonu Michlera z chlorobenzenem, a omijająca ciężką operację utleniania leukozasady dwutlenkiem ołowiu), znaleziono nowe zastosowania dla omawianych uprzednio grup barwników, a wreszcie wytworzono znaczną ilość doskonałych preparatów organicznych, metalo-organicznych, kationoaktywnych, surogatów syntetycznych taniny itp., wzmacniających wartości jakościowe niektórych grup barwników.

Jednakże poziom wymagań dotyczących wytrzymałości i odporności barwników na działanie światła słonecznego, na wpływy atmosferyczne, na tarcie i zgniatanie, na pot, a wreszcie na pranie, na kwasy i zasady, na rozpuszczalniki organiczne wzrastał stale i zmuszał do szukania nowych rozwiązań. Równocześnie pod wpływem tych samych tendencji krystalizowały nowe albo potęgowały się już odkryte możliwości innych głębszych i bardziej zasadniczych przesunięć w zakresie produkcji i stosowania barwników syntetycznych. Zadanie dysponowania barwnikami lepszymi, trwałszymi, a zarazem bardziej zróżnicowanymi w kolorze i w odcieniach skierowało uwagę na grupy barwników nierozpuszczalnych lub też tworzących pseudoroztwory koloidalne. Zgodnie z tym nowoczesna ewolucja technologii barwników zmierzała lub zmierza do realizacji wytyczonych celów poprzez:

- a) rozwój produkcji barwników kadziowych, w szczególności szeregu antrachinonowego oraz tzw. indygosoli i antrasoli,
- b) syntezę nowych barwników z grupy indygooidów, przede wszystkim tioindyga i związków pokrewnych,
- c) rozwinięcie i udoskonalenie metod wywoływania barwników wprost na włóknie,
- d) wprowadzenie do techniki farbiarskiej tzw. barwników zawieszonych,

e) stworzenie nowej grupy barwników o najwyższym współczynniku wytrzymałości i odporności, mianowicie barwników ftalocyjaninowych.

Te właśnie zagadnienia stały się treścią nowoczesnej chemii i technologii barwników. Będą one zreferowane ogólnie przy omawianiu następujących klas i grup barwników syntetycznych.

5. Barwniki kadziowe stanowią obecnie jedną z czołowych, a zarazem jedną z najbardziej chemicznie i użytkowo zróżnicowanych grup, o wysokich wartościach kolorystycznych i dobrej odporności na wpływy czynników fizycznych i chemicznych; są one związkami nierozpuszczalnymi i dlatego nie nadają się wprost do barwienia. Ich wspólną i charakterystyczną cechą jest to, że w cząsteczce posiadają jedną albo większą ilość grup karbonylowych CO, zdolnych do enolizacji czyli do przyłączenia atomu wodoru pod wpływem nawet słabych czynników redukcyjnych, jak hydrosulfit sodowy $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (lub inne, jak siarczany żelazawy, rongalit itd.). W ten sposób, po przeprowadzeniu grupy CO w grupę COH, tworzą się bezbarwne leukozwiązki, również nierozpuszczalne w wodzie. Natomiast w środowisku alkalicznym ($\text{pH} > 7,5$) leukozwiązki — reagując z wodorotlenkiem sodowym podobnie jak fenole — tworzą sole łatwo rozpuszczalne w wodzie, o wysokim stopniu powinowactwa szczególnie do włókien roślinnych.

Proces przeprowadzenia barwnika nierozpuszczalnego w roztwór leukozasady odbywał się w tzw. kadziach i stąd wywodzi się nazwa barwników kadziowych. Sama metoda wybarwiania polega zaś na tym, że osadzone na włóknie leukozasady po najprostszym zwykle zabiegu utleniającym przechodzą ponownie w nierozpuszczalne związki barwne o pierwotnej budowie (z grupami CO).

O ile sama zasada operacyjna jest dość prosta, o tyle budowa barwników kadziowych pod względem chemicznym jest bardzo zróżnicowana¹⁹. Obok całej grupy indygooidowej o budowie zarówno symetrycznej, jak i niesymetrycznej (człon indygowy związany z układami izatynowymi, naftalenowymi, antracenowymi, karbazolowymi itp.) podstawową grupę stanowią pochodne antrachinonu w najrozmaitszych kombinacjach, o schemacie strukturalnym np. antraimidowym $\text{A} \cdot \text{NH} \cdot \text{A}$, gdzie A oznacza antrachinon, bądź antraflawonowym $\text{A} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{A}$, bądź indantrenowym $\text{A} \begin{array}{c} \diagup \text{X} \diagdown \\ \diagdown \text{Y} \diagup \end{array} \text{A}$,

gdzie X i Y odpowiadają takim dwuwartościowym grupom jak NH, O, S, bądź też akrydonowym $\text{A} \begin{array}{c} \diagup \text{X} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{R}$, gdzie R symbolizuje resztę naftylenową czy fenylenową itd. aż po wielopiersścieniowe pochodne typu flawantronu, pirantronu, antantronu lub całej grupy benzantronu.

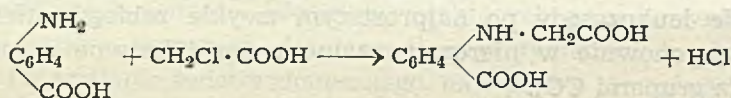
Jak wspomniano już, technika wybarwiania barwników kadziowych nie jest skomplikowana. Sole leukozasady zaadsorbowane przez włókna ulegają w temp. $70\text{--}80^\circ\text{C}$, w obecności pary wodnej i tlenu powietrza równocześnie hydrolizie i utlenieniu. W ten sposób rekonstruuje się grupa kar-

bonylowa, a substancja odzyskuje pierwotną barwę. Przykładem ilustrującym wytwórczość przemysłową barwnika i jego kadzi może być fabrykacja błękitu indygowego, który wprawdzie utracił część dawnego znaczenia, ale budzi nadal żywe zainteresowanie z punktu widzenia technologicznego, a pokrewne barwniki grupy tioindygowej należą wciąż jeszcze do rzędu najlepszych i najważniejszych barwników syntetycznych.

Pewnym podkreśleniem znaczenia odkrycia na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku syntezy indyga — barwnika znanego w postaci naturalnej i stosowanego od tysięcy lat — jest może i to, że po przewycięzeniu pierwszych trudności, w stosunkowo krótkim czasie opracowano i opatentowano ok. 30 różnych metod wytwórczych. Z tych koncepcji technologicznych tylko trzy metody doczekały się realizacji w skali przemysłowej: metoda T. Sandmayera, zarzucona zresztą dość szybko jako zbyt skomplikowana i droga, oraz dwie metody K. Heumanna, stosowane równolegle przez kilkadziesiąt lat w różnych fabrykach barwników na świecie.

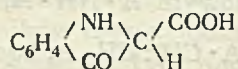
Jedna z nich rozpoczyna swój cykl przetwórczy od naftalenu, by w procesach jednostkowych poprzez bezwodnik kwasu ftalowego i ftalimid dojść do właściwego półproduktu, tj. do kwasu antranilowego. Dalszy, wielostopniowy przebieg reakcji chemicznych można przedstawić schematycznie następująco:

a. Kwas antranilowy kondensowany z kwasem jednochlorooctowym oddzielając HCl daje o-karboksyfenyloglicynę

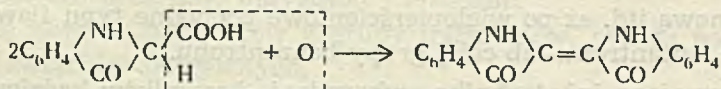


Wiążąc tworzący się chlorowodór np. za pomocą $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i operując niezbyt wysokimi temperaturami hamuje się rozwój szkodliwych reakcji ubocznych.

b. Stapiając o-karboksyfenyloglicynę z wodorotlenkiem sodowym pod zmniejszonym ciśnieniem usuwa się wodę i równocześnie powoduje się zamknięcie pierścienia indoksylowego¹⁹; tak powstaje kwas indoksyłowy



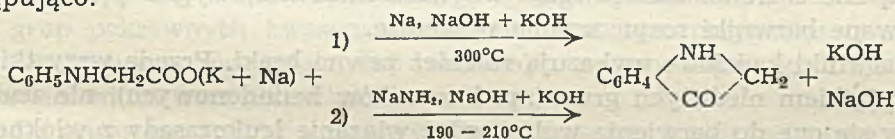
c. W operacji końcowej — w procesie utleniania — z dwóch cząsteczek indoksyłowych po oderwaniu cząsteczki dwutlenku węgla i wody powstaje indygo



Dziś metoda ta ma raczej historyczne znaczenie. Pomimo uzyskiwania tą metodą dobrych wydajności została ona zastąpiona inną, prostszą metodą K. Heumanna. Niemniej jednak w swoim czasie stanowiła wspa-

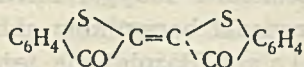
niałe osiągnięcie technologiczne, które zapewniło pełną przewagę indyga syntetycznego nad indygiem pochodzenia roślinnego.

W aktualnej obecnie metodzie półproduktem wyjściowym jest fenyloglicyna $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Uzyskiwano ją początkowo przez kondensację aniliny z kwasem jednochlorooctowym. Obecnie wytwarza się ją z aniliny, formaldehydu i cyjanku sodowego dochodząc przejściowo do nitrylu fenyloglicyny²⁰. Ogrzewając następnie mieszaninę tego nitrylu ze stężonym roztworem wodorotlenku sodowego i potasowego od temp. $70^\circ C$ do temperatury wrzenia otrzymuje się sól sodowo-potasową fenyloglicyny $C_6H_5NHCH_2COO(K + Na)$, której temperatura topnienia jest niższa niż temperatura topnienia czystych soli — sodowej lub potasowej. W etapie następnym chodzi o zamknięcie pierścienia i o konwersję soli fenyloglicyny na indoksył. Cel ten osiąga się stapiając sól fenyloglicyny z nadmiarem $NaOH$ i KOH . Operacja może być wykonana dwoma sposobami: albo stapianie przeprowadza się w temperaturze dochodzącej do $300^\circ C$ i w obecności metalicznego sodu, albo też — wg metody opracowanej przez Pfliegera — do stopu wprowadza się amid sodowy, co pozwala na obniżenie temperatury w reaktorze do ok. $190^\circ C$ na początku procesu i do $210^\circ C$ pod koniec reakcji. Wg tej drugiej metody wydajność indoksyłu, a więc i indyga, jest znacznie wyższa. Schemat tych operacji może być ujęty następująco:



Pozornie ani sól metaliczny, ani amidek sodowy nie biorą czynnego udziału w reakcji. W rzeczywistości rola ich jest w najwyższym stopniu czynna: utrzymują bowiem stop w stanie ciekłym w środowisku bezwodnym, co jest niezbędne do utworzenia pierścienia indoksyłu. Gorący jeszcze stop rozpuszcza się w dużej ilości wody, a po odsączeniu i oczyszczeniu przepuszczając powietrze wolne od CO_2 przez alkaliczny roztwór indoksyłu uzyskuje się nierozpuszczalny błękit indygowy w zawiesinie. Ten produkt po wydzieleniu w filtrach prasowych, po wielokrotnym przemyciu, wysuszeniu i rozdrobnieniu w młynach kulowych przetwarza się na znormalizowaną pastę indygową. Redukując zaś błękit w roztworze alkalicznym uzyskuje się rozpuszczalną leukozasadę, czyli tzw. każdą indygową.

Z postępem czasu synteza indyga stała się punktem wyjścia do stworzenia znacznej liczby podstawionych pochodnych indyga (np. bromopochodnych), zwanych indygidami. Wymieniając obie grupy iminowe w indygu na siarkę P. Friedländer otrzymał tioindygo — czerwono-brązowe kryształy o metalicznym połysku, nierozpuszczalne ani w wodzie, ani też w roztworach kwasów i zasad — o wzorze



Tioindygo jest doskonałym barwnikiem kadziowym, przewyższającym pod wieloma względami indygo, i otwierającym nowy łańcuch pokrewnych barwników syntetycznych. Materiałem wyjściowym do produkcji tioindyga jest kwas antranilowy i kwas tiosalicylowy; ten ostatni przetwarza się na kwas fenylotogliokolo-*o*-karboksylowy, po czym stapia się go z ługiem sodowym w temperaturze ok. 190°C. Produkt reakcji poddany procesowi hydrolizy przechodzi w tioindygo. Działaniem podsiarczynu albo siarczku sodowego przeprowadza się tioindygo w rozpuszczalną leukozasadę. Pochodnymi tioindyga są takie doskonałe barwniki kadziowe, nadające się do barwienia włókien roślinnych i zwierzęcych z kadzi słabozasadowych, jak np. 5,5'-dwuchloro-6-,6'-dwumetylotioindygo czyli czerwień indantrenowa RK albo 6,6'-dwuchloro-4,4'-dwumetylotioindygo czyli helindonowy różowy REx.

Barwniki kadziowe wyróżniają się zarówno wartościami kolorystycznymi, jak i wysokimi współczynnikami odporności na światło, pranie i wpływy atmosferyczne. Za najszlachetniejsze i najcenniejsze w tej grupie uważa się powszechnie barwniki o kilku resztach antrachinonowych powiązanych np. mostkami iminowymi, zwane barwnikami indantrenowymi, oraz barwniki algolowe i helindonowe, tj. takie, które z kąpielii słabozasadowych, w możliwie niskiej temperaturze ciągną dobrze na wełnę. Mają one szerokie zastosowanie we włókiennictwie, wypierając dawniej używane barwniki rozpuszczalne w wodzie.

Barwniki kadziowe wykazują również pewne braki. Przede wszystkim, z wyjątkiem niedużych grup (np. barwników helindonowych), nie nadawały się one do barwienia wełny, gdyż wiązanie leukozasady z włóknem odbywa się z reguły w kąpeli silniej zasadowej i na gorąco, a więc w warunkach wysoce niepożądanych dla wełny i jedwabiu. Drugą ważną niedogodnością było to, że leukozwiązki były połączeniami nietrwałymi, źle znoszącymi magazynowanie, wrażliwymi na wpływy atmosferyczne. I te trudności zostały przynajmniej częściowo opanowane. Okazało się więc, że liczna grupa leukobarwników może być utrzymana w roztworze bliskim odczynu obojętnego. Zabieg ten przeprowadza się zwykle w ten sposób, że początkowo roztwarza się leukozasadę w środowisku alkalicznym, po czym przez dodanie obliczonej ilości kwasu octowego lub mrówkowego zobojętnia się ciecz aż do wymaganej granicy alkaliczności. W ten sposób rozszerzono bardzo znacznie możliwość zastosowania barwników kadziowych do barwienia wełny i jedwabiu.

Znacznie większym osiągnięciem było uzyskanie leukozwiązków w postaci ustabilizowanej, chemicznie nieziennej. Na początku lat dwudziestych posłużono się w tym celu metodą zablokowania grup wodorotlenowych leukozwiązku za pomocą kwasów nieorganicznych lub organicznych, tworząc połączenia o charakterze estrów. Takie stabilizowane leukozasady, gdy chodziło o pochodne indyga, nazwano indygosolami, a gdy przetwarzano leukozwiązki barwników antrachinonowych lub policyklicznych — antrasolami. Później dla tej grupy produktów przy-

jęto również nomenklaturę o charakterze marek fabrycznych jak leuko-sole, kadzisole, solasole itd.

Ustalona obecnie technika pracy jest na ogół następująca²¹: po zredukowaniu barwnika kadziowego nie wydziela się leukozwiązku, lecz otrzymany produkt w stanie surowym traktuje się bezpośrednio czynnikiem acylującym. Później łączono nawet oba procesy — redukcji i acylowania — w jednolitą operację. Jako czynniki acylujące służą: przede wszystkim kwas chlorosulfonowy reagujący w środowisku pirydyny; w tym celu stosuje się również estry (np. etylowy) kwasu chlorosulfonowego albo chloropostawione kwasy benzenosulfonowe. Tak powstają kwaśne estry, zawierające grupę (lub grupy) $\text{CO} \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Działając następnie ługiem sodowym otrzymuje się odpowiednią sól sodową, produkt ustabilizowany, zwany — w przypadku indyga — indygosolem O.

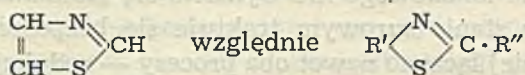
Związki te, łatwo rozpuszczalne, ciągną dobrze zarówno na włókno roślinne, jak i zwierzęce. Po osadzeniu indygosolu na włóknie przeprowadza się proces zmydlenia estru i utleniania leukozasady w celu zregenerowania nierozpuszczalnego barwnika. Zabieg ten może być wykonany albo w kąpeli alkalicznej z dodatkiem wody utlenionej, albo — gdy chodzi o wełnę — w kąpielach kwaśnych z dodatkiem energiczniejszego środka utleniającego; może nim być np. rozcieńczony kwas azotowy. Ostatnio estryfikuje się leukozwiązki indyga i jego pochodnych, indantrenów i grup pokrewnych kwasem siarkowym; i w tym przypadku powstają ustabilizowane indygosole lub antrasole, przechodzące po zmydleniu i utlenieniu w barwniki właściwe.

Do grupy barwników kadziowych zalicza się np.: błękit indygowy, czerwień tioindygową B i liczne indygoidy, błękit indantrenowy RS, błękit indantrenowy CLB (charakteryzujący się obecnością grupy CF_3), ciemny błękit indantrenowy BO, żółcień indantrenową GK, złoty oranż indantrenowy G, czerwień indantrenową 5GK, brylantowy fiolet indantrenowy BBK, granat indantrenowy BK, czerń indantrenową B, błękit algolowy 4R; różowy helindonowy REx, oranż helindonowy D, zieleń antrasolową 13G i wiele innych.

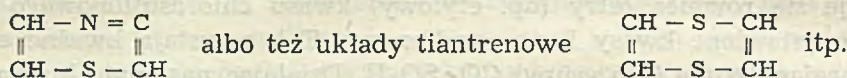
6. Barwniki siarkowe są znane i stosowane we włókiennictwie od dawna, w szczególności do barwienia włókien roślinnych. Są to związki, a w pewnych przypadkach raczej mieszaniny różnych związków chemicznych, o budowie złożonej, przeważnie fragmentarycznie tylko określonej i wyjaśnionej naukowo. Barwniki te powstają albo przez stapianie niektórych związków aromatycznych bądź to z siarką, bądź też z siarczanem sodowym w obecności alkaliów (starsze metody), albo przez dłuższe ogrzewanie tych samych składników w środowisku ciekłym, tj. w rozpuszczalnikach organicznych lub w roztworze względnie w zawieszinie wodnej (nowsza metoda).

Surowcami aromatycznymi, które wchodzi tu w rachubę, są przede wszystkim: dwunitrochlorobenzen, dwunitrofenole, dwunitronaftalen, dwunitroantrachinon oraz np. wyższe, wielowodorotlenowe fenole, różne

chinony, aminy aromatyczne (indoaniliny) kondensowane ze związkami nitrozowymi i substancje pokrewne. Produkty końcowe zaś są barwnikami o dość szerokiej skali barw i odcieni, a w ich cząsteczkach znajdują się układy tiazolowe

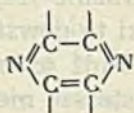


(gdzie R' może reprezentować np. C₆H₃ · CH₃, a R'' np. C₆H₄ · NH₂) albo układy tiazynowe



Jako ogólną wskazówkę, lecz nie regułę, przyjmuje się, że barwniki żółte i brązowe zawierają grupy tiazolowe, barwniki niebieskie, zielone i czarne — najczęściej grupy tiazynowe. Barwniki te są w wodzie zwykle nierozpuszczalne, natomiast podobnie jak barwniki grupy kadziowej pod działaniem siarczku sodowego w roztworze alkalicznym ulegają redukcji do łatwo rozpuszczalnych leukozwiązków (zwykle zabarwionych). O ile jednak w podwyższonych temperaturach powinowactwo np. leukoindyga do włókna zmniejsza się tak silnie, iż gorącą wodą można nawet usunąć leukobarwnik z włókna, o tyle leukozwiązki barwników siarkowych zachowują to powinowactwo również w wyższych temperaturach. Wywołanie barwy na włóknie nasyconym kadzią następuje przez utlenienie tlenem powietrza. Czerń siarkowa wytwarzana przez siarkowanie dwunitrochlorobenzenu jest jednym z głównych i cenionych barwników tej grupy.

7. Czerń anilinowa i barwniki pokrewne stanowią nie-dużą grupę, która swego czasu miała szersze znaczenie w farbiarniach włókna roślinnego. Podobnie jak barwniki siarkowe są zbliżone do barwników kadziowych, gdy chodzi o technikę przenoszenia barwników na włókno, tak czerń anilinowa wiąże się z następną wielką grupą barwników wywoływanych, tj. syntezowanych wprost na włóknie. Barwniki grupy czerni anilinowej tworzą się — prawdopodobnie w reakcjach kondensacji — podczas energicznego utleniania chlorowodorków amin aromatycznych (aniliny, aminofenoli i in.). Przypuszcza się, iż pod względem chemicznym są one stosunkowo najbliższe grupie barwników pirazynowych²², charakteryzujących się obecnością pierścienia z dwoma atomami azotu



Pomimo że ta metoda barwienia włókna bawełnianego lub mieszanego (bawełna + wełna), a także futer i skór była znana od dawna i stosowana dość szeroko, to jednak konkretne wiadomości o chemicznej budowie czerni anilinowej i barwników pokrewnych pozostały dotychczas raczej bardzo skąpe. Jest to głównie spowodowane tym, że nie udało się zsynte-

zować barwników o identycznej strukturze chemicznej niezależnie od włókna. I w tym przypadku bowiem, jak to ma miejsce często w procesach kondensacji, środowisko i inne warunki — a więc i udział włókna — odgrywają w reakcji rolę zasadniczą.

Samo wybarwienie, tj. wywołanie barwnika, przeprowadza się w ten sposób, że po nasyceniu włókna chlorowodorkiem aminy aromatycznej przeprowadza się utlenianie np. za pomocą wody utlenionej, dwuchromianów, chloranów itp. w środowisku kwaśnym (HCl). Ostatnio zastosowano z powodzeniem utlenianie tlenem powietrza przy współdziałaniu takich katalizatorów, jak CuSO_4 , VOCl_2 , $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ itp.

Czerń anilinowa jest w wysokim stopniu odporna na odczynniki chemiczne; przez dłuższy okres czasu była uważana za najlepszy czarny barwnik do barwienia włókien roślinnych. Dopiero później czarne barwniki siarkowe z powodzeniem rywalizowały z czernią anilinową.

8. Barwniki wywoływane (syntezowane) wprost na włóknie. Jeszcze jedna wielka koncepcja technologiczna została zrealizowana w omawianej dziedzinie. Jest nią bezpośrednia synteza barwników na włóknie, dokonywana podczas procesu wybarwiania. Również i ta metoda była naturalną konsekwencją przytoczonej poprzednio krytyki barwienia włókien roślinnych barwnikami rozpuszczalnymi. Ponadto nawet tak doskonałe barwniki, jak barwniki kadziowe, mogą budzić pewne zastrzeżenia ze względu na to, że niekiedy powodują wyraźne osłabienie włókna bawełnianego. Kierunek poszukiwań i udoskonaleń wyznaczyła ogólna tendencja zbliżania do siebie dwóch, początkowo odległych i całkowicie różnych procesów technologicznych: wytwarzania barwników i barwienia włókna.

Już technika operowania barwnikami kadziowymi, produkowanymi jeszcze samoistnie, posunęła się w tym kierunku dość daleko: mianowicie ostatnią fazę przetwórczą, tj. sam proces reprodukcji barwy, związała ściśle z włókniem. Ale dopiero koncepcja barwników wywoływanych oparła się na radykalnie odmiennej zasadzie: samą syntezę barwnika przeniosła na powierzchnię włókna. Proces wytwarzania barwników i wybarwiania stał się wreszcie jednym, niepodzielnym procesem.

Założenia wykonawcze tak sformułowanej koncepcji nie były oczywiście całkiem proste. Należało przyjąć, że metoda taka miałaby praktyczne znaczenie tylko w tym przypadku, gdyby barwnik mógł być syntezowany nie tylko szybko, ale i bez niepożądanych zjawisk i reakcji ubocznych. Konkretnie chodziło tu o takie warunki ruchowe, które by nie narażały włókna na osłabienie, a samo wybarwienie było jednorodne oraz kolorystycznie i wytrzymałościowo bez zarzutu. Z tego punktu widzenia najszersze zastosowanie mogły mieć barwniki grupy azowej, gdyż ich synteza przebiega nadzwyczaj szybko i bez wtórnych komplikacji chemicznych.

W przypadku barwników wywoływanych na włóknie proces wytwórczy opiera się na następujących podstawach: zadaniem pierwszym jest wy-

tworzenie związku dwuazowego lub soli dwuazoniowej przez zdwuazowanie aromatycznych amin pierwszorzędowych, dwuamin, aminonaftoli itp. za pomocą kwasu azotawego w środowisku kwaśnym; w ten sposób uzyskuje się tzw. składnik czynny syntezy, tj. sól dwuazoniową (cz. IV, rozdz. II-5). Składnikiem biernym, zdolnym do reakcji sprzęgania, mogą być w zasadzie związki o charakterze fenoli, naftoli, amin, dwuamin, aminonaftoli itd. Możliwości kombinowania syntez barwników azowych były więc zasadniczo bardzo duże.

Gdy jednak chodziło o samą technikę wywoływania barwników azowych na włóknie, to stosowano w przemyśle stosunkowo niezmienny szablon: był to jakgdyby odwrócony proces jednostkowego dwuazowania i sprzęgania. Tak więc tkaninę bawełnianą nasycano alkalicznym roztworem β -naftolu, czyli składnikiem biernym, a po jej wysuszeniu (z zachowaniem pewnych środków ostrożności), przeciągano ją przez roztwór zdwuazowanej zasady. Ten proces sprzęgania i barwienia, w przeciwstawieniu do normalnych kąpeli farbiarskich pracujących w wyższych temperaturach, przeprowadza się z reguły w temperaturze topniejącego lodu, tj. ok. 0°C i stąd pochodzi nazwa tej grupy — „barwniki lodowe”. Że zaś nie chodzi tu o reakcje wiązania barwnika z włóknem, lecz o proces osadzania nierozpuszczalnego związku na włóknie, przeto wyklucza się z tych operacji składniki zawierające grupy karboksylowe, albo sulfonowe, jako grupy podnoszące stopień rozpuszczalności.

Niebawem i te metody pracy wywołały uzasadnioną krytykę. Wskazywano bowiem, że niektóre z tych wybarwień źle wytrzymują pranie i prasowanie, a przede wszystkim podkreślano, że składnik bierny, β -naftol, nie wykazuje najmniejszego nawet powinowactwa do włókna roślinnego, że w roztworze tym pod wpływem dwutlenku węgla obecnego w powietrzu zachodzą niekorzystne reakcje uboczne, że po „naftolowaniu” wymagane jest uciążliwe suszenie tkanin, a wszystko to może spowodować, że wybarwienie nie będzie jednolite. Te niedogodności zostały usunięte tuż przed wybuchem pierwszej wojny przez zastąpienie β -naftolu składnikami biernymi o wiele lepszymi i trwalszymi, zwanymi naftolami albo naftoelanami AS. Są to acylowane aminopochodne aromatyczne, charakteryzujące się następującymi właściwościami:

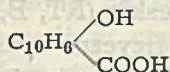
a) zawierając aktywną grupę CONH odznaczają się — w przeciwstawieniu do β -naftolu — wybitną substancywnością, czyli bezpośrednią zdolnością dyfundowania z alkalicznych roztworów wodnych do włókna roślinnego;

b) po sprzęgnięciu ze związkami dwuazowymi wykazują nadzwyczajną trwałość i odporność wobec czynników chemicznych i fizycznych, a równocześnie dużą różnorodność żywych barw i odcieni;

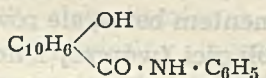
c) są proste w użyciu, a wg nowszych osiągnięć mogą być wytwarzane w formie gotowych do barwienia, stabilizowanych kompleksów biernoczynnych;

d) zmieniając reszty arylidowe w naftoelanach uzyskuje się wprost niewyczerpaną skalę odmian decydujących o barwie produktu końcowego.

Najbardziej rozpowszechnionym środkiem acylującym, służącym do wyrobu licznych naftoelanów jest kwas 2-hydroksy-3-naftoesowy



Acylowane mogą być przeróżne aminy aromatyczne. Pierwszym wytworzonym i zastosowanym naftolem AS (wg ówczesnej nomenklatury) był anilid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego



Niebawem jednak zaczęto stosować aminy coraz bardziej złożone, z coraz większą ilością podstawników w pierścieniu benzenowym. Samo acylowanie przeprowadza się ogrzewając mieszaniny np. kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego z aminą aromatyczną w toluenie lub chlorobenzenie z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego, jak np. ester dwuoktylowy kwasu sulfobursztynowego, w obecności środka kondensacyjnego (jak PCl_3 , POCl_3 , COCl_2 itp.).

W ten sposób wytworzono stopniowo różne naftoelany kondensując kwas β -hydroksynaftoesowy kolejno z aniliną, z *m*-nitroaniliną, z *o*-toluidyną, z β -naftyloaminą, z α -naftyloaminą, z 5-chloro-2-metyloaniliną, z 3-chloro-4,6-metoksyaniliną, z *p*-anizydyną, z *p*-nitro-*o*-anizydyną, z *m*-aminoazo-toluenem, z benzydyną, z tolidyną, z *m*-nitro-*p*-fenetydyną, z tlenkiem 2-amino-3-metoksydwufenylenu, z *p*-dwuaminodwufenyloaminą itp. aż do amin pochodnych antrachinonu i fenantrenu²³. Skonstatowano przy tym, że jakość i odcień syntezowanych na włóknie barwników naftoelanowych zależy w wysokim stopniu od struktury chemicznej aminy użytej do acylowania. Niebawem rozszerzono również zakres stosowania środków acylujących na takie związki, jak np. ketokwas tereftalilodwuoctowy: $-\text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$, oraz wciągnięto do dwuazowania dalsze zasady wytworzone ze związków wielopierścieniowych grupy pirenu i chryzenu.

Barwniki lodowe stosowano początkowo prawie wyłącznie do barwienia bawełny i jedwabiu sztucznego. Następnie jednak stworzono całą grupę barwników nadających się do barwienia wełny, jedwabiu naturalnego, nylonu, a czasem i jedwabiu octanowego. Z biegiem czasu, w miarę olbrzymiego postępu techniki wybarwiania oraz wielobarwnego drukowania tkanin, czołowym zagadnieniem stało się dostarczenie na rynek kombinacji trwałych dwuazozwiązków z naftolami AS. I to zadanie po 1930 r. zostało w szerokiej mierze pozytywnie rozwiązane przy twórczym współdziałaniu również nauki polskiej (opracowania i patenty prof. J. Turskiego). Obecnie wytwarza się i stosuje w dużych ilościach tzw. rapidogeny, tj. mieszaniny naftoelanów z utrwalonymi dwuazozwiązkami oraz wariaminy, pochodne

4-amino-dwufenyloaminy lub półproduktów pokrewnych, a służące do wywoływania kolorów niebieskich i fioletowych, szczególnie wysokiej wartości.

Tuż przed wybuchem drugiej wojny światowej wprowadzono do użytku tak doskonale naftoelany niebieskie (RT, B, FG), iż pod względem odporności na czynniki chemiczne i fizyczne oraz kolorystycznie przewyższyły indygo. Również w oparciu o nowy surowiec wyjściowy, pochodny antracenu ($C_{14}H_8OH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$) wytworzony został nowy zielony barwnik naftoelanowy. Barwniki wywoływane (syntezowane) na włóknie nie tylko wzbogaciły technikę farbiarską nowymi i sprawnymi metodami pracy i wspaniałym asortymentem barw, ale również stały się świadectwem niewyczerpanej jeszcze zdolności twórczej i nowatorskiej tego działu nowoczesnej chemii przemysłowej.

9. Barwniki zawieszinowe. Szybki rozwój włókien sztucznych i syntetycznych, kombinowanych często z włóknami naturalnymi, spowodował — jak o tym już wspomniano — nie mało trudności w zakresie techniki barwienia. Zrodziła się konieczność stosowania nowych metod technologicznych wiązania barwnika z włóknem, a nawet dysponowania specjalnymi barwnikami syntetycznymi. Szczególnie duże trudności wyłoniły się przy barwieniu jedwabiu octanowego oraz włókien syntetycznych grupy winylowej. Włókno octanowe, mające charakter estru, zachowuje się obojętnie wobec przeważającej ilości barwników. Próby hydrolizowania powierzchni włókna octanowego w celu zwiększenia jego powinowactwa do barwników, próby „animalizowania” włókien syntetycznych, np. kondensatami białkowymi, próby przenoszenia barwników kwasowych z kąpeli alkoholowej na włókno albo wysalanie z kąpeli niektórych barwników pokrewnych barwnikom substancywnym dało tylko ograniczone rezultaty. Włókna syntetyczne wykazują ponadto ogromne zróżnicowanie przy wybarwianiu. Niektóre, jak włókna nylonowe, zbliżone budową do włókna wełnianego barwią się bardzo dobrze, inne, jak winylowe, nie wytrzymują temperatury kąpeli barwiących ($60-80^{\circ}C$), inne jeszcze jak włókna poli-estrowe lub politenowe, zachowują się dość opornie wobec barwników.

Te różnice w zachowaniu się różnych włókien w procesach barwienia mogą nawet sporadycznie być wykorzystane do wywołania pewnych efektów kolorystycznych. Przykładowo można tu wspomnieć, że w mieszaninie włókien wiskozowych i lanitalowych można najpierw zabarwić barwnikami substancywnymi jedwab sztuczny, a następnie barwnikami kwasowymi lanital. Są to jednak wypadki wyjątkowe, toteż w przypadku konieczności barwienia włókien trudno przyjmujących barwniki wymienionych dotychczas klas i grup, trzeba odwołać się do pomocy specjalnych metod pracy i specjalnych barwników, np. tzw. barwników zawieszinowych.

Istota rzeczy polega na tym, że niektóre włókna syntetyczne oraz jedwab octanowy posiadają zdolność rozpuszczania w sobie takich barwników syntetycznych, które nie posiadają charakteru soli i są nierozpuszczalne w wo-

dzie, a więc nie zawierają grup kwasowych. Mogą to być barwniki aminoazowe, aminoantrachinonowe, albo też niektóre pochodne pirazonowe lub nitrozowe. Jako barwniki nierozpuszczalne mogą one być stosowane tylko w postaci zawiesiny koloidalnej lub semikoloidalnej w kąpeli np. mydlanej. Barwnik jest tu doprowadzony do stanu idealnego rozdrobnienia. Stwierdzono przy tym, że obecność w cząsteczce takich podstawników, jak NO_2 , OH lub NH_2 , w wysokim stopniu ułatwia rozpuszczalność barwnika we włóknie octanowym. Operując tymi barwnikami rozróżnia się następujące grupy i metody barwienia:

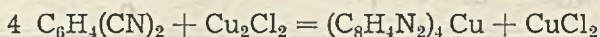
a. Pochodne estrów związków aminoazowych, ulegając hydrolizie w kąpielach słabo alkalicznych albo słabo kwaśnych, wydzielają zasadę danego barwnika w postaci koloidalnej zawiesiny ciągnącej bezpośrednio na włókno octanowe; barwnik rozpuszczając się w substancji włókna daje istotne zabarwienie. Jak było to już zaznaczone noszą one — w zależności od pochodzenia — nazwy barwników cellitonowych, cibacetowych, setacylowych itp. Nie stosuje się ich ani do wełny, ani do bawełny;

b. Związki zawierające wolne grupy aminowe, dające się dwuazować wprost na włóknie, nazwano związkami cellitowymi, cellitazolowymi, dispersolowymi albo cibatecowymi do dwuazowania itp. Strukturalnie są one zbliżone do barwników wywoływanych na włóknie i w zasadzie podlegają identycznemu procesowi, tylko z odwróconym porządkiem reakcji. Najpierw następuje zdwuazowanie aminy, a następnie przeprowadza się sprzężanie ze składnikiem biernym. Na przykład żółcień dwuazowa sprzężona z fenolem daje zabarwienie żłocistożółte, z rezorcyną zaś — brązowoczerwone, a z β -naftolem — fioletowoczerwone. Te barwniki, nie rozpuszczając się w substancji włókna, nie barwią jego masy, lecz nakładane są jako barwne pigmenty na jego powierzchnię.

Do włókien poliamidowych natomiast z dużym powodzeniem zastosowano rozpuszczalne w wodzie barwniki palatynowe, zawierające w cząsteczce atomy Co lub Cr.

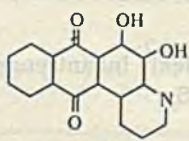
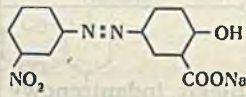
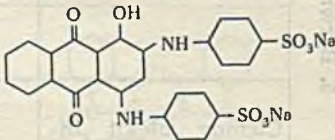
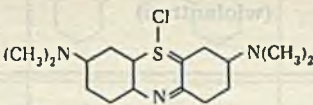
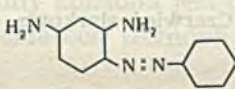
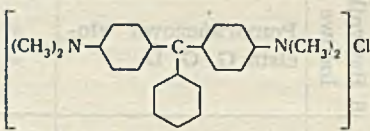
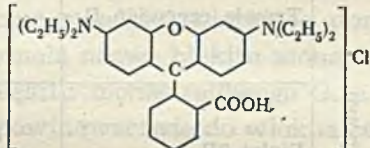
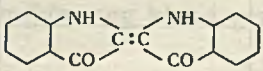
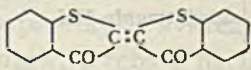
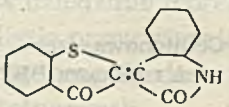
Przedstawicielami barwników zawiesinowych są: trwała czerwień B, fiolet 2R, żółcień cellitonowa 5G, cellitonowa czerwień trwała RN, cellitonowa czerwień rubinowa BBF, cellitonowy szkarłat trwały RN, czerwień setacylowa GBEM, błękit cellitonowy trwały FW i in.

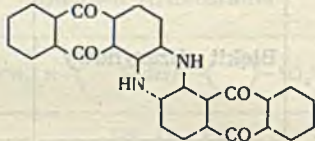
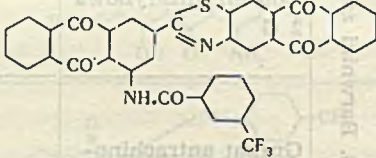

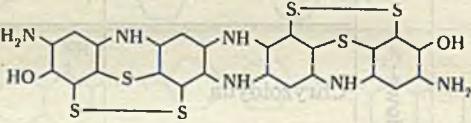
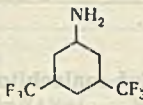
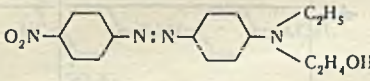
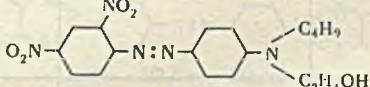
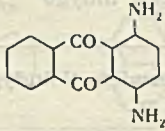
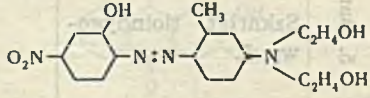
10. Ftalocyjany stanowią nową grupę związków metaloorganicznych, posiadających wybitne właściwości jako barwniki syntetyczne o odcieniach niebieskich i zielonych, a dysponujących nowymi chromoforami. Odkryte przypadkowo jako produkt uboczny przy fabrykacji imidu ftalowego są nie tylko nierozpuszczalne i osadzają się na włóknie w postaci pigmentów, ale ponadto są absolutnie odporne na działanie światła, niewrażliwe na działanie kwasów i alkaliów i wytrzymują bez rozkładu temperatury do 600°C . Ogrzewając nitryl kwasu ftalowego z chlorkiem miedziowym syntezuje się ftalocyjaninę miedzi wg schematu

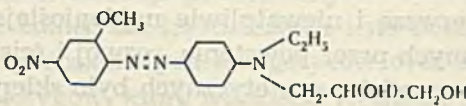
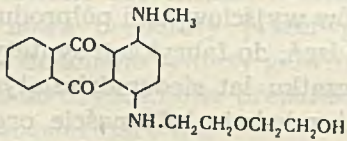
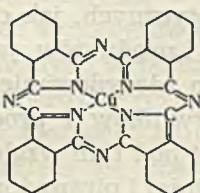


Barwniki syntetyczne
Przykład budowy strukturalnej

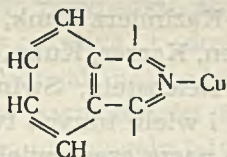
Klasa	Grupa	Nazwa barwnika	Budowa strukturalna
I. A	1. Barwniki kwasowe	Oranz metylowy	
		Kwaśny błękit alizarynowy	
		Zieleń alizaryno-cyjaninowa G	
		Kwaśny granat K	
	2. Barwniki bezpośrednie	Czerwień Kongo	
		Chryzofenina	
		Żółcień światło-trwała K	
		Błękit dwuaminowy 6 G	
	3. Barwniki zaprawowe	Kwaśna czerwień alizarynowa	

Klasa	Grupa	Nazwa barwnika	Budowa strukturalna
I. A	3. Barwniki zaprawowe	Błękit alizarynowy	
		Zółcień alizarynowa 2 G	
		Granat antrachino- nowy chromowy C	
I. B	4. Barwniki zasadowe	Błękit metylenowy	
		Chryzoidyna	
		Zieleń malachitowa	
		Rodamina B	
II. A	5. Barwniki kadziowe	Błękit indygo	
		Czerwień tioindygo- wa B	
		Szkarłat tioindygo- wy R	

Klasa	Grupa	Nazwa barwnika	Budowa strukturalna
II. A	5. Barwniki kadziowe	Błękit indantrenowy RS	
		Błękit indantrenowy CLB	
		Ciemny błękit indantrenowy BO (wiołantron)	
	6. Barwniki siarkowe	Czerwień siarkowa	
II. B	8. Barwniki iodowe	Pomarańczowa żłocista G. G. D.	
III.	9. Barwniki zawieszinowe	Trwała czerwień B	
		Fiolet 2R	
		Cellitonowa czerwień trwała RN	
		Cellitonowa czerwień rubinowa BBF	

Klasa	Grupa	Nazwa barwnika	Budowa strukturalna
III.	9. Barwniki zawieszinowe	Czerwień setacylowa GBEM	
		Błękit cellitonowy trwały FW	
IV.	10. Barwniki ftalocyjaninowe	Błękit monastralowy BS	

Pod względem budowy cząsteczka ftalocyjaniny zbliżona jest do chlorofilu lub heminy i zbudowana jest zasadniczo z czterech izoindoli związanych przez atom miedzi:



Następnie wytworzono inne, analogiczne związki zawierające atomy różnych metali. Pochodna miedziowa otrzymała nazwę błękitu monastralowego BS, wolna cyjanina $C_{32}H_{18}N_8$ — błękitu monastralowego G, a rozpuszczalna pochodna sulfonowa o dużym powinowactwie do włókna celulozowego — nazwę błękitu alcjanowego 8G itp.

W tabl. V-4 podano krótki przegląd barwników wg klas i grup z podaniem ich wzorów strukturalnych.

Zamykając ten rozdział olbrzymich osiągnięć chemii organicznej, rozdział mogący zarejestrować tysiące stosowanych w przemyśle syntez i dziesiątki tysięcy uzyskanych w różnych krajach patentów, trzeba z naciskiem podkreślić, że konsekwencje wtórne i to zarówno w dziedzinie teoretyczno-naukowej, jak i w zakresie praktycznym niewątpliwie przewyższają to wszystko, co na przestrzeni całego stulecia stało się bezpośrednim dorobkiem twórczym samego przemysłu barwników syntetycznych.

CHEMIA PRZEMYSŁOWA W SŁUŻBIE ZDROWIA

Pierwszą i niewątpliwie najdonioślejszą z konsekwencji wtórnych wywołanych przez powstanie, rozwój i ścisłe powiązanie z nauką wytwórczości barwników syntetycznych było skierowanie zainteresowań badawczych i twórczych w stronę wykorzystania tych samych surowców, podobnych materiałów wyjściowych i półproduktów, a bardzo pokrewnych metod pracy i urządzeń, do fabrykacji syntetycznych środków leczniczych.

Na początku lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku znano i stosowano w terapii zaledwie kilkanaście organicznych produktów lub preparatów farmaceutycznych, przeważnie ekstraktów roślinnych z grupy alkaloidów, środków narkotycznych, jak chloroform i eter, najprostszych środków dezynfekcyjnych i produktów, jak np. kwas salicylowy itp. Tę całą problematykę popchnęło zdecydowanie naprzód tworzące się powiązanie pomiędzy fabrykacją barwników i produkcją syntetycznych leków. Piętnastolecie 1884—1899 jest pod tym względem okresem przełomowym: fabrykację antypiryny, a później i piramidonu podjęły wytwórnice barwników w Hoechst, antyfebrynę poczęły wytwarzać zakłady Kalle, fenacetynę i aspirynę rzuciła na rynek fabryka barwników Bayera. Nadszpodziewane powodzenie tych leków zaktualizowało całą sprawę od strony badawczo-naukowej. Setki i tysiące ludzi tej miary, co E. Behring, L. Benda, Besta, Bovet, Burckholder, Biełozierski, Braśnikowa, Domagk, Donath, Duggar, Ehrlich, E. Fischer, A. Fleming, Fox, Kazimierz Funk, Gauze, Gurwicz, Hagedorn, Harrington, Henderson, Jensen, Karrer, Kuhn, Laquer, Lehmann, Mehring, Minkowski, Nitti, Northey, Reichstein, Swingle, Takamine, Tiszchenko, Traube, Tréfouel, Woodward i wielu innych tworzy, umacnia i rozwija od końca ubiegłego wieku aż po nasze czasy wielki łańcuch odkryć i przebojowych koncepcji, na których wspiera się dziś tak potężny gmach syntetycznych środków leczniczych. Realizowana na skalę fabryczną synteza wypełnia odtąd istniejące działy i tworzy całkiem nowe leki, o nieoczekiwanych wartościach farmakodynamicznych, osiągając w każdym następnym dziesięcioleciu coraz bardziej zdumiewające, coraz bardziej dalekosiężne, coraz wartościowsze społecznie rezultaty. W 1910 r. wytwarzano już fabrycznie ok. 300 syntetycznych preparatów leczniczych; współczesna medycyna dysponuje dużymi tysiącami chemicznie indywidualnych leków z zakresu antyseptyków, alkaloidów, analgetyków, hipnotyków, antypiretyków, barbituranów, szczepionek i hormonów, preparatów anestezujących, antymalarycznych, metaloorganicznych, a wreszcie sulfonoamidów, leków antyhistaminowych, przeciwgruźliczych, witamin, antybiotyków itp. W 1930 r. produkcja preparatów farmaceutycznych i leków syntetycznych przewyższyła już wartościowo potężną wytwórczość nawozów sztucznych, a pozostawiła daleko w tyle fabrykację syntetycznych barwników. Od tej zaś daty synteza środków leczniczych rejestruje bez przerwy wprost re-

kordowe osiągnięcia odkrywcze i produkcyjne. Na początek lat trzydziestych przypada wyodrębnienie i wyjaśnienie budowy witamin; w 1935 r. pojawiają się różne sulfonoamidy; w 1938 r. podjęto produkcję DDT, najaktywniejszego środka do zwalczania infekcji przenoszonych w krajach ciepłych przez robactwo; pod sam koniec lat trzydziestych i na początku lat czterdziestych dokonano syntezy doskonałych analgetyków oraz zapoczątkowano nowy dział tzw. antybiotyków, które wartością leczniczą przewyższyły wszystko co było znane i stosowane dotychczas; w latach czterdziestych i pięćdziesiątych przybyły nowe preparaty przeciwgruźlicze, bardzo skuteczne w działaniu, a ponadto dokonano syntezy głównych środków antychistaminowych, wprowadzono do użytku nowe preparaty hormonalne, nowe antybiotyki, nowe środki anestetyczne itd.

Cały ten wielki nurt dynamicznego postępu toczył się w atmosferze ciągłego podwyższania wymagań w stosunku do syntetyzowanych leków. Jakość i konfekcjonowanie preparatów oddawanych współcześnie do szerokiego użycia w handlu światowym są jak najbardziej różne od tego, czym dysponowano i czego wymagano na początku bieżącego stulecia. Tak więc, często pod rygiorem przepisów prawnych, zaleca się obecnie stosowanie możliwie najczystszych surowców i półproduktów do wyrobu leków; od gotowych produktów wymaga się z reguły:

a) by preparaty te, posiadające określone działanie lecznicze, nie wykazywały ubocznych, szkodliwych następstw w organizmie;

b) by — w granicach nieuniknionej konieczności — miały jak najniższe własności toksyczne, a w tym przypadku, aby istniała duża rozpiętość ilościowa pomiędzy tzw. „dosis curativa” i „dosis toxica”;

c) by wytworzone leki były jak najbardziej odporne na działanie warunków atmosferycznych, w szczególności światła, wilgoci, temperatury i tlenu powietrza, a przy tym nie ulegały łatwo fermentacji.

Wymagania te, jeżeli mają być ściśle przestrzegane, nie są zbyt łatwe do spełnienia. Dojście do produktu końcowego w procesach syntez organicznych połączone jest z reguły z koniecznością przeprowadzenia wielu operacji chemicznych. W każdej fazie przetwórczej zaś mogą zachodzić obok reakcji zasadniczej i planowej reakcje niepożądane i wtórne. W licznych procesach technologicznych takie produkty uboczne mogą bez szkody pozostać w produkcie końcowym (np. w benzolu, w karbidzie, w azotniaku itd.); przy syntetyzowaniu leków selektywne wyodrębnienie produktu głównego jest najczęściej nieodzowne. Przykładowo można wskazać, że np. dwuaminodwufenylosulfon $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, ważny lek przeciwgruźliczy, wytwarza się z *p*-chloronitrobenzenu poprzez takie kolejne procesy, jak redukcja, wymiana, kondensacja, acetylowanie, utlenianie, ponowna redukcja i hydroliza. Papaweryna, ważny lek przeciwskurczowy, jeden ze składników alkaloidowych makułki, może być wytworzona syntetycznie; w procesie tym wanilina jest półproduktem wyjściowym. Ale aby dojść do papaweryny, trzeba wykonać kolejno następujące operacje: mety-

lowanie, katalityczno-ciśnieniowe (40 at) uwodornienie, wymiana grupy OH w cząsteczce na Cl, wymiana Cl na CN, amidowanie, kondensacja i odwodornienie. Podobnie pełna synteza kofeiny metodą Traubego, prowadzona przy użyciu kwasu moczowego jako materiału wyjściowego, wymaga sześciu oddzielnych operacji technologicznych. Takich przykładów można zestawić bardzo wiele. Przyjmując jednak to główne zastrzeżenie co do możliwie najwyższego stopnia czystości materiałów można stwierdzić, że zarówno jakość stosowanych surowców wyjściowych i półproduktów, jak też i charakter procesów jednostkowych niezbędnych do ich wytworzenia nie odbiegają zasadniczo od tego, co jest stosowane w innych działach syntezy organicznej.

Potwierdzenie tego faktu co do strony materiałowej znajduje się w tabl. V-5.

W tabl. V-5 figuruje więc wiele półproduktów aromatycznych, tych samych, które stanowią podstawę wyjściową do innych syntez organicznych (por. cz. IV, rozdz. III); nie można jednak przeoczyć faktu, że w zakresie produkcji leków znacznie poważniejszą rolę niż w omawianych poprzednio syntezach (np. barwników) odgrywają z jednej strony związki alifatyczne, z drugiej zaś substancje nieorganiczne. Szczególnie w niektórych grupach leków, jak środki znieczulające, analeptyki, hipnotyki oraz preparaty antyhistaminowe, związki alifatyczne jako surowce wyjściowe mają niemałe znaczenie, podobnie jak w innych grupach leków poważną pozycję zdobyły preparaty nieorganiczne, pochodne arsenu, antymonu, bizmutu, rtęci, srebra, glinu, sodu, żelaza, bromu, jodu oraz izotopów promieniotwórczych. Wreszcie omawiając pochodzenie i charakter chemiczny surowców i półproduktów stosowanych w chemii leków należy podkreślić i to, że ten dział przetwórczy korzysta dodatkowo w najszerszej mierze z materiałów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, uzyskiwanych głównie za pomocą ekstrakcji. Odnosi się to do tak ważnych grup lekarstw, jak alkaloidy (chinina, morfina, kodeina, kokaina, papaweryna, kofeina, teobromina, strychnina, atropina), albo jak glikozydy z grupy naparstnicy (digitalis, strofantyna), albo też jak preparaty hormonowe (insulina, adrenalina) itp.

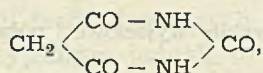
Natomiast z punktu widzenia przerobu półproduktów na wyroby gotowe jeszcze dwa zagadnienia specjalne posiadają szczególne znaczenie: jedno z punktu widzenia wytwórczego, drugie zaś z punktu widzenia farmakodynamicznego. Tak więc — jak na to zwracano już wielokrotnie uwagę — przy przerobie danego surowca organicznego określoną metodą mogą powstawać równocześnie różne półprodukty. Nitrując np. fenol czy chlorobenzen uzyskuje się obok przeważającej ilości związków para, również i związki orto i to w dość znacznych ilościach. W takich przypadkach racjonalne jest rozwinięcie produkcji kompleksowej: *p*-nitrofenol i *p*-nitrochlorobenzen stosuje się jako materiały wyjściowe do produkcji fenacytyny, a związki orto do produkcji np. gwajakolu.

Inne zagadnienia wynikają z faktu, że pomiędzy strukturą chemiczną

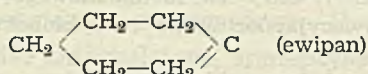
Wykaz najważniejszych materiałów wyjściowych i półproduktów używanych do syntezy środków leczniczych

Grupa preparatów leczniczych	Materiały wyjściowe i półprodukty do syntezy leków
Antyseptyki	fenol i homologi, chlorofenol, <i>o</i> -nitrofenol rezorcyna; chinolina, 8-hydroksychinolina; dwuaminoakrydyna, <i>o</i> -anizydyna; chlorek kwasu <i>p</i> -toluenosulfonowego; mentol
Środki anestetyczne	eter, chloroform, cyklopropan, eter winylowy; <i>p</i> -aminofenol, <i>p</i> -nitrotoluen, kwas <i>p</i> -aminobenzoesowy; dwuetyloanilina, chinolina
Analgetyki i antypiretyki	anilina, <i>p</i> -nitrofenol, chlorek benzylu, kwas salicylowy, fenylohydrazyna, <i>p</i> -fenetydyna, benzaldehyd, dwuketen; acetofenon, octoetan etylu, dwufenyloacetonytryl
Środki przeciwmalaryczne	<i>p</i> -anizydyna, <i>p</i> -chloroanilina, kwas 2,4-dwuchlorobenzoesowy
Barbiturany	mocznik, chlorek benzylu; kwas chlorooctowy, kwas malonowy, estry kwasu malonowego; estry kwasu cykloheksenylocyjanoctowego i cykloheksenyloctowego
Inne hipnotyki i sedatywy	chloral, kwas chlorooctowy, kwas malonowy, kwas i ester dwuetylomalonowy, fenyloetyloketon, ester etylowy kwasu fenyloctowego
Preparaty metaloorganiczne	kwas arsanilowy, kwas hydroksyfenyloarsenowy, kwas metyloarsonowy, kwas 3-amino-4-hydroksyfenyloarsonowy
Środki przeczyszczające	fenolofaleina, izatyna i pochodne, hydroksymetyloantrachinon
Preparaty hormonalne	rezorcyna, pirokatechina, cholesteryna, anizol (aldehyd anyżowy)
Alkaloidy	propiofenon, metyloaminopropiofenon, kwas moczowy, kwas cyjanoctowy, kwas chlorooctowy; dwumetyloanilina, wanilina
Środki analeptyczne	cykloheksanon, aldehyd izomasłowy, acetylo octan etylu, kwas nikotynowy, β -pinen
Środki antyhistaminowe	alkiloaminopropan, etylenodwuamina
Antybiotyki	<i>p</i> -nitroacetofenon
Witaminy	D-glikoza, acetyloctan etylu, 2-metylnaftalen, trójmetylohydrochinon, 8-hydroksychinolina, kwas nikotynowy
Sulfonoamidy	tiomocznik, guanidyna (azotniak) kwas sulfanilowy, benzyloamina, aldehyd propargilowy, octan winylu, octan 1,2-dwuchloroetylu, acetanilid, kwas (chlorek) acetyloaminobenzenosulfonowy (ASC)
Środki przeciwgruźlicze	<i>p</i> -chloronitrobenzen, <i>m</i> -aminofenol, 4-pikolina, 4-etylopirydyna, kwas cytrynowy; aldehyd <i>p</i> -aminobenzoesowy, kwas dwuhydroksyizonikotynowy

związku a jego działaniem w żywym organizmie istnieje bardzo ściśle, a często i dość subtelne powiązanie. Przykładem — jednym z bardzo wielu — ilustrującym wagę zjawiska mogą być liczne pochodne kwasu barbiturowego



tzw. barbiturany, powstające przy podstawieniu atomów wodoru w grupach CH_2 i NH w tym kwasie różnymi resztami. Właśnie w zależności od zmiany tych podstawników barbiturany modyfikują znacznie swoje właściwości terapeutyczne. Tak np. wprowadzając na miejsce atomów wodoru w grupie CH_2 dwa identyczne, nasycone alkile C_2H_5 uzyskuje się produkt o łagodnym działaniu nasennym (weronal); wprowadzając jako podstawniki w te same miejsca grupy nienasycone $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ wzmacnia się działanie hypnotyczne bardzo wyraźnie (dial). Jeżeli jednak jedną grupę C_2H_5 zastąpi się grupą fenyłową C_6H_5 (luminal), to nie tylko spotęguje się działanie nasenne, ale wywoła się przytępienie ośrodków ruchowych. Wprowadzając wreszcie grupę CH_3 na miejsce atomu wodoru związanego z azotem, a na miejsce dwu atomów wodoru w grupie CH_2 grupę CH_3 i grupę



lub też inne grupy nienasycone (eunarkon) spowoduje się, iż produkt wprowadzony do organizmu wywoła w nim chwilowe porażenie całego układu nerwowego. Jednakże nie tylko podstawianie atomów wodoru w różnych miejscach cząsteczki innymi grupami nasyconymi lub nienasyconymi, alkiłowymi lub aryłowymi powodować może duże różnice w działaniu leku; te same zjawiska mogą być wywoływane przez zwykłe odmiany izomeryczne, a nawet przez różną aktywność optyczną związków tego samego szeregu i tej samej grupy.

Jakkolwiek przełomowe osiągnięcia nowoczesnej chemii środków leczniczych skoncentrowały się na kilku wielkich i zupełnie nowych zagadnieniach farmakoterapeutycznych, to jednak przejawy postępu, racjonalizatorstwa i nowatorstwa widoczne są we wszystkich działach tej gałęzi wytwórczości. Nowe tendencje wyrażały się ostatnio w dążeniu do zastępowania materiałów wyjściowych i samych leków pochodzenia naturalnego produktami syntezowanymi fabrycznie, do zastępowania leków słabiej i wolniej działających środkami o niezawodnej i uwielokrotnionej skuteczności, do wypierania preparatów wykazujących wtórne ujemne następstwa, a wreszcie do zastępowania — oczywiście w granicach możliwości leczniczych — wyrobów recepturowych, indywidualnie przyrządzanych, znormalizowanymi produktami fabrycznymi. Najważniejsze zdobycze w tej dziedzinie leków, które od wielu lat służyły określonym celom leczniczym, można zrekapitulować następująco:

1. **Antyseptyki.** Do szeroko stosowanych w leczeniu antyseptyków, tj. substancji posiadających nawet w dużym rozcieńczeniu zdolność

zahamowania wzrostu, a nawet niszczenia drobnoustrojów, zaliczano od dawna takie produkty, jak fenol (kwas karbolowy), lizol, rezorcynę, jodoform, jodynę, benzynę, mentol itp. W nowszych czasach zastosowano w tym celu również podstawione chloraminy, niektóre pochodne chinoliny, jak siarczan 8-hydroksychinolino-potasowy (chinoxol), albo jak sól sodową kwasu 7-jodo-8-hydroksychinolino-sulfonowego-5 (jatren), następnie liczne związki z grupy syntetycznych barwników o dużej sile bakteriobójczej (np. błękit metylenowy, rozanilina, zieleń brylantowa itp.), wreszcie pochodne akrydyny (np. mleczan-2-etoksy-6,9-dwuaminoakrydyny, tj. rywanol), 4-he-

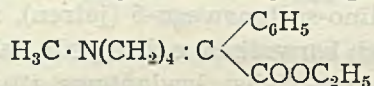
ksylorezorcynę do dezynfekcji dróg moczowych oraz gwajakol $C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$

i jego pochodne. Przez sulfonowanie gwajakolu otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie tiokol, preparat antyseptyczny i zarazem wykrztuśny.

2. Substancje anestetyzujące. Substancjami anestetyzującymi nazywa się ogólnie środki powodujące czasową niewrażliwość albo określonych organów, albo całych obszarów żywej tkanki, a więc stan np. niezbędny do przeprowadzenia zabiegu chirurgicznego. W zasadzie rozróżnia się dwa przypadki: jedne preparaty typu inhalacyjnego, jak chloroform lub eter, redukują albo eliminują pobudliwość samego ośrodka układu nerwowego, inne, jak kokaina czy prokaina, blokują tylko oznaczone zespoły nerwów czuciowych. W grupie pierwszej — obok dawniejszych środków — znalazły zastosowanie z dużym powodzeniem eter winylowy oraz cyklopropan (od 1930 r.), który w mieszaninie z tlenem powoduje głęboką narkozę bez ujemnych i wtórnych następstw. Liczba preparatów anestetyzujących lokalnie rozrosła się wprawdzie bardzo znacznie, ale tylko bardzo nieliczne z nich odpowiadają w pełni wymogom terapeutycznym. Pewne znaczenie zyskały np. estry etylowy, butylowy i inne kwasu aminobenzoesowego. Ale najważniejszym osiągnięciem jest synteza nowokainy (prokainy), tj. chlorowodoru *p*-aminobenzoilodwuetyloaminoetanolu, otrzymywanej różnymi metodami z kwasu *p*-nitrobenzoesowego²⁴, np. poprzez chlorowanie pięciochlorkiem fosforu, estryfikację z etylenochlorohydryną, przemianę estru przy współdziałaniu dwuetyloaminy w temp. ok. 120°C i pod zwiększonym ciśnieniem, a wreszcie przez redukcję estru kwasu *p*-nitrobenzoesowego. Ostatnio duże ilości prokainy zużywa się do wyrobu soli tzw. penicyliny prokainowej. Z pomiędzy dużej liczby produktów prokainowych o odmiennych podstawnikach większe znaczenie zdobyła wprowadzona w 1943 r. do praktyki leczniczej ksylokaina o bardzo szybkim i głębokim działaniu anestetyzującym.

3. Analgetyki, antypiretyki i alkaloidy. Antypiretyki są preparatami stosowanymi w celu obniżenia zbyt wysokiej ciepłoty chorego organizmu; analgetyki służą do łagodzenia bólów głównie pochodzenia neuralgicznego i reumatycznego. Ale najważniejsze antypiretyki, pochodne kwasu salicylowego, aniliny, pirazolonu itd. działają równocześnie jako

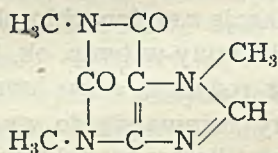
analgetyki, podobnie jak alkaloidy, z których jedne są wybitnymi antypiretykami (np. chinina), inne zaś jeszcze ważniejszymi analgetykami (morfina, kodeina, kofeina i ich pochodne). Po wielu próbach w latach 1938—1940 udało się zsyntetyzować nowy analgetyk, dolantynę, ester etylowy kwasu metylopiperydyno-4-fenylkarboksylowego-4:



który w działaniu przewyższa morfinę. W latach następnych zsyntetyzowano cały szereg pochodnych dolantyny.

Inną grupę środków o charakterze doskonałych analgetyków odkryto w pochodnych dwufenylometanu. Tak np. amidon (polamidon, polamidon C) wytwarzany przez kondensację dwufenyloacetonitrylu z 2-dwumetyloamino-1-chloropropanem ma być środkiem przeciwbólowym dwukrotnie silniej działającym od morfiny. Wreszcie na podstawie benzylohydroizochinoliny wytworzono jeszcze jeden preparat przeciwbólowy, morfan, o strukturze chemicznej zbliżonej do morfiny, z którego uzyskano szereg ważnych leczniczo pochodnych. Natomiast spośród przeszło 300 znanych alkaloidów pochodzenia roślinnego tylko bardzo ograniczona liczba zdobyła trwałe i poważne znaczenie w lecznictwie. Z tych zaś tylko kilka udało się uzyskać również syntetycznie. Pełną syntezę chininy wykonano ostatecznie, po długotrwałych wysiłkach, dopiero w 1944 r. (R. B. Woodward i W. E. Doering), z tym jednak, że z powodu znikomych wydajności nie została ona zrealizowana w praktyce²⁵.

Alkaloidem wytwarzanym syntetycznie na skalę przemysłową jest kofeina. Podstawą metody Traubego jest kondensacja estru etylowego kwasu cyjanooctowego z mocznikiem za pomocą etylanu sodowego w roztworze etanolu. W procesie nitrozowania 4-amino-2,6-dwuoksopirymidynę przetwarza się na związek izonitrozowy, który przez redukcję i metylowanie pod zwiększonym ciśnieniem, po zamknięciu pierścienia prowadzi do kofeiny o wzorze



Również i atropinę uzyskuje się obecnie syntetycznie.

4. Środki nasenne (hipnotyki) i uspokajające. Reprezentowane są one przez liczne preparaty wytwarzane syntetycznie; częściowo są stosowane również jako narkotyki. Do takich należy np. awertyna, tj. alkohol trójbromoetylowy. Największą rolę w tej grupie odgrywają jednak pochodne mocznika, a więc ureidy i to albo o łańcuchach otwartych, albo o pierścieniach typu kwasu barbiturowego. O budowie strukturalnej barbituranów, dla których materiałami wyjściowymi są różne estry kwasu

malonowego, ester dwualkilocyjanooctowy oraz mocznik lub guanidyna $(H_2N)_2C : NH$, była już mowa. Do najważniejszych pochodnych zalicza się:

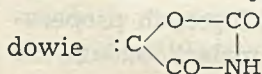
weronal	(kwas dwuetylobarbiturowy)
dial	(kwas dwuallilobarbiturowy)
luminal	(kwas feniloetylobarbiturowy)
fanodorm	(kwas cykloheksenyloetylobarbiturowy)
prominal	(kwas metylofeniloetylobarbiturowy)
ewipan	(kwas metylocykloheksenylometylobarbiturowy)
eunarkon	(kwas metylobromoalliloizopropylbarbiturowy)

Wszystkie barbiturany mają duże wartości terapeutyczne, a pochodne zawierające w sobie resztę cykloheksenyłową są silnymi hipnotykami, wolnymi od ubocznych następstw ujemnych. Oprócz barbituranów do tej samej grupy związków o pierścieniach zamkniętych należą hydantoiny

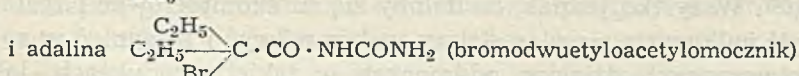
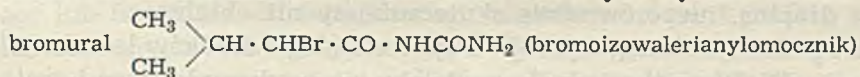
o podstawowym układzie strukturalnym $\begin{matrix} :C-NH \\ | \\ CO-NH \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} :C-NH \\ | \\ CO-NH \end{matrix}} \right\} CO$, z których nirwanol

(feniloetylohydantoina) jest silnym środkiem nasennym, a np. epanutina (dwufeniloetylohydantoina) jest raczej środkiem antyepileptycznym.

W czasach ostatnich wytworzono jeszcze inne preparaty o właściwościach hipnotycznych, mianowicie pochodne estrów kwasu glikolowego i mocznika. I w tych reakcjach tworzy się układ heterocykliczny o bu-



Przedstawicielami ureidów o łańcuchu otwartym są dwa ważne związki



5. Sole nieorganiczne i związki metaloorganiczne. Mają one w terapii dawne tradycje i są stosowane w najróżnorodniejszych przypadkach chorobowych. Ilość tych leków, pochodnych arsenu, antymonu, bizmutu, sodu, rtęci i in. jest bardzo duża, a niektóre z nich miały w swoim czasie przełomowe znaczenie. Przede wszystkim odnosi się to do grupy preparatów arsenoorganicznych, alifatycznych i aromatycznych, a wśród nich głównie do otrzymanego przez P. Ehrlicha na drodze syntezy 4,4-dwuhydroksy-3,3-dwuaminoarsenobenzenu, nazwanego salwarsanem. Produkcję tego związku oparto na następujących procesach technologicznych: przez dwuazowanie kwasu arsanilowego i zhydrolizowanie produktu reakcji otrzymuje się kwas *p*-hydroksyfeniloarsonowy; ten poprzez nitrowanie w temperaturze bliskiej 0°C i redukcję daje kwas 3-amino-4-hydroksyfeniloarsonowy; redukując dalej w środowisku kwaśnym lub zasadowym otrzymuje się salwarsan. Produkt ten jest trudnorozpuszczalny, tworzy w obecności tlenu powietrza silnie toksyczny tlenek, toteż magazynowanie salwarsanu wymaga zachowania specjalnej ostrożności.

W dążeniu do ograniczenia ubocznych cech ujemnych leku w latach dwudziestych i trzydziestych zsyntetyzowano neosalwarsan, myosalwarsan, solusalwarsan i in.

W dziale nieorganicznym zarysowuje się ponownie tendencja szerszego wykorzystania w leczeniu pochodnych bizmutu, antymonu, wapnia oraz jodu, ponadto rozwoju i udoskonalenia leczenia za pomocą substancji promieniotwórczych, a wreszcie posługiwania się w mikrodawkach najdoskonalszymi katalizatorami nieorganicznymi i organicznymi, np. związkami kobaltowymi. O katalizatorach organicznych będzie jeszcze mowa oddzielnie.

6. Inne leki. Również w wielu innych znanych i stosowanych od dawna grupach leków można stwierdzić nieustanny postęp, zmierzający do zastępowania produktów mniej dobrych i mniej skutecznych preparatami nowymi, lepszymi i skuteczniejszymi. Przykładowo można wskazać, że w grupie środków przywracających normalne funkcjonowanie życiowo ważnych organów obok kamfory wprowadzono tak dobre analeptyki, jak kardiazol syntetyzowany na podstawie cykloheksanonu jako materiału wyjściowego, jak kardiamid, czyli dwuetyloamid kwasu nikotynowego, albo tzw. hekseton, tj. 3-metylo-5-izopropylocykloheksenon, działający w organizmie kilkakrotnie silniej niż kamfora. Stwierdzone zaś zmniejszenie się zużycia morfiny stoi w związku z produkcją lepszych preparatów syntetycznych, głównie petidyny²⁶. Dla leczenia malarii oddano do dyspozycji, 2,4-dwuamino-5-p-chlorofenylo-6-etylopirymidynę, preparat nazwany drapiną, nieporównalnie skuteczniejszy niż chinina.

Takich i podobnych osiągnięć rejestruje technologia środków leczniczych długie szeregi²⁷. Wszystko jednak, co dałoby się tu skompletować i zestawić, musi zejść całkowicie na plan dalszy wobec odkryć i osiągnięć w zakresie nowostworzonych działów, oddających w takich produktach, jak sulfanoamidy, witaminy, hormony, antybiotyki, środki przeciwruguźlicze, przeciwhistaminowe do rąk służby zdrowia społecznego tak potężne i tak skuteczne środki działania, o jakich na początku życia współczesnego pokolenia nie można było nawet marzyć.

7. Sulfonoamidy. Na tle innych badań prowadzonych w fabrykach barwników syntetycznych stwierdzono, że niektóre barwniki azowe zawierające grupę sulfonoamidową SO_2NH_2 działają bakteriostatycznie wobec takich drobnoustrojów, jak streptokoki, stafilocoki i in. Te zdolności odnoszono początkowo do istnienia w tych związkach grup dwuazowych, ale badania przeprowadzone w Instytucie Pasteura w Paryżu (Tréfouel i współpr.) wykazały błędność tej hipotezy. Nie zawierający grupy dwuazowej p-aminobenzenosulfamid $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2$ posiada pełną skuteczność w zwalczaniu infekcji bakteryjnych. Wreszcie rozstrzygnięto ponad wszelką wątpliwość, że istotną rolę odgrywa w tych przypadkach grupa SO_2NH_2 , szczególnie gdy atomy wodoru zastąpione będą aminozwiązkami (R) bądź to szeregu aromatycznego, bądź też alifatycz-

nego. Istotnie, wszystkie czynne związki tej grupy leków odpowiadają ogólnemu wzorowi $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2NHR$. W tym też kierunku od 1934 r. rozwinęła się synteza sulfonoamidów, wśród których najszersze zastosowanie terapeutyczne zyskały: *p*-aminobenzenosulfonoamid (antystreptin), *p*-aminobenzenosulfonoamido-2-tiazol (sulfatiazol), oraz sulfopirymidyna, sulfoguanidyna, sulfoacetylotiodiazol i in.²⁸ Materiałem wyjściowym do produkcji tych związków jest z reguły chlorek kwasu *p*-acetyloaminobenzenosulfonowego: $CH_3CONH \cdot C_6H_4SO_2Cl$, tzw. preparat ASC, który tworzy produkty kondensacji z różnymi aminami; utworzony zaś amid poddaje się następnie hydrolizie w celu odszczepienia grupy acetylowej. Tak więc kondensując ASC z 2-aminotiazolem, po zmydleniu grupy acetylowej otrzymuje się sulfatiazol; ten sam produkt uzyskuje się (patent Monsanto z 1943 r.) kondensując ASC z eterem metoksymetylo-izotiomocznikowym, przez zamknięcie pierścienia tiazolowego.

8. Fermenty i hormony. W grupie leków o działaniu ściśle fizjologicznym coraz poważniejszą pozycję stanowią w czasach ostatnich fermenty i różne preparaty hormonowe. Fermenty (enzymy) są to substancje grupy białkowej, wytwarzane przez żyjące komórki i pełniące w organizmie funkcje biokatalizatorów. Do najważniejszych należą enzymy przewodu trawienego; z błon śluzowych zwierząt przez ekstrakcję uzyskuje się preparaty pepsynowe i pokrewne, współdziałające w prawidłowym rozkładzie spożytych substancji białkowych.

Hormony²⁹, wytwarzane w organizmie i stanowiące czynniki wspierające lub hamujące działalność wielu organów, należą z punktu widzenia chemicznego do różnych typów i klas. Terapeutycznie i przemysłowo najważniejszą grupę stanowią ciała białkowe i peptydy, a wśród nich odkryta przez Mehringa i Minkowskiego insulina. Jest to proteina o ciężarze cząsteczkowym ok. 12 000, uzyskiwana z gruczołów zwierzęcych, a regulująca ilość cukru w krwi. Zwykła, nie modyfikowana insulina traci swoją aktywność w organizmie w ciągu 4—6 godz.; ale przez dodatek pewnych substancji, jak ustalono w czasach ostatnich, można przedłużyć aktywność insuliny nawet powyżej 36 godz. Dodatkami takimi są zwykle protaminy albo globiny i sól cynkowa.

Drugą grupą hormonów są ciała o charakterze amin i aminokwasów. Głównym przedstawicielem tej grupy jest adrenalina, tj. metyloaminoetanolopirokatechina, pierwszy z wyodrębnionych w czystej postaci hormonów o ustalonej chemicznie budowie (1901—1904 r.) i następnie zsyntetyzowany. Preparat ten stosowany jest jako środek powodujący zwężenie naczyń krwionośnych oraz przy schorzeniach alergicznych. Pokrewną substancją jest: wytwarzana również syntetyczne tyroksyna. Trzecią wreszcie grupę stanowią tzw. steroidy, do zbadania których przystąpiono stosunkowo dość późno, bo dopiero w 1929 r. Wyniki są jednak bardzo obfite i rokujące dalsze wprost przełomowe osiągnięcia. Z samej kory nadnercza wydzielono ponad 20 różnych substancji należących do rzędu steroli,

z których sześć wykazuje dużą aktywność fizjologiczną jako hormony. W 1953 r. Reichstein odkrył nową wysoce aktywną substancję, zwaną elektrokortyną. Produkcja przemysłowa tej grupy hormonów (kortekson, kortison, testosteron), oparta częściowo na metodach syntetycznych, osiąga już wiele ton rocznie i potęguje się z roku na rok.

9. Witaminy. Są to związki organiczne o różnej strukturze chemicznej, niezbędne do normalnego funkcjonowania żywych organizmów, najczęściej wprowadzane łącznie z pożywieniem roślinnym³⁰. Obecna nazwa, użyta przez K. Funka, ma już tylko historyczne znaczenie, gdyż odkryte później inne ważne substancje tego typu, chemicznie nie należą do „życiodajnych amin”. Ponieważ początkowo, już po ustaleniu ich pełnego znaczenia fizjologicznego i terapeutycznego, natrafiono na trudności w określeniu ich indywidualnej budowy chemicznej, przeto posłużono się szablonem literowym; tak powstały nazwy witamin A, B, C, D, E, H, K, PP itp. Waga tego zagadnienia polega na tym, że każdy deficyt tych substancji w organizmie powoduje bardzo charakterystyczne i dotkliwie odczuwane przejawy chorobowe. Abstrahując zaś od zupełnie wyjątkowych przypadków obfitości określonej witaminy w łatwo dostępnych produktach, na ogół — jak stwierdzono to niezawodnie — współczesne pożywienie ludzi żyjących w miastach jest silnie odwitaminowane. Cukier pozbawiony jest wogóle witamin; wysokogatunkowa mąka pszenna posiada zaledwie 5% tej ilości witamin, którą posiadało ziarno. Ocenia się, że np. w porównaniu z połową ubiegłego wieku dyspozycyjność witamin grupy B w pożywieniu miejskim spadła średnio do 12—15%. Wszystko to stawia na porządku dziennym zagadnienie celowego i planowego dostarczania syntetyzowanych witamin do dyspozycji przede wszystkim ludności wielkomięskiej.

Schematycznie można rozróżnić dwie grupy witamin: takie, które są rozpuszczalne w tłuszczach, olejach i niektórych innych rozpuszczalnikach organicznych oraz witaminy rozpuszczalne w wodzie.

Do pierwszej grupy należą: witamina A, znajdująca się jako ester w tranie rybim, w żółtkach jaj, w maśle itp.; działa ona pobudzająco na rozwój komórek, a niezbędna jest szczególnie dla zachowania siły wzroku i normalnego funkcjonowania nabłonków skóry. Chemicznie jest pokrewna z karotenami roślinnymi i ma charakter kompleksu o budowie alkoholu. Po ustaleniu struktury³¹ przeprowadzono syntezę zarówno karotenu $C_{40}H_{56}$, jak i witaminy A $C_{20}H_{29}OH$; oba produkty wytwarza się również metodą ekstrakcyjną ze skoagulowanych białek pochodzenia roślinnego.

Witaminy D są promotorami regulowania gospodarki mineralnej (Ca, P) w żywym organizmie i lekami przeciwko objawom krzywicy kości. I w tym przypadku źródłem naturalnym witaminy jest tran rybi. Najważniejszą odmianą jest witamina D_2 , wiosterol lub kalcyferol, otrzymywana z ergosterolu (znajdującego się w drożdżach) przy naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi. Tą metodą wytwarza się obecnie witaminę D_2 wprost w produktach spożywczych (np. w mleku).

Witaminy E i substancje identyczne względnie pokrewne: α , β i γ tokoferole zawarte w jarzynach, w zarodkach nasion, w mleku, w jajach są jednym z czynników niezbędnych w organizmie do normalnego rozmnażania się. W latach 1936—1938 wyjaśniono ich budowę chemiczną i na podstawie prac Karrera przeprowadzono pomyślnie ich syntezę. Najaktywniejsza odmiana, tj. czysty α -tokoferol, jest stosowany w terapii oraz w przemyśle spożywczym jako dodatek przeciwdziałający procesom samoutleniania się.

Witaminy K są czynnikami katalizującymi pośrednio zdolność krzepnięcia krwi, przy czym zapotrzebowanie na te witaminy jest normalnie zabezpieczone w organizmie. Mimo to witaminę K_1 , zidentyfikowaną chemicznie w 1939 r. jako 2-metylo-3-fitylo-1,4-naftochinon wytwarza się syntetycznie podobnie jak i witaminę K_3 , 2-metylo-1,4-naftochinon, stanowiącą aktywniejszy środek przeciwkrwotoczny niż K_1 .

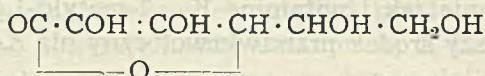
O wiele większe znaczenie terapeutyczne, a również produkcyjne, przypada witaminom rozpuszczalnym w wodzie, a więc i łatwo przyswajalnym. Znajdująca się w wielu pokarmach witamina B stanowi cały kompleks związków chemicznych, aktywnych w zakresie prawidłowego funkcjonowania procesów w przewodzie pokarmowym oraz przy zwalczaniu zaburzeń nerwowych i choroby beri-beri, nawiedzającej okęgę wschodniej Azji.

W ostatnim 25-leciu wyodrębniono różne składniki kompleksu B, ustalono budowę chemiczną, a wreszcie przeprowadzono ich syntezę. Obecnie dysponuje się witaminą B_1 , zwaną aneuriną lub tiaminą, stosowaną do witaminowania produktów spożywczych (np. mąki); witaminą B_2 , zwaną w postaci syntetycznej ryboflawiną, a współdziałającą przy przemianie ciał białkowych i węglowodanów w organizmie. Odgrywa ona rolę jako czynnik wzrostu oraz lek w chorobach błon śluzowych, oczu itp. Wytworzona po raz pierwszy w czystej postaci z mleka (stąd również nazwa laktoflawina), została zsyntetyzowana zarówno biologicznie, jak też i chemicznie przez kondensację D-ribozy z 3,4-dwumetyloaniliną. W 1938 r. została również wyodrębniona witamina B_6 , 2-metylo-3-hydroksy-4,5-dwuhydroksymetylopirydyna, nazwana pirydoksyną albo aderminą i następnie wyprodukowana syntetycznie. Ponadto w kompleksie witaminy B znajduje się szereg substancji chemicznie niedostatecznie zbadanych, oznaczanych jako witaminy B_3 , B_4 , B_5 (ta ostatnia zwana biotyną albo witaminą H), następnie jako kwas pantotenowy, jako witamina PP, czyli niacyna, identyfikowana w 1937 r. jako amid kwasu nikotynowego i wreszcie wydzielony w 1947 r. bardzo ważny związek, kwas folowy, współdziałający w produkcji czerwonych krwinek przez szpik kostny. Większość wymienionych tu produktów wytwarza się obecnie syntetycznie.

Szczególną pozycję w terapii zajmuje ostatnio witamina B_{12} , jeden z najskuteczniejszych i najszybciej działających leków w przypadkach ostrej lub złośliwej anemii. Budowy chemicznej tej witaminy jeszcze nie

rozpoznano dokładnie, stwierdzono jednak, że jej cząsteczka zawiera ok. 13% azotu i ok. 4% organicznie związanego kobaltu. Produkt ten po raz pierwszy wydzielony został w stanie czystym w 1948 r.; początkowo witaminę B₁₂ wytwarzano z wyciągu wątrobowego, następnie jednak stwierdzono, że tworzy się ona jako produkt uboczny w procesie biologiczno-fermentacyjnym przy wyrobie streptomycyny²².

Największym, przemysłowo wytwarzanym produktem tej kategorii jest kwas askorbinowy, witamina C, obecna w wielu zielonych jarzynach, w cytrynach i w innych owocach. Badania naukowe nad tym związkem trwały od 1912 r.; stopniowo ustalono charakterystyczne cechy chemiczne witaminy C, a w 1932 r. określono ostatecznie budowę strukturalną, podając następujący wzór schematyczny:

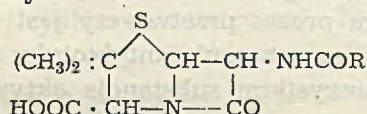


Witaminę C zsyntezował po raz pierwszy Richstein w 1934 r. Odtąd literatura fachowa i patentowa wypełniła się różnymi koncepcjami technologicznymi. Refleks ekonomiczny dokonanej syntezy był wprost zadziwiający: gdy w latach dwudziestych 1 kg kwasu askorbinowego wytworzonego z surowców roślinnych kosztował ok. 40 000 marek, to po uruchomieniu syntezy cena 1 kg kwasu spadła do 200—300 marek²³. Najczęściej stosowana przemysłowo metoda produkcyjna polega na następujących operacjach technologicznych: materiałem wyjściowym syntezy jest D-glikoza, z której przez katalityczną redukcję dochodzi się do D-sorbitu; sorbit poddany fermentacyjnemu utlenieniu (acetobacter suboxydans) daje L-sorbozę, która po kondensacji z acetonem w obecności kwasu siarkowego przechodzi w dwuaceton-L-sorbozę. Utleniając ją nadmanganianem potasowym otrzymuje się kwas dwuaceton-2-keto-L-gulonowy, z którego po usunięciu grup acetonowych w obecności alkoholi i w środowisku kwaśnym dochodzi się do kwasu askorbinowego, tj. do witaminy C.

10. **Antybiotyki.** Są to wytwarzane przez żywe mikroorganizmy (pleśnie, bakterie) produkty zdolne do zahamowania rozwoju, a nawet do zniszczenia niektórych innych kultur drobnoustrojów, np. chorobotwórczych. Dwie zasadnicze cechy tych produktów, mianowicie ich wielka siła bakteriostatyczna przy znikomym stopniu toksyczności w stosunku do makroorganizmów uczyniła z nich w najkrótszym czasie jedną z głównych podstaw nowoczesnego leczenia. Można w tym przypadku powiedzieć, że chorobotwórcze bakterie po raz pierwszy są zwalczane równą bronią. Opublikowanie pierwszej pracy przez A. Fleminga w 1929 r. o odkryciu i o znaczeniu penicyliny spowodowało najżywszy i najbardziej wszechstronny rozwój badań naukowych dotyczących antybiotyków. W badaniach tych nie tylko opracowano zasady zastosowania penicyliny (1942 r.), ale ponadto odkryto i wyodrębnilo w czystej postaci wiele nowych, niezwykle skutecznych terapeutycznie antybiotyków. Tak rozpoczęła się hi-

historia stosowania w leczeniu streptomycyny w 1944 r., chloromycetyny w 1947 r., aureomycyny w 1948 r., terramycyny w 1950 r., erytromycyny w 1953 r. itd. aż po zarejestrowaną w 1956 r. albamycynę.

Zarówno historycznie, jak i użytkowo jednym z najważniejszych antybiotyków, produkowanym już w setkach ton, jest penicylina o podstawowym wzorze strukturalnym



Liczne odmiany tego produktu różnią się właśnie podstawnikiem R w łańcuchu bocznym. Z punktu widzenia leczenia najważniejsza jest penicylina G o podstawniku $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ czyli benzylopenicylina, albo jej sól sodowa czy potasowa oraz tzw. prokainobenzylopenicylina $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Preparaty te są bakteriobójcze i skuteczne wobec wszystkich zarodków Gram-dodatnich i niektórych Gram-ujemnych. Znałe są jednak preparaty z innymi podstawnikami R. Zwykle oznacza się je literami np. H = pentylopenicylina, F = pentenylopenicylina, K = heptylopenicylina, X = p-hydroksypenicylina. W czasach ostatnich wyprodukowano dalsze odmiany o zwiększonej aktywności w organizmie jak: allilomerkaptopenicylinę, butylomerkaptopenicylinę oraz zastosowano z powodzeniem mieszanki np. penicylinosulfonoamidowe³⁴. W tworzeniu różnych odmian penicyliny ważną rolę odgrywają następujące czynniki: skład pożywki, dodatki organiczne i nieorganiczne do pożywki, aktywatory (witaminy lub sole metali), a przede wszystkim prekursorzy, tj. związki chemiczne wpływające na rodzaj powstającego antybiotyku. Np. gdy idzie o to, aby w procesie fermentacyjnym tworzyło się jak najwięcej penicyliny G, trzeba było zastąpić pożywkę syntetyczną wyciągiem namokowym kukurydzy z dodatkiem laktozy, przy wprowadzeniu kwasu fenylooctowego lub jego amidu jako prekursora. Penicylinę X otrzymuje się zaś przy obecności kwasu hydroksyfenylooctowego. Ponieważ antybiotyki — z wyjątkiem obecnie syntetyzowanej chloromycetyny — wytwarza się z reguły metodą fermentacyjną, przeto i zasadnicze wymagania technologiczne mogą być w ten sposób uogólnione³⁵:

a) wytworzenie wysokoaktywnej i czystej kultury odpowiednich drobnoustrojów (hodowla kultur posiewowych i szczepów produkcyjnych);

b) przygotowanie właściwej pożywki fermentacyjnej z różnymi niezbędnymi dodatkami (sole nawozowe, witaminy lub prowitaminy, aktywatory, prekursorzy, substancje buforowe utrzymujące pH na wymaganym poziomie);

c) zastosowanie w każdym procesie wytwórczym indywidualnych warunków fermentacji, normalnie wykształconej jako proces okresowy i wielostopniowy (temperatura, pH, zapotrzebowanie powietrza, zabezpieczenie przed zakażeniem, ochrona przed spienieniem się cieczy itd.);

d) wyodrębnienie i oczyszczenie uzyskanego w stanie surowym antybiotyku.

Produkcja ta nie jest ani łatwa, ani zbyt prosta. Przeważnie idzie tu o złożone reakcje biochemiczne i o zabezpieczenie się przed możliwymi powikłaniami. Tak np. przy produkcji streptomycyny istnieje groźba zaatakowania właściwej kultury i fermentacji przez wirusy, tzw. aktinofagi. Ale i wówczas gdy sam proces przetwórczy jest pomyślnie zakończony, sprawa wyodrębnienia i oczyszczenia antybiotyku wymaga bardzo precyzyjnej pracy. Przede wszystkim substancja aktywna jest zwykle silnie rozcieńczona i zanieczyszczona produktami pokrewnymi. Stężenie antybiotyku w roztworze wyraża się nie w procentach, ale w promillach. Aby go wyodrębnić trzeba zastosować albo adsorpcję produktu na węglu aktywnym (streptomycyna), albo ekstrakcję takimi rozpuszczalnikami organicznymi, jak np. octany butylu, amylu lub chloroform czy metyloizobutyloketon (penicylina, bacytracyna), albo też wytrącanie z roztworu np. za pomocą zasad organicznych tworzących z penicyliną dobrze krystalizujące, a trudno rozpuszczalne sole. Takimi zasadami mogą być: etylopipe rydyna, etylosześciohydropikolina, etylosześciometylenoimina i in.

Do najważniejszych antybiotyków, obok penicyliny, należą: streptomycyna $C_{21}H_{39}N_7O_{12}$ i jej pochodne, np. siarczan $(C_{21}H_{39}N_7O_{12})_2 \cdot 3H_2SO_4$, stosowane przeciwko gruźlicy i zarazkom Gram-dodatnim i Gram-ujemnym. Uzyskaną przez fermentację streptomecynę absorbuje się na węglu aktywnym i resorbuje się za pomocą rozcieńzonego, alkoholowego roztworu HCl. Streptomycyna w postaci trójchlorowodoru przechodzi do roztworu, natomiast część zanieczyszczeń pozostaje związana na węglu. Dalszy proces oczyszczania jest dość zmu dny: po zagęszczeniu roztworu wytrąca się produkt chlorkiem wapniowym, odwirowuje i suszy; następuje jeszcze kilkakrotne rozpuszczanie i wytrącanie chlorkiem wapniowym, tak by dojść do czystej streptomycyny. Ostatnio stosuje się również wydzielanie streptomycyny w postaci siarczanu, względnie po katalitycznym (katalizatory: PtO_2 , Pd) uwodornieniu w postaci siarczanu dwuhydrostreptomycyny, dogodniejszej i mniej toksycznej w użyciu.

Chloromycetynę (chloramfenikol), chemicznie: p -nitrofenylo-2-dwu-chloroacetamidopropandiol-1,3 $N O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHOH$ $\left(\begin{array}{c} CHNHCOCH \\ \left\langle \begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array} \right\rangle \end{array} \right)$.

$\cdot CH_2OH$ wytwarzano początkowo również metodą fermentacyjną. Obecnie produkuje się ją syntetycznie w dość skomplikowanych procesach przetwórczych. Materiałem wyjściowym jest p -nitroacetofenon, który po bromowaniu w roztworze kwasu octowego daje krystaliczny p -nitrobromoacetofenon; półprodukt ten łączy się w zawieszynie w chlorobenzynie z urotropiną, a po rozkładzie utworzonej soli w alkoholowym roztworze HCl uzyskuje się chlorowodorek p -nitroaminoacetofenonu. W kolejnych operacjach przeprowadza się teraz acetylowanie, kondensację z formaldehydem, redukcję i hydrolizę, wytrącając w końcu 20-proc. roztworem wodorotlenku

sodowego krystaliczny osad dwóch optycznie czynnych izomerów, mianowicie D- i L-treo-p-nitrofenylo-2-aminopropandiolu-1,3. Ponieważ tylko jedna odmiana, mianowicie D-treo, prowadzi do właściwego antybiotyku, przeto musi być ona wydzielona i po ogrzaniu do temp. 90—95°C z dwuchlorooctanem metylu przetworzona ostatecznie na chloramfenikol, krystalizujący z oziębionego roztworu. Obok tej metody opracowano również inne, wymagające mniej cykli przetwórczych. Na takiej metodzie (Sorma) oparto między innymi produkcję chloramfenikolu w Polsce³⁶.

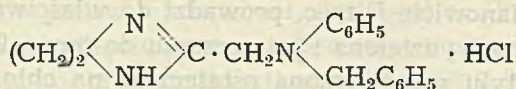
Dalszymi antybiotykami o wysokich i zróżnicowanych właściwościach leczniczych są: aureomycyna $C_{22}H_{24}N_2Cl_2O_8$ i terramycyna $C_{22}H_{24}N_2O_9$, substancje chemicznie pokrewne i zaliczane do grupy tetracyklin, oraz bacytracyna, tyrotracyna, neomycyna (pochodna streptomycy), gramicydyna S, amicytyna, erytromycyna (skuteczniejsza od pokrewnej chloromycetyny), achromowiromycyna, amfomycyna, aureotricyna, karbomycyna, viomycyna i albamycyna.

Aktywność każdego z antybiotyków wyraża się w umownych jednostkach. Jednostką aktywności nazywa się zwykle najwyższe rozcieńczenie, które umożliwia jeszcze zahamowanie rozwoju wzorcowego szczepu bakterii. Czasem jednak upraszczając oznaczenie tej wartości odnosi się jednostkę aktywności do ciężaru czystego antybiotyku, wyrażonego w mikromiligramach. Tak np. za jednostkę aktywności penicyliny przyjmuje się równowartość 0,7 mikromiligrama czystej benzylopenicyliny.

11. Środki antyhistaminowe. W czasach ostatnich budzą one żywe zainteresowanie. Histaminy i związki pokrewne wytwarzane przez tkanki organizmu ludzkiego należąc do rzędu silnych trucizn powodują nie tylko bezpośrednie ciężkie konsekwencje zdrowotne, ale również inicjować mogą pośrednio objawy schorzeń alergicznych. Nowsze badania stwierdzając szeroki zakres tych przejawów i specyficznych uczuleń w organizmie ludzkim podkreśliły również wagę dysponowania odpowiednimi lekami przeciwhistaminowymi.

Pierwsze preparaty ograniczające skutki działania histaminy i chorób alergicznych wprowadzono do użytku w 1933 r. (Bovet i in.). Stopniowo znalazły tu zastosowanie trzy odmiany związków chemicznych. Pierwsza rozporządzająca grupą $:N \cdot (CH_2)_2 \cdot N:$ ma charakter etylenodwuamin. Schemat produkcyjny polega w tym przypadku na amonolizie dwualkiloetyloaminy za pomocą jakiegokolwiek aminy drugorzędowej. Przykładem może być produkcja ważnego i dobrego leku, pirybenzaminy, działającego szybko a stosunkowo słabo toksycznie. Jedną z kilku opracowanych metod polega na ogrzewaniu 2-aminopirydyny z benzaldehydem i kwasem mrówkowym. Ogrzewając dalej otrzymaną w tym procesie benzyloaminopirydynę z chłorkiem dwumetyloetyloaminy w roztworze benzenowym i w obecności amidku sodowego uzyskuje się zasadę pirybenzaminy. Do tej samej grupy — obok takich preparatów, jak antergan, neoantergan,

synopen i in. — należy lek najczęściej stosowany, tj. antystyna (alergan A), czyli chlorowoderek benzylofenyloaminometyloimidoazolin



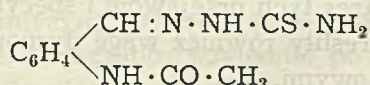
Drugą grupę stanowią preparaty o charakterze eterów zasadowych, zawierające grupę $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{N}$ (benadryl), trzecią zaś pochodne alkilopropyloaminy, o wbudowanej grupie $\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}$, jak np. trimeton, chlorotrimeton, o dużej sile działania, a wprowadzone do użytku w latach 1949—1952.

12. Środki przeciwgruźlicze. Do niedawna zarazek gruźliczy, *mycobacterium tuberculosis*, należał do grupy chorobotwórczych drobnoustrojów wywierających największe spustoszenia w organizmach ludzkich i najtrudniejszych do zwalczania. Toteż jest jednym z największych tryumfów chemii farmaceutycznej odkrycie w ostatnim 12-leciu i dostarczenie do użytku nowych, praktycznie bardzo skutecznych preparatów przeciwgruźliczych.

Do takich związków obok szeregu pochodnych dwuaminodwufenylosulfonu zalicza się przede wszystkim:

a. Kwas *p*-aminosalicylowy $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$, tzw. PAS, wprowadzony do lecznictwa w 1946 r., a wytwarzany w oparciu o reakcję Kolbego i Schmitta przez ogrzewanie *m*-aminofenolu z dwutlenkiem węgla i kwaśnym węglanem sodowym.

b. Pochodne uzyskane przy działaniu chlorowodoru tiosemikarbazydu na aldehyd *p*-aminobenzoesowy. Na tej drodze uzyskano i wprowadzono do użytku w 1946 r. tiosemikarbazon aldehydu *p*-acetyloaminobenzoesowego, tzw. Conteben (ATBI) o budowie



c. Hydrazyd kwasu izonikotynowego (Hydrazyd, rimifon) zastosowany po raz pierwszy w 1951 r.; posiada on bardzo silne działanie bakteriostatyczne, nawet przy dużym rozcieńczeniu. Materiałami wyjściowymi do wytworzenia kwasu izonikotynowego były: 4-pikolina lub 4-etylopirydyna; obecnie stosuje się również kwas cytrynowy, który z amoniakiem daje kwas dwuhydroksoizonikotynowy. Poprzez kwas dwuchloroizonikotynowy dochodzi się do kwasu izonikotynowego.

d. Niektóre antybiotyki, w szczególności streptomycynę i dwuhydrostreptomycynę.

Zarejestrowana w przytoczonych dwunastu działach problematyka technologiczna i lecznicza jest tylko ilustracją faktu, jak szybko, jak głęboko i jak skutecznie związała się chemia przemysłowa z wielkimi zadaniami publicznej służby zdrowia.

ZAKOŃCZENIE

Nakreślony obraz nowoczesnej chemii przemysłowej, nie jest ani pełny, ani wyczerpujący pod względem historycznym, ani dostatecznie wszechstronny z punktu widzenia technologicznego, ani wreszcie należyście wyrazisty pod względem ekonomicznym.

Istnieją wielkie dziedziny przemysłu chemicznego, odgrywające doniosłą rolę w nowoczesnym aparacie wytwórczym, które pozostały poza tematyką zreferowanych tu zagadnień. Odzwierciedlenie aktualnego stanu rozwoju przemysłu chemicznego na świecie jest o tyle utrudnione, że z upływem każdego roku nowe osiągnięcia ilościowe i jakościowe przewyższają ekstrapolowane oczekiwania. W tych warunkach publikowane sprawozdania i informacje, odnoszące się z natury rzeczy do określonego momentu w historii rozwoju są zwykle już nieaktualne. Również i postęp technologiczny dokonuje się w chemii współczesnej w zawrotnym tempie. Metody, które przed pięciu lub dziesięciu laty wydawały się szczytowym osiągnięciem technicznym są obecnie zdystansowane przez rozwiązania nowsze, albo sprawniejsze i tańsze, albo dające produkty o wyższej jakości.

Jaskrawym wyrazem tego stanu jest świeżo opublikowana opinia rzeczoznawców niemieckich, wskazująca, że wobec ciągłego doskonalenia procesów technologicznych i ciągłego realizowania zupełnie nowych koncepcji wytwórczych powstaje konieczność przeznaczania na cele inwestycyjne nie mniej niż 10—13% sumarycznych obrotów handlowych artykułami chemicznymi³⁷. W takich specyficznych okolicznościach nie łatwy jest do ustalenia konkretny potencjał ekonomiczny chemii przemysłowej poza ogólnym stwierdzeniem faktu, iż ostatnio przemysł chemiczny rejestruje na ogół żywsze i silniejsze tempo rozwoju niż jakakolwiek inna gałąź wytwórczości.

Jest więc ważne aby — zamykając niniejsze rozważania i studia na temat nowoczesnej chemii przemysłowej — w jednym rzucie myśli raz jeszcze ogarnąć całość tej dziedziny twórczej i zdobywczej pracy, aby zarazem w miarę możliwości i w największym skrócie uzupełnić istniejące braki, aby zaktualizować i zrekapitulować najnowsze osiągnięcia techniczne i tendencje rozwojowe tak, by umożliwić Czytelnikowi wyrobienie sobie właściwego sądu o ciężarze gatunkowym tej tak zróżnicowanej problematyki dotyczącej nowoczesnej chemii przemysłowej.

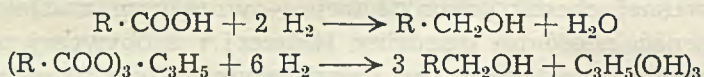
Przed wszystkim więc nie należałoby przeoczyć faktu, że operowanie metodami chemicznymi przestało być wyłączną domeną ścisłego przemysłu chemicznego. Przeciwnie, powodzenie wielu innych gałęzi wytwórczości: rolnictwa, górnictwa i całości przemysłu przetwórczego zależy najściślej od posługiwania się metodami chemii przemysłowej. Klasycznym przykładem — jednym z bardzo wielu — może być nowoczesna metalurgia. Skoro

ewolucja przemysłu metalurgicznego zmierza coraz wyraźniej do wytwarzania z jednej strony możliwie chemicznie czystych metali, a z drugiej strony rozlicznych stopów o określonych właściwościach fizycznych i chemicznych, to tym samym stało się nieodzowne ściśle współdziałanie metalurgii z chemią i elektrochemią.

Nawet w obrębie samego przemysłu chemicznego wyrosły ostatnio — pominięte w dotychczasowych wywodach — niejednokrotnie wielkie, nowe i pod względem technologicznym bardzo interesujące zagadnienia. Przykładem może być przemysł tłuszczowy odgrywający współcześnie pierwszorzędną rolę. Na przykład uwodornienie olejów ciekłych najróżniejszego pochodzenia: oleju kokosowego, sojowego, bawełnianego itd., stosowane od szeregu dziesięcioleci na skalę przemysłową prowadzi przez nasytanie wodorem wiązań typu etylenowego w glicerydach kwasów nienasyconych — do utwardzenia tych olejów. W reakcjach katalitycznych wytwarza się w ten sposób zarówno tłuszcze jadalne, jak i tłuszcze przemysłowe.

Pewną nowością jest uwodornianie selektywne, polegające na zachowaniu niektórych połączeń nienasyconych w stanie nienaruszonym przy uwodornieniu innych składników, szczególnie o kilku wiązaniach podwójnych. Ta możliwość ma niemałe znaczenie praktyczne w dalszych procesach przetwórczych, w szczególności zaś przy wytwarzaniu przez hydrolizę tłuszczów różnych kwasów tłuszczowych. Do takich, przemysłowo najważniejszych kwasów nasyconych należą: kwas laurynowy, mirystynowy, palmitynowy i stearynowy, do nienasyconych zaś — oleinowy oraz rycynolowy. Kwasy te znalazły bezpośrednio najszersze zastosowanie w przemyśle kauczukowym jako zmiękczacze, a ich pochodne służą albo jako emulgatory, albo też do wyrobu np. specjalnych smarów, preparatów farmaceutycznych, owadobójczych itp.

Jedną z technologicznie bardzo ważnych reakcji stało się obecnie uwodornienie kwasów tłuszczowych, albo nawet tłuszczów w celu uzyskania wyższych alkoholi wg schematu



Proces ten przeprowadza się w temp. 200—400°C, pod ciśnieniem rzędu 200 at, przy współdziałaniu takich katalizatorów, jak chromian cynkowy, kadmowy lub miedziowy i przy nadmiarze wodoru. Powtarzane natomiast próby uzyskania kwasów tłuszczowych przez katalityczne utlenianie węglowodorów pochodzenia naftowego długo nie dawały praktycznie zadowalających wyników, ale i to zadanie już rozwiązano w czasach ostatnich.

Nieoczekiwanie szybki i wielki rozwój zarejestrowała inne grupa produktów, mianowicie pochodnych sulfonowych wyższych alkoholi tłuszczowych, różnych estrów kwasu siarkowego, alkiloarylosulfonianów i innych

połączeń z wbudowaną w cząsteczkę grupą sulfonową. Materiały te znalazły zastosowanie jako surogaty mydła, detergenty, emulgatory, substancje zwilżające, powierzchniowo czynne. W zależności od struktury chemicznej mogą one wykazywać bardzo różne właściwości i być związkami albo anionowoczynnymi, albo kationowoczynnymi lub też amfoterycznymi, czy nawet niejonotwórczymi. O ich praktycznym zastosowaniu w przemyśle włókienniczym, farbiarskim, gumowym, smarowym, tworzyw sztucznych itd. obok budowy chemicznej decyduje stopień rozpuszczalności w wodzie, odporność na działanie kwasów i zasad, zdolność zwilżania powierzchni, zdolność dyspergowania w cieczach łącznie z barwnikami, z pigmentami, z materiałami służącymi do apretury, a wreszcie zdolność emulgowania, spieniania się, egalizowania (np. wybarwień), zmiękczenia i ożywiania włókien, albo zdolność zastępowania choćby niektórych właściwości mydła itd.³⁸. W każdym razie produkcja tych mersolanów i detergentów rozwija się obecnie z zawrotną szybkością i np. w USA sprzedaż detergentów w pierwszym półroczu 1956 r. przekroczyła już 625 tys. t, a co ważniejsze była o 50% wyższa niż w odpowiednim okresie 1955 r.³⁹.

Przyczyny tego zjawiska można zrozumieć, gdy zważy się np. jak podstawową rolę w barwieniu wszelkich włókien odgrywały od dawna kąpiele mydlane. A były to kąpiele o charakterze wyraźnie alkalicznym, a więc takie, których albo niektóre włókna (wełna), albo niektóre doskonałe barwniki nie znosiły. Nowe produkty, detergenty, mogą być dostosowane do każdego warunków, działając nie gorzej niż mydło, niezależnie od tego czy odczyn kąpieli jest obojętny, czy też kwaśny lub zasadowy. Pierwsze produkty tego typu uzyskano sulfonując pochodne oleju kastorowego albo estyfikując kwasem siarkowym mieszaniny alkoholi tłuszczowych szeregu laurylowego. Później z dużym powodzeniem zaczęto stosować inne materiały wyjściowe, np. kogazyne II z syntezy Fischera i Tropscha o tw. 240—340°C, propylen i liczne inne olefiny, benzen i węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe, wyższe alkohole itp. Niektóre z tych środków o ogólnym wzorze $R \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ albo estry utworzone z wyższych alkoholi alifatycznych i kwasu bursztynowego znalazły zastosowanie jako dodatki do smarów specjalnych, pracujących w warunkach wysokociśnieniowych.

Dalszym działem nowoczesnej chemii przemysłowej, który nie powinien być tu pominięty, jest produkcja garbników syntetycznych. Reprezentuje ona dwie odrębne grupy. Do pierwszej należą pełne garbniki syntetyczne, tj. produkty, które mogą zastąpić garbniki naturalne albo mogą być stosowane w mieszaninach z garbnikami naturalnymi w dowolnym stosunku. Materiałami wyjściowymi są fenole, krezole, ksylenole, albo nawet aromatyczne związki wielopierścieniowe. Produkcja zaś polega na wielostopniowych i ostrożnych reakcjach kondensacji. Takim garbnikiem syntetycznym jest np. basyantan supra DL wytwarzany z półproduktów powstających przez kondensację fenolu z kwasem siarkowym do dwuhy-

droksydwufenylosulfonu i fenolu z acetonem do dwuhydroksydwufenylo-acetonu. Każdy z tych półproduktów podlega oddzielnie kondensacji formaldehydowej, po czym w etapie ostatnim kondensuje się oba produkty łącznie. Innym ważnym reprezentantem tej grupy, zsyntezowanym na podstawie pochodnych sulfonowych β -naftolu jest garbnik QE, mający zastępować naturalne quebracho.

Drugą grupę stanowią syntetyczne garbniki pomocnicze. I one wytwarzane są zwykle przez ostrożną kondensację np. kwasu *p*-fenylosulfonowego lub innych aromatycznych pochodnych sulfonowych z formaldehydem. W latach pięćdziesiątych zaś zaczęto wykorzystywać na większą skalę również ługi posulfitowe z fabryk celulozy (bukowej) do wyrobu garbników pomocniczych.

Sprawa walki chemicznej z pasożytami i szkodnikami była przez długi czas traktowana jako zagadnienie podrzędne. Ograniczano się wówczas do stosowania bądź trucizn roślinnych, jak rotenon, pyretrum czy nikotyna, bądź też preparatów nieorganicznych, tj. soli arsenu, miedzi, rtęci itp. Dopiero dokładniejsze zbadanie tej problematyki odsłoniło niezwykle wielkie rozmiary szkód powodowanych przez pasożyty. Tak więc ustalono, że np. zniszczenie tylko zbóż chlebowych przez pasożyty i szkodniki sięga w stosunku rocznym w świecie liczby 60 mln ton; podobnie z tych samych powodów wiele tysięcy hektarów drzewostanu ulega corocznie zniszczeniu. Straty roczne w Niemczech ocenia się z tego tytułu w produkcji zbóż na równowartość 800 mln marek, ziemniaków i buraków — na 300 mln marek, jarzyn na 70 mln marek itd.⁴⁰

Przez dłuższy czas walka z pasożytami i szkodnikami była ograniczona i utrudniona z tego powodu, że stosowane środki były silnymi truciznami dla organizmu ludzkiego. Dopiero w 1938 r. odkryto pierwszy skuteczny środek owadobójczy: czteronitrokarbazol, który nie posiada właściwości toksycznych w stosunku do organizmu ludzkiego. Od tej pory rozwinięto nadspodziewanie wszechstronnie produkcję selektywnie działających preparatów chemicznych niszczących owady, gryzonie, chwasty itp. Z preparatów nieorganicznych przybyły związki fluorowe i fluorokrzemowe. Główne jednak znaczenie należy przypisać syntetycznym preparatom organicznym. Obok grupy preparatów karbazolowych i terpenowych do szczególnie skutecznych preparatów zalicza się:

a) DDT czyli dwuchlorodwufenylotrójchloroetan uzyskiwany przez kondensację chloralu z chlorobenzenem,

b) związki diazowe i dienowe odkryte w 1945 r.; należą tu takie produkty handlowe, jak chlordan, heptachlor, toksafen, aldrin, dieldrin i in.,

c) estry fosforowe z sześćoetyloczterofosforanem, tzw. HETP na czele,

d) pochodne HCH, czyli sześćochlorocykloheksanonu.

Wreszcie, pomimo że chemia środków bojowych i materiałów wybuchowych — jako związana z wszystkimi konsekwencjami wojen nie może być zaliczona do rzędu tak niewątpliwych i wspaniałych zdobyczy cywilizacji,

jak np. produkcja syntetycznych leków, włókien, barwników, nawozów, tworzyw plastycznych, paliw, detergentów itp., to jednak nie można ignorować faktu, że jest to dziś naprawdę potężny dział przemysłu chemicznego, stworzony w zasadzie na podstawie tych samych założeń technologicznych i ekonomicznych co i inne działy przemysłowe.

Jest rzeczą niewątpliwą, że wzrost zużycia materiałów wybuchowych, kruszących i miotających w kolejnych wojnach jest w najwyższym stopniu niepokojący. Autor niemiecki⁴¹ przytacza następujące liczby: średnie zużycie związków azotowych wchodzących w skład wszystkich materiałów wybuchowych typu wojskowego w przeliczeniu na saletrę sodową wynosiło w okresie wojny sukcesyjnej hiszpańskiej, a więc na początku XVIII w. ok. 5 t dziennie. W wojnach napoleońskich, a więc po upływie ok. 100 lat zużycie to wynosiło średnio początkowo 30 t, a pod koniec — do 50 t dziennie, a więc wzrosło 10-krotnie. W czasie pierwszej wojny światowej zużycie dzienne dochodziło do 10 000 t saletry, a więc w ciągu nowego stulecia wzrosło 200-krotnie. Trzeba przyjąć, że w okresie drugiej wojny zużycie to podskoczyło do 30 000 t na dobę.

Te liczby wyznaczają równocześnie potencjał, do jakiego doszedł przemysł materiałów wybuchowych w momentach szczytowego zapotrzebowania. Nie pozostało to oczywiście bez wpływu na ewolucję technologiczną w tym dziale przemysłowym. W granicach rozporządzalnych, raczej bardzo skąpych informacji fachowych można w kilku słowach podkreślić nowe osiągnięcia techniczne. Tak więc już od 1927-28 r. zaczęto stosować ciągły system produkcyjny nitrogliceryny, jednego z podstawowych materiałów wybuchowych zarówno do celów militarnych, jak i górniczo-przemysłowych. Motywem była wówczas tendencja zarówno zmniejszenia stałego niebezpieczeństwa wybuchu, jak i bardzo znacznego zredukowania obsługi. Oba cele zostały w całej pełni osiągnięte np. w fabryce szwajcarskiej, pracującej metodą Schmidta-Meissnera. Następnie w innych krajach system ten rozwinięto i zmodyfikowano w celu zwiększenia przerobu.

Metodę tę zastosowano nie tylko do nitrowania gliceryny, ale również do nitrowania glikolu etylenowego, pentaerytrytu i in. Nitroglikol został w 1925 r. wprowadzony jako składnik żelatynowanych materiałów wybuchowych; dodatek ten czyni np. nitroglicerynę bardziej odporną na zamrażanie, a więc i mniej niebezpieczną. Dalszym osiągnięciem było wprowadzenie nitropentaerytrytu obok piorunianu rtęci i niektórych azotków metali jako materiału do napełniania detonatorów. W czasach ostatnich duże powodzenie jako składniki różnych prochów bezdymnych zyskały nitroaminy alifatyczne. Do tej grupy zalicza się nowy, obecnie masowo produkowany materiał o ogromnej sile wybuchowej i bardzo wysokiej stabilności chemicznej, tzw. heksogen czyli cyklonit ($\text{CH}_2\text{N} \cdot \text{NO}_2$)₃, produkt nitrowania urotropiny.

Trzeba również wspomnieć, że pod wpływem inicjatywy Niemiec cesarskich w latach 1915—1918 powstał i rozwinął się na skalę międzynarodową

przemysł gazów bojowych, wprowadzający do walki substancje chemiczne duszące, trujące, parzące, drażniące, które często już przy stężeniu 0,00025 mg w 1 litrze powietrza stają się groźne dla zdrowia, a nawet i życia ludzkiego. Do najważniejszych, wchodzących tu w rachubę związków należą: iperyt $S(CH_2 \cdot CH_2)_2Cl_2$, lewizyt $ClCH:CHAsCl_2$, oraz fenylodwuchloroarsyna, metylodwuchloroarsyna, dwufenylochloroarsyna, dwufenylocyanoarsyna, dwufenyloaminochloroarsyna, a także bromoaceton, jodoocetan etylu, cyjanek bromobenzylu, chloroacetofenon, fosgen, dwufosgen, choropikryna, etylodwuchloroarsyna, kwas cyjanowodorowy, chlorek i bromek cyjanu itd.

Taki uzupełniający rejestr funkcji spełnianych przez nowoczesną chemię przemysłową może być prowadzony dalej. Nie zastąpi to jednak ani tej dokładności naukowej, ani tej systematyczności i jasności wykładu, który jest właściwy monografiom poszczególnych, specjalistycznych fragmentów technologii chemicznej. Przecież każdy z takich działów, nieorganicznych i organicznych, to samoistna, odrębna, zwarta w sobie i wielka problematyka, pełna specyficznych aspektów i trudniej dostrzegalnych powiązań z innymi fragmentami chemii stosowanej. Jeżeli zaś w niniejszym opracowaniu zestawiono nawet długie wykazy współczesnej problematyki chemicznej w odniesieniu zarówno do rozporządzalnych surowców, półproduktów i środków operacyjnych, jak i w odniesieniu do zagadnień technologicznych z ich głębokimi refleksami naukowymi, inżynierskimi, produkcyjnymi i ekonomicznymi, to jedynie w tym celu aby przed umysłem Czytelnika zarysować jak najbardziej wyrazisty obraz całej potęgi twórczej, całej siły przebojowej, całej techniki opanowywania złożonych trudności przez nowoczesną chemię przemysłową.

Jest bowiem jedną z najbardziej charakterystycznych cech przemysłu chemicznego, że wszelką, nawet powikłaną problematykę docierającą do niego z zewnątrz, od strony wymagań albo konieczności technicznych czy ekonomicznych rozwiązywał z reguły z podziwu godnymi rezultatami. Wydaje się wprost, że aktywność przemysłu chemicznego nie tylko nie wyczerpuje się, ale wciąż regeneruje i powiększa. Istotnie w całej chemii stosowanej na całym świecie wre gorączkowa, twórcza praca. Wszystko co dotyczy tego przemysłu, co jest związane z nim bezpośrednio lub pośrednio ulega ciągłym zmianom. Przewartościowują się ustalone od dawna poglądy, zmieniają się założenia technologiczne, przekształcają się metody pracy i urządzenia fabryczne, przybývają nowe i dalsze ogniwa w każdym z łańcuchów przetwórczych, zwiększając coraz bardziej odległość od surowca naturalnego, tak że wreszcie przestaje on prawie ważyć w produkcji, a powyżej 99% wartości trzeba zapisać już na rachunek wkładu koncepcyjnej i twórczej pracy człowieka.

Przemysł chemiczny dzięki swojej praktycznie nieograniczonej pracochłonności stał się obecnie jednym z ważkich narzędzi potęgi i bogactwa tych państw i narodów, które zdobyły wiedzę korzystania z jego możliwości

i z jego osiągnięć. Z każdego prawie rocznika czasopism fachowych, z jego rubryk sprawozdawczych i informacyjnych o ciągłym postępie, o rozbudowie, o zmianach, o ekspansji produkcji chemicznej, z setek i tysięcy drobnych pozornie faktów układa się jednolity obraz potęgującego z każdym dziesięcioleciem dynamizmu rozwojowego tego przemysłu. W najodleglejszych zakątkach świata, na obszarach jeszcze przed pięćdziesięciu, a nawet przed trzydziestu laty przemysłowo martwych, dziś w przyspieszonym tempie — inwestuje się wielki przemysł chemiczny.

Według sprawozdań za okres 1955/56 powstają — niezależnie od już istniejących gigantycznych instalacji — nowe fabryki syntetycznych związków azotowych, nowe fabryki związków fosforowych i fosforowo-azotowych, fabryki nawozów sztucznych, karbidu, sody żrącej, chloru, zakłady syntezy mocznika na dodatkową wytwórczość ok. 500 tys. t w skali rocznej, syntezy metanolu, mającej w czasie najbliższym zwiększyć aktualną produkcję o 600 tys. t, nowe fabryki włókna syntetycznego i mas plastycznych, nowe wytwórnie pochodnych winylowych, polietylenów, akrylonitrylu, styrenu, kauczuku sztucznego i syntetycznego, żywic silikonowych (których produkcja w ciągu jednego tylko roku wzrosła prawie o 50%), licznych chloropochodnych alifatycznych, tlenku etylenu, glikolu etylenowego i poliglikoli, furfurołu, butadienu, syntetycznej gliceryny, nitroparafin, surowców i półproduktów aromatycznych itd.

Rozbudowywane na największą skalę zakłady krakowania produktów naftowych, łącznie z wytwórczością węglowodorów szeregu olefinowego i z produkcją gazu ziemnego stały się podstawą nieznanego przed pół wiekiem przemysłu chemicznego, który oddaje dziś na rynek ok. 3000 różnych surowców, półproduktów i wyrobów gotowych. Podobnie wzrasta wytwórczość aparatury chemicznej, katalizatorów, gazów technicznych, kwasów, materiałów rozszczepialnych, a rozwój wytwórczości leków syntetycznych bije wszelkie dotychczasowe rekordy. Aby zdać sobie sprawę z tego, w jakim tempie rozwija się podstawowa wytwórczość chemiczna, w tabl. V-6 zastawiono kilka świeżo opublikowanych danych liczbowych, dotyczących Stanów Zjednoczonych⁴².

Tablica V-6

Wzrost wytwórczości niektórych półproduktów w USA w tysiącach ton

Rok	Bezwodnik ftalowy	Styren	Etylobenzen	Metanol	Formaldehyd	Alkohol etylowy syntetyczny
1954	115	322	370	508	466	524
1955	159	460	492	610	570	547

W podobnym tempie wzrasta współcześnie produkcja chemiczna we wszystkich ekonomicznie przodujących krajach świata. Gdyby następnie poddać obserwacji zagadnienia ściśle technologiczne, to stwierdzi się to samo zjawisko twórczego postępu. Zmieniają się cele i metody uwodor-

nienia paliw stałych i ciekłych, ulegają zasadniczym zmianom metody produkcji nawozów sztucznych, zmieniają się założenia technologiczne wielu syntez organicznych.

Oddając do użytku nowe materiały poliizoprenowe zbliżono kauczuk syntetyczny jeszcze bardziej do kauczuku naturalnego; nowe procesy kopolimeryzacji fluorku winylidenu z sześciofluoropropylenem dały tworzywa sztuczne o wysokich współczynnikach wytrzymałości. Liczne i w najwyższym stopniu interesujące nowości technologiczne wprowadzono do działu produkcji polietylenów. Obecnie wytwarza się je nie tylko nowymi odmianami metody wysokociśnieniowej (alkaten), ale i metodą niskociśnieniową (Zieglera), mającą duże powodzenie przemysłowe. Leki, które jeszcze do niedawna były typowym środkiem defensywnym, obecnie — dzięki zastosowaniu nowych metod pracy i nowych produktów — służą do walki o zdrowie i przedłużenie życia człowieka. Zastosowane we włókiennictwie tzw. blankofory, tj. substancje posiadające zdolność przekształcania fal świetlnych niewidocznych dla oka w fale dłuższe i widoczne, pozwoliły na rozjaśnianie i bielienie tkanin bez użycia środków niszczących strukturę włókna.

Zrozumiałą konsekwencją tego wszechstronnego postępu jest to, że inwestycje chemiczne stały się wyrazem konieczności gospodarczej i społecznej w wielu państwach. Również i powojenna Polska zdobyła się na duży wysiłek w tym zakresie. Ugruntowane i znacznie rozwinięte zostały te działy przemysłu chemicznego, które istniały już w okresie międzywojennym: przemysł koksochemiczny, karbidowy, azotowy, kwasowy, chlorowy, sodowy, nawozowy, jedwabiu sztucznego, półproduktów i barwników, tłuszczowy, celulozowy i materiałów wybuchowych. Do tego po wojnie przybyły tak podstawowo ważne i nowe działy, jak: wytłewanie węgla, produkcja glinu, paliwa ciekłego, tworzyw plastycznych, włókien syntetycznych, metanolu, acetonu, kwasu octowego, syntetycznych półproduktów, wielu środków farmaceutycznych i leczniczych z tak ważnymi preparatami na czele, jak penicylina, chloromycyna, witaminy, preparaty przeciwgruźlicze, urotropina i wiele innych⁴³.

Plany opracowane na okres do 1960 r. przewidują dalsze poważne inwestycje w dziedzinie chemii⁴⁴, w szczególności w zakresie takich tworzyw sztucznych, jak fenoplasty, tworzywa poliwinylowe, polistyrenowe, mącznikowo-melaminowe oraz w zakresie włókien poliamidowych, poliakrylowych, ciętych włókien octanowych i włókien kazeinowych. Równocześnie powstają nowe, dość liczne kadry kwalifikowanych pracowników.

To jest dużo, ale to nie jest wszystko. Najważniejszym czynnikiem rozwoju nowoczesnego przemysłu chemicznego jest atmosfera kultu dla nauk przyrodniczych w ogóle, a dla nauki chemii w szczególności. Praktycznie oznacza to, że nie może zabraknąć kredytów ani dla prawidłowego funkcjonowania instytutów specjalistycznych, ani dla zakładów w wyższych uczelniach, ani dla pracowni badawczych, włączonych organizacyjnie do poszczególnych kombinatów, czy wytwórni; oznacza to, że nie może braknąć

środków materialnych ani na aparaturę doświadczalną, ani na aparaturę półtechniczną, ani wreszcie na nowoczesną aparaturę pomiarową i kontrolną; oznacza to, że wszelkie pełnowartościowe publikacje naukowe i techniczne będą zawsze i bieżąco do dyspozycji polskich fachowców.

Trzeba chcieć i umieć dostrzec wszystko, co w nowoczesnej chemii przemysłowej jest wartościowe, twórcze, postępowe, pracochłonne, nowatorskie, co stanowi jej stosunkowo skromne środki i prawdziwie wielkie cele i możliwości. Konsekwencje takiego nastawienia się są zawsze i niezawodnie dodatnie, a czasem nadspodziewanie dla całego rozwoju gospodarczego i przyszłości Kraju ważne.

LITERATURA DO CZĘŚCI V

1. Air Conditioning, Heating and Ventil., N. York, 28 (1956), s. 58.
2. Teorię działania plastyfikatorów wyjaśnia m. in. Rogers'Ind. Chem. t. II, s. 1195.
3. Revue Univ. des Mines, Liège, 1948, 525, ref. H. Marka: Nouveaux Progrès dans le domaine d. plastiques et d. caoutchoucs synthétiques.
4. Leśniański W.: Przegląd Chem. 4 (1946), s. 53—71 i 6 (1948) s. 307 i nast.
5. U. Nat., Statistical Yearbook 1952, s. 81, N. York.
6. Runge Fr.: Wstęp do chemii i technologii tworzyw sztucznych, tłum. z niem., Warszawa 1956.
7. Kiełbasiński St.: Kauczuki i tworzywa sztuczne (skrypt). PWN. Łódź 1954, s. 30 i nast.
8. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. II, s. 605.
9. Rozważania teoretyczne i zagadnienie struktury związków krzemooorganicznych: Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. II, s. 736 i nast.
10. U. Nat., Statistical Yearb., 1952: Winnacker K., Weingaertner E.: l. c. 711.
11. Kiełbasiński St.: l. c., s. 345.
12. Zurnał Koloid., Moskwa, 4 (1938) ref. P. F. Dyaczenki i K. F. Szelpakowa, s. 337—345.
13. Rep. on the Progress of Appl. Chemistry, Vol. XXXVIII, s. 89.
14. Chrzęszczewski J.: Chemia i technologia barwników i półproduktów (skrypt). PWN. Kraków, 1953, s. 185.
15. Teoria barwy, barwienia, znaczenie wiązań podwójnych i grup polarnych, chromoforów i auksochromów, teorie Witta, Armstronga-Nietzkiego, Poraj-Koszyca, Pfeiffera, Diltheya, Witzingera itd. podaje Wojtkiewicz W.: Teoretyczne podstawy chemii barwników, Chemia i Technika, t. IX.
16. Chemia i Technika, t. IX, ref. W. Wojtkiewicza.
17. Chemia i Technika, t. IX, ref. E. Trepki, Nowoczesne metody stosowania barwników, s. 368—378.
18. Bucherer H. Th.: Lehrbuch der Farbenchemie, II Aufl., s. 467—521; Chemia i Technika, t. IX, ref. W. Leśniańskiego, s. 328 i nast.
19. Bucherer H. Th.: l. c., s. 469 i 485; Möhlau-Bucherer: Farbenchemisches Praktikum, Leipzig 1908, s. 291.
20. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, rozdz. 2, Organische Farbstoffe.

21. Worózców N. N.: Podstawy syntezy półproduktów i barwników rozdz. Indygosole.
22. Bucherer H. Th.: l. c., s. 524—529 (Badania nad strukturą czerni anilinowej i barwników pokrewnych).
23. Wykazy naftoelanów zestawiają np.: Worózców N. N.: l. c., s. 655; Walewski J.: Chemia i Technika, t. IX, s. 310 i nast.
24. Kuczyński L.: Technologia środków leczniczych, PZWL. Warszawa 1954, s. 320.
25. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. II.
26. Rep. on the Progress of Appl. Chem., Vol. XXXVIII, s. 143.
27. Keyser J. W.: Chemistry and Therap. of synth. Drugs, London 1950.
28. Roczniki Chemii 30 (1956), s. 1299; Wolf J.: Nowe sulfonamidy pochodne p-sulfonamidoacetofenonu.
29. Kuczyński L.: l. c. s. 399—437.
30. Vogel H.: Chemie u. Technik der Vitamine, Stuttgart 1943; Sznajdman A. O.: Proizwodstwo witaminow, Moskwa 1950.
31. Rogers'Ind. Chem., Vol. II.
32. Przemysł Chem., 32 (1953), s. 385, ref. J. Janickiego i współprac.
33. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. II, s. 1073.
34. Supniewski J.: Farmakologia. Wyd. II. Kraków 1947, s. 477—482; Rep. on the Appl. Chemistry, l. c., s. 415.
35. Kuczyński L.: l. c., s. 276 i nast.
36. Kuczyński L.: l. c., s. 304—305.
37. Biuletyn Instytutu i Biura Projektów Przemysłu Syntezy Chemicznej Gliwice, 1956, 6.
38. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. II, s. 271—275.
39. Chemical and Engineering News, 1956, nr 37.
40. Winnacker K., Weingaertner E.: Organische Technologie, t. II, s. 973—974.
41. Schmidt Alb.: Die indust. Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild, Berlin 1934, t. II, s. 655.
42. Chemical and Engin. News, 1956, z. 20. II.
43. Przemysł Chemiczny, 33 (1954), s. 329—931.
44. III Kongres Inżynierów i Techników Polskich. Materiały do dyskusji. NOT. Warszawa 1957.

SKOROWIDZ AUTORÓW

Adriejew D. N. 292

Baekeland L. H. 434
Baeyer A. 52
Behring 494
Bergius 23, 161, 165, 230, 240
Berl E. 245
Birkeland 16
Bosch 16
Bovet 494, 509
Braus 243
Bretsznajder S. 86
Briner M. E. 262

Caro N. 16
Carothers W. H. 26, 417, 454
Casale 16
Claude 16, 164

Deacon 84, 157
Dilthey W. 474
Doering W. E. 500

Edeleanu 123, 241
Ehrlich P. 494
Elvins O. C. 311
Eyde 16

Fauser 16, 296
Fischer E. 494
Fischer Fr. 16, 23, 30, 43, 47, 102, 140,
 141, 227, 311, 323, 333
Fittig 420
Fleming A. 494, 506
Frank 16
Frankland P. F. 27
Frash H. 31, 34
Friedländer P. 481
Frolich P. K. 322
Funk K. 494

Griess P. 390
Guttman H. 137

Haber Fr. 16, 26, 29, 254, 257
Helfenstein A. 282, 286

Hofmann A. W. 25
Holmgren T. A. 311
Hooke R. 11
Hoyermann 292

Ipatiew 26, 290

Kekule 24
Kipping 26
Koppers 314
Koppers-Totzek 115
Kostanecki St. 474
Krauss 297
Kuhlman 59

Langmuir 158
Le Chatelier 254, 265
Leśniański W. 114
Lilienroth 290
Linde 164, 167, 169
Lurgi 138, 248, 251

Matthiessen 50
Mendelejew 24, 88
Minkowski 494
Mościcki I. 16, 261, 292

Nash A. W. 311
Natanson J. 13
Nernst 254

Olszewski K. 26
Orłow E. 311, 406
Ostromyslenski 109
Ostwald W. 59, 262
Othmer D. F. 116

Patart G. L. E. 311, 322
Perkin F. M. 13, 27, 31
Pichler H. 312, 333
Pier M. 236, 311
Polzeniusz 16, 84, 297
Poraj-Koszyk A. J. 471

Rothe F. 16, 296

Sabatier P. 311, 406
Sandmayer 393
Senderens J. B. 311, 406
Skłodowska-Curie M. 24
Söderberg 286, 289
Staudinger H, 26
Świętosławski W. 117, 174, 238, 414
Sziszakow M. W. 238, 335

Tomasik Z. 179, 189
Topczijew A. W. 379

Traube 494
Tréfouel 494, 502
Tropsch H. 16, 23, 30, 43, 47, 102, 140, 141,
227, 311, 323, 324
Trytten M. H. 29

Wendlandt 272
Winkler 115, 207, 223, 225, 311
Witzinger 474
Woroźcow N. N. 59—60, 85
Wróblewski Z. 26

SKOROWIDZ RZECZOWY

- Aceton** 169, 213, 343, 345, 349, 360, 464
Acetylen 36, 120, 149, 166, 167—169, 287, 336, 337, 338, 342, 442
Acydoliza, acylowanie 127, 395, 396, 404—406, 459, 483, 87
Akrylonitryl 339, 347, 441
Aldehyd octowy 101, 342, 345, 442
Alkilowanie 187, 191—192, 402—403
Alkohol allilowy 348, 399, 408
Alkohol butylowy 360
Alkohole 126, 358
Alkohol etylowy 166, 358
Alkohol izopropylowy 194, 348, 349, 399
Alkohol propargilowy 344, 408, 423
Alkoksylowanie 404
Aminoantrachinon 389, 400
Aminokwasy 464, 469
Aminowanie i amonoliza 381—390
Aminy 381, 385, 386, 392, 487
Amoniak 210, 387, 460
Anilina 382, 383—385, 389, 481
Antracen i pochodne 213, 412, 488
Antrachinon 376, 412, 422, 479
Antrasole 478, 482
Antybiotyki 110, 362, 495, 506—509
Antyhistaminowe preparaty 495, 506—509
Antyhistaminowe preparaty 495, 509—510
Arylowanie 402, 404
Auksochromy, grupy auksochromowe 469, 471
Azeotropia, układy azeotropowe 377, 379, 394, 452
Azot, przemysł azotowy 16, 61, 62, 169, 215, 216, 253, 261, 293, 294, 297, 300, 319, 434, 460, 465
Azotan amonowy 296, 306, 308
Azotniak biały 300
Azotyn sodowy 390, 392

Bakelity 420, 433, 434, 447, 448
Barwniki algolowe 482
 — antrachinonowe 478
 — azowe 391, 468, 485, 486
 — ftalocyjaninowe 427, 479, 489—493
 — helindonowe 482
 — indantrenowe 474, 482
 — kadziowe 213, 473, 478, 479—483
 — kwasowe 472, 475—476
 — lodowe 486, 487
 — naturalne 468
 — neolanowe 477

Barwniki palatynowe 477, 489
 — siarkowe 59, 213, 478, 483—484
 — substancywne 472, 476, 478
 — syntetyczne 13, 59, 468—493
 — wywoływane na włóknie 468, 485—488
 — zaprawowe 472, 476—477
 — zasadowe 472, 477, 478
 — zawiesinowe 472, 478, 488—489
Bawełna (lintersy) 438, 455, 470
Benzaldehyd 77, 397, 408
Benzen 213, 367, 371, 372, 373, 377, 399, 400, 403, 422
Benzol 210, 211, 213—214
Benzyna 159, 160, 177, 184, 191, 207, 235, 236
Bezwodnik ftalowy 48, 213, 408, 411, 412, 413—414, 422, 480
 — octowy 117, 413, 459
Biokatalizatory 86, 352, 397
Butadien 344, 351, 409, 441, 442
Butan 173, 186, 235
Butylen 187, 189, 345

Celuloid 433, 438
Celuloza i pochodne 133, 353, 395, 398, 403, 433, 434, 438, 439, 454, 455, 457, 514
Cetanova liczba 172, 179, 331
Chlor 84, 120, 274, 280, 371, 372, 463
Chlorek siarkowy 373, 375
Chlorek winylu (poliwinylu) 340—341, 345, 351, 441, 444, 463, 464
Chlorobenzen 371, 372, 373, 388, 399, 400, 478
Chloropren 441
Chlorowcowanie 87, 370—374
Chromofory, grupy chrom. 469, 474, 489
Chromogeny 469
Cukier drzewny 133, 355, 358, 359, 361
Cyjanoamidek wapniowy 287, 296—301
Cykloheksanol 407, 408, 465
Cykloheksanon 408, 409, 465
Czerń anilinowa 484
Czteroelektryk ołowiu 194, 350

DDT 66, 371, 495, 514
Depolimeryzacja 201, 230, 232, 424, 455
Destylacja azeotropowa 113, 115—117, 377, 400, 448
 — cząstkowa 112
 — ciągła (ropy) 174—176

- Destylacja rzutowa 111
 Detergenty 66, 350, 513
 Dwuazoniowe sole, związki 390
 Dwuazowanie 390—393
 Dwuchloroetylen 339, 341
 Dwumetyloanilina 391, 403, 405
 Dwunitrobenzen 380, 386
 Dwusiarczek węgla 291, 455, 457, 461
 Dwutlenek siarki 241, 242, 243, 244, 245
 Dwutlenek węgla 217, 218, 358, 406, 480
- E**kstrakcja 124, 128—129, 199
 Elektrochemia 120, 121, 122, 123, 274—292
 Elektrody 42, 283, 285, 291, 298
 Elektrolity 165, 278, 475
 Elektroliza 22, 120, 121, 275—280
 Elektrotermia 121, 281—290
 Emulgatory 418, 443, 513
 Enolizacja 392, 479
 Enzymy 362, 398
 Estryfikacja 115, 196, 350, 393—395, 434, 459
- Etanol 55, 346
 Etylen 36, 158, 166—167, 337, 341, 345, 347, 350
 Etynylowanie 337, 343, 344
- F**enol, fenole 22, 36, 126, 135, 202, 210, 213, 349, 367, 371, 389, 397, 399—400, 401, 407, 408, 447, 465
 Fermentacja butanolowa 314, 360, 362
 Fermenty, przemysł fermentacyjny, procesy fermentacyjne 352, 353, 358, 359, 361, 362
 Fluor, fluorowódor 274, 373, 374, 427, 438, 464, 514
 Fosfor, piece fosforowe, związki fosforowe 134, 288—290, 293, 305
 Fosforan amonowy, dwuamonowy 304, 305, 306, 308
 Fosforyty 289, 290, 303, 304, 305, 306
 Fosgen 405
 Fotosynteza, fotokataliza 107, 109, 370, 371, 372, 375
 Furfurol i pochodne 126, 357, 398, 448
- G**alalit 433, 439
 Gameksan 108, 371
 Gazol, gazolina 132, 159, 160, 327, 328
 Gaz generatorowy 216, 221
 — koksowniczy 162, 164, 209, 213, 313, 314
 — obiegowy 330, 331
 — syntezowy 213, 226, 227, 228, 313, 324, 326, 330, 333, 334
 — wodny 36, 161, 162, 215, 216, 222, 226, 228, 313
 — wytłewny 202, 205—206
 — ziemny 132, 159—160, 313, 345
 Gaz, gazownictwo 199, 207, 208—209, 214, 216
 Gazu oczyszczanie 134, 214, 314, 321, 326
 Generatory ciśnieniowe (Lurgi) 157, 217, 226
 — Didier-Bubiag 222, 228
 — fluidyzacyjne (Winkler) 115, 207, 222, 223, 224, 225, 333
- Generatory gazu wodnego 221
 — konwencjonalne 220, 228
 — Koppersa 220, 228
 — odciękowe (Thyssen-Galocsy) 217, 218, 222, 225
 — Pintscha-Hillebrandta 222, 228
 — pyłowe (Koppers-Totzek) 115, 222, 224—225
 Glicerogen, gliceryna 348, 360, 361, 399
 Glikol butylenowy 361, 442
 Glikol etylenowy 55, 347, 398, 415, 450, 466
- Glikoza 354, 357, 470
 Gliptale 451
- H**eksa 448, 465
 Heksandiol 408
 Heksogen (cyklonit) 515
 Hemiceluloza 355, 358
 Hormony, steroidy 495, 503
 Hydrofining 195
 Hydroliza 356, 358, 371, 388, 396—400, 452, 459, 470, 488
- I**ndygo, indygoidy 48, 480—481, 488
 Indygosole 473, 478, 482
 Izomeryzacja 192—194
 Izopren (metylobutadien) 440
- J**edwab sztuczny 18, 55, 62, 63, 437, 438, 454, 455
- K**aprolaktam 465—466
 Karbid, piece karb. 120, 134, 139, 145, 167, 168, 281—287, 297, 298—300
 Karborund (węglik krzemu) 287—288
 Kataliza, katalizatory, procesy k. 14, 82—107, 231, 235, 236, 237, 238, 254, 257, 258, 263, 264, 270, 312, 318, 324, 325, 331, 332, 352, 369, 372, 373, 376, 384, 385, 394, 397, 398, 407, 408, 411, 412, 443, 444, 461, 512
 Kataliza ciśnieniowa 84, 229, 318
 Katalizatory, dojrzewanie 326
 — organiczne 100
 — promotory, aktywatory 104
 — regeneracja 104, 105—107
 — sfluidyzowane 100, 333, 347, 350, 412
 — ujemne (inhibitory) 418, 443
 — zatrwanie 102, 231, 264
 Kauczuk naturalny 34, 437, 440, 441, 442, 443
 Kauczuk syntetyczny i sztuczny 66, 437, 440, 441
 Kazeina 37, 433, 454, 460, 461
 Ker 442
 Koks, koksownictwo 131, 132, 137, 138, 199, 207, 208—210, 215, 216, 221, 227, 284
 Koks ponafkowy 37, 291
 Kondensacja 196, 400, 415, 436, 443, 448, 465, 478, 484, 485
 Kontakty, piece k. 99, 100, 254, 264, 265, 326, 327, 330
 Konwersja, konwertowanie 142, 150, 162—163, 217, 218, 227, 256, 313

- Kopolimery, kopolimeryzacja 196, 341, 351, 403, 416, 417, 441, 442, 443, 445, 450, 463, 464, 473
- Korozja wodorowa 39, 161
- Krakowanie 46, 172, 176, 177, 178, 179, 440
- katalityczne 83, 171, 178, 181—184
 - termiczne 83, 171, 177, 178, 179—181
- Ksantogenian 455, 456, 457
- Kumen 37, 213, 349, 403
- Kwas adypinowy 351, 408, 423, 451, 464
- akrylowy i pochodne 445, 463
 - antranilowy 404, 480, 482
 - azotawy 381, 390, 486
 - azotowy 53, 54, 246, 260—273, 304, 305, 378, 380, 410, 434, 464
 - barbiturowy 403, 498
 - chlorooctowy 480, 481
 - chlorosulfonowy 252, 375
 - fosforowy 290, 303, 304
 - ftalowy 414, 415, 450, 489
 - hydroksynaftoesowy 406, 487
 - karboksylowy 346, 406, 466, 475
 - nikotynowy 339, 414
 - octowy 66, 343, 392, 439
 - siarkawy 114, 115, 357
 - siarkowy 52, 53, 146, 240, 241, 245—251, 269, 295, 303, 355, 374, 378, 392, 439, 458
 - solny 273, 274, 384, 392, 464
 - sulfanilowy 377
 - tereftalowy 466
- Kwasy naftalenosulfonowe 374, 377
- wielosulfonowe 401
- L**akiery nitrocelulozowe 50, 450
- Laktamy 423, 464, 466
- Lanital 454, 461
- Lateks 440, 443
- Leukozasady, leukozwiązki 473, 479, 481, 482, 483, 484
- M**asy plastyczne 14, 41, 62, 109, 213, 337, 351, 437, 460
- Materiały wybuchowe 146, 151, 394
- Metan 36, 127, 159—160, 218, 313, 314, 326
- Metanol 55, 66, 216, 312, 317—323, 388, 413
- Mocznik i pochodne 301—302, 405
- Metoda Alkacid 235, 315, 316
- BASF (kwas siarkowy) 248, 249
 - Bergiusa 161, 165, 238
 - Billiter-Leykam 280
 - Birkelanda-Eydego 261, 262
 - Brausa 244
 - Carbide a. Carbon Chem. 442
 - Carlsona 299
 - Casalego 259, 260
 - Castnera 277
 - Chemico 248—249
 - ciśnieniowo-perkolacyjna 355
 - Claudea 162, 259, 260
 - Cykloversion 184
 - Deacona 274
 - D.H.D. 185
 - Dowa i Bergiusa 399
 - Dubbsa 180
- Metoda dzwonowa (elektrolit.) 280
- Fausera 259, 260, 295
 - Ferrox-Koppersa 314
 - Fischera i Tropscha 216, 236, 312, 313, 328, 329, 332, 333
 - Franckego-Messerschmitta 162, 165
 - Franka i Caro 298, 299
 - Frolicha P. K. 322
 - Fryburska 227
 - Griesheim-Elektron 291, 342
 - Habera i Boscha 259, 260
 - Heumanna K. 480
 - Houdry 181—182, 183
 - Katasulf 315
 - komorowa 245—247
 - kontaktowa 245, 247—250
 - Kuczerowa 342
 - Kumenowa (Hocka) 349, 400
 - Lebidiewa 351, 442
 - Lindego (-Bronn) 162
 - Lindego (-Fraenkl) 157
 - Lurgiego (wytlewanie) 204, 205
 - Lurgiego-Chemie 242, 244
 - łukowa (wiązanie N) 262, 296
 - miedziana 455, 460
 - Mont-Cenis 259, 260
 - Mościckiego 261, 262
 - Müllera-Kühnego 242, 243
 - N.E.C. 259
 - nitrocelulozowa 434, 438
 - octanowa 395, 434, 439, 455, 459—460, 488
 - Odda 306
 - Orkla 242
 - Othmera 379
 - Paulinga 261, 269
 - Pfliegera 481
 - Phenosolvan 394
 - Raschiga 399
 - Reppego 342, 442
 - Roelena i Feissta 316, 326
 - rtęciowa (elektroliza) 277
 - Sandmayera 480
 - Schmidta-Meissnera 515
 - Seaborda 314
 - Suspensoid 184
 - synolowa 323, 331
 - syntinowa 323
 - Thylox 314, 315
 - Traubego 496, 500
 - T.V.A. 308
 - U.O.P. 193
 - Veliša 306
 - Wendlandta-Fischera 54, 157, 269—273
 - wiskozowa 439, 455—458
 - Zieglera 518
- N**aftalen i pochodne 66, 213, 402, 411, 412, 413, 480
- Naftoleany (naftole AS) 401, 406, 425, 486, 487, 488
- Naftole 389, 401, 486
- Naftyloaminy 386, 389
- Nawozy pomocnicze (sztuczne) 12, 292—294
- Nawozy azotowe 294—302,

Nawozy fosforowe 16, 302—307
— potasowe 307
— wieloskładnikowe 307—308
Nitrobenzen 126, 379, 380, 383, 384, 385
Nitroceluloza i pochodne 394, 395, 434, 438
Nitrochlorobenzen 387, 389
Nitrogliceryna 395, 515
Nitroparafiny 126, 380
Nitrowanie 378—381, 434
Nitryle, dwunitryle 388, 445, 463, 467
Nylon, nylonowanie 146, 351, 423, 451, 454, 455, 464, 465, 466

Octan winylu 337
Odgazowanie 200, 201
Odpylacze Cottrella 248, 249
Odwodornienie 88, 187, 233, 407, 409, 410
Oktanowa liczba 172, 179, 192, 331
Olefiny 166, 173, 178, 186, 187, 322, 350, 351, 395
Oleum 103, 251, 374

Pianki polistyrenowe 445
Piece Clausa 241, 243, 244
Piece łukowe 168, 258
Pirydyna, zasady pirydyniowe 37, 213, 367
Plastyfikatory 351, 394, 434, 438, 439, 441, 448
Poliamidy, włókna poliamidowe 423, 454, 463, 464—466, 489
Polichlorek winylu 341, 351, 433, 437
Poliestrowe tworzywa 450, 466
Polietylen, politeny 50, 351, 418, 435, 437, 444, 446
Polikondensacja 415, 419, 420, 421, 434, 435, 436, 441, 446, 448, 449, 450, 452, 460, 462, 464, 469, 470
Polimeryzacja 76, 104, 187, 188—191, 196, 351, 415—419, 435, 436, 437, 438, 441, 442, 443, 444, 455, 462, 465, 466
Polimery addycyjne 416, 417
— liniowe 417
— sieciowe 417
Półkoks 202, 203, 207, 227, 284
Półprodukty organiczne 152, 367, 368, 425, 426, 462
Prasmoła 197, 201, 202, 203, 206, 207
Preparaty przeciwgruźlicze 495, 510
Procesy addycyjne 415, 463
— ciągle 114, 117—119, 151, 179, 196, 215, 216, 217, 226, 282, 297, 387, 410, 439, 458, 459
— egzotermiczne 215, 253, 264, 297, 301, 319, 355, 379, 385, 390, 407, 411, 413, 418, 444, 448, 459
— endotermiczne 215, 226, 242, 261, 288
— okresowe 215, 222, 226
— rafinacyjno-ciśnien. 233, 236
— redukowania 382, 383, 384, 385
— reformowania termicznego i katalitycznego, poliformingowe i pokrewne 184, 185, 186
— scukrzania celulozy 354, 355, 356—357

Propan 127, 173, 186, 235
Propylen 189, 345, 348, 349, 399, 403

Raneya kontakt (nikiel) 99
Rapidogeny 487
Raschiga pierścienie 107, 246, 247, 256
Reakcje ciśnieniowe 75—80
— fotochemiczne i fotokatalityczne 107—110
— Friedela i Craftsa 419, 420
— gazowe 73, 74
— Grignarda 396, 452
— Kolbego i Schmitta 406
— Sandmayera 373
— sprzęgania 391, 392, 486
— Würtza 452
Redukcja 83, 102, 103, 483
Rezole, rezytole, rezyty 447
Ropa naftowa 17, 48, 170, 174—176, 345
Rozpuszczalniki 123—130, 196, 394, 422

Saletra: chilijska (sodowa) 261, 293
— wapniowa 296, 306
Siarczan amonowy 135, 293, 295
Siarczan sodowy 252, 483
Siarczek sodowy 252, 253, 458, 484
Siarczek węgla 241, 291—292
Siarka 34, 49, 241—244, 249, 315, 441, 483
Siarkowodór 242, 243, 244, 314, 315, 316
Silanole 452
Silikony (związki krzemooorganiczne 197, 437, 451, 452—453
Składniki biernie 391, 392, 393, 425, 486
Składniki czynne 392, 425, 486
Smar silikonowy 453
Smary, oleje smarowe 123, 124, 195—198
Smola węglowa 211—213
Soda żrąca 274, 280
Stapianie alkaliczne 400—402
Styren i pochodne 109, 403, 415, 418, 438, 441, 442, 444, 464
Substancje powierzchniowo-czynne, zwilżające itp. 43, 44, 103, 487, 513
Sulfonoamidy 495, 502—503
Sulfonowanie 114, 117, 374—378
Superfosfat, przemysł s. 293, 302, 303—304, 306
Superpoliamidy 421, 465
Synteza acetonu 349
— alkoholi wyższych 323
— amoniaku 47, 76, 216, 253—260, 266, 270, 295, 308, 319
— barwników 368, 485
— butadienu i pokr. 344
— Fischera-Tropscha 140, 141, 316, 325, 326, 327, 335, 336, 513
— garbników 513, 514
— indyga 480—481
— insektycydów 514
— izobutanolu 322, 323
— izozwiązków 334
— keru 351
— kwasu nikotynowego 423
— metanolu 317—322
— „okso“ 322
— olefin 333

- Synteza Rochowa 452
 — węglowodorów 323—336
 — — aromatycznych 334, 420
 Syntezy z acetylenu 336—344
 — z olefin 345—351
 — z CO i H₂ 311—317, 318, 320, 332, 335
 Sześciometylenodwuamina 351, 388, 451, 464
 Szkło organiczne 343, 446

Tioindygo 478, 480, 481, 482
 Tlen 135, 157, 217, 218, 225, 269, 272, 410
 Tlenek etylenu 346, 347, 446
 Tlenek węgla 216, 256, 312, 319
 Tlenki azotu 246, 247, 262, 265, 266, 267, 268, 269, 271, 308
 Toluen 211, 367, 373, 380, 412, 426
 Trójchloroetylen (Tri) 339
 Trójfluorek boru 114
 Trójnitoluen 380
 Tworzywa plastyczne 18, 66, 173, 419, 432, 435, 438, 439
 Tworzywa epoksydowe 446
 —, fenoplasty 213, 395, 446, 449
 — melaminowe 449
 — mącznikowe 449
 — poliamidowe 451
 — polistyrenowe 437, 445
 — poliwinylowe 445
 — termoplastyczne 435, 436, 447, 463, 465
 — termoutwardzalne 436, 447
 —, tioplasty 443

Utlenianie 88, 157, 199, 346, 404, 409—414, 422, 480
 Utlenianie amoniaku 246, 262, 263—272,
 Uwodornianie 88, 141, 150, 197, 199, 229—240, 322, 383, 406—408, 512

Wanilina 55, 495
 Wariaminy 487
 Wełna 460, 470
 Węgiel aktywny 43, 44, 167, 214, 319, 327
 Węgle brunatne 127, 202, 206, 221, 222, 227, 228, 237
 — kamienne 201, 202, 237, 238
 Węgiel boru 121, 291

 Węglowodory 132, 146, 198
 Węglowodory alifatyczne i parafinowe 129, 173, 187, 188, 203, 312, 394, 328, 333, 413, 441
 — aromatyczne 123, 178, 214, 239, 411
 — nienasycone 178, 189
 — szeregu acetylenowego 336
 — — etylenowego 336
 — typu benzynowego 323, 327
 Winylowanie 337, 338
 Witaminy 213, 362, 495, 504—506
 Właściwości przeciwstukowe benzyn 171, 192, 194
 Włókno albuminowe 461
 — cięte 458, 461
 — kazeinowe 461
 — nylonowe 455
 — octanowe 472, 489
 — poliakrylonitrylowe 454, 463
 — poliestrowe 454
 — poliuretanowe 454
 — poliwinylowe 454, 455, 463, 488
 — proteinowe 461
 — roślinne 470
 — syntetyczne 18, 37, 351, 417, 423, 439, 451, 453, 454, 461, 462—463, 470, 473, 488
 — sztuczne 11, 133, 394, 453, 454, 561
 — terylenowe 450, 467
 — wipolanowe 461
 — zwierzęce 469, 470
 Wodorotlenek sodowy, potasowy 400, 401
 Wodór 36, 158, 160, 161—166, 216, 229, 233, 235, 253, 312, 382, 383, 407
 Wypełniacze 448
 Wytłewanie węgla 198, 199, 201—207, 228

Zagazowanie 199, 214—229
 — koksu, węgla brunatnego 255
 — podziemne 199, 229
 —, systematyka 218—220
 Zmiękczacze kauczuków 512
 Związki dwuazoniowe 391
 — siarki 314, 316, 325
 — tetrazoniowe 391

Żel kwasu krzemowego 214, 452
 Żużle Thomasa 302, 306
 Żywyce alkidowe i gliptalowe 450



PAŃSTWOWE
WYDAWNICTWA
TECHNICZNE

polecają

E. Kwiatkowski

ZARYS TECHNOLOGII CHEMICZNEJ WĘGLA KAMIENNEGO

(s. 388, rys. 44, tabl. 31, oprawa płócienna)

W książce tej uprzyświecniono czytelnikowi cały nowoczesny i przelomowy dorobek, który na pozycję węgla w technice i gospodarce rzucił w ostatnich dziesięcioleciach nowe światło i otworzył dalekie i pociągające perspektywy rozwojowe.

Autor we właściwy mu syntetyczny sposób omówił całokształt zagadnień utylizacji węgla jako surowca chemicznego i materiału opałowego z uwzględnieniem gospodarczego i technologicznego znaczenia każdego procesu oraz etapów rozwojowych różnych metod chemicznej przeróbki. Indeks najcenniejszych dzieł z literatury fachowej polskiej i zagranicznej pozwoli czytelnikowi na uzupełnienie swych studiów w dowolnie wybranym zakresie.

Książka przeznaczona jest dla inżynierów i techników, dla studiujących i ekonomistów zainteresowanych zagadnieniem racjonalizacji wykorzystania węgla.

Cena książki zł 35.—

Do nabycia

w Księgarniach „DOMU KSIĄŻKI”

BIBLIOTEKA TECHNICZNA
ZAPLADY MECHANIKI I MASZYN