

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 7

LIPIEC 1953

T R E Ś Ć:

	Str.		Str.
M. Niesiołowski — Rozwój przemysłu chemicznego w Polsce Ludowej	325	W. Świętosławski i D. Rostańska — Własności fizykochemiczne zasad lutydynowych (komunikat) . .	366
W. Świętosławski — Drogi rozwoju przemysłu koksochemicznego	328	W. Świętosławski, A. Bylicki i D. Rostańska — Zasady chinolinowe z polskiej smoły węglowej (komunikat)	367
A. Orszagh — O badaniu mieszanin ciekłych	333	W. Świętosławski i A. Bylicki — Otrzymywanie kwasu izonikotynowego z frakcji zasad lutydynowych smoły węglowej (komunikat)	368
T. Gruberski — Metody oznaczania zawartości naftalenu w olejach smoły węglowej	336	T. Niewiadomski, R. Szczepanik i M. Wnek — Zarys przebiegu i wyniki współpracy pomiędzy Instytutem Chemii Ogólnej a przemysłem koksochemicznym	369
K. Zięborak — Oczyszczanie naftalenu od związków siarki	339	M. Struszyński i Z. Bellen — Oznaczanie kwasu chinolinowego w surowym kwasie chinolinowym . .	371
Z. Lisicki — Badania oleju karbolowego jako mieszaniny poliazetropowej	342	J. Bereski, E. Grylik, F. Kammer, St. Mrowec, Z. Pleci i T. Westfalewicz — Badania nad czasem trwania reakcji powstawania supertomasyny	373
K. Zięborak i T. Bogucki — Związki siarki w olejach obojętnych ze smoły węglowej	345	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM	
J. Werle — Otrzymywanie pseudokumenu ze smoły węglowej	347	R. Szczepanik — Izomeryczne monometylonaftaleny, IV	375
A. Bylicki — Smoła węglowa jako źródło zasadowych związków organicznych	351	ZE SWIATA , ,	379
D. Rostańska — Własności fizykochemiczne zasad pirydynowych	357	KRONIKA , ,	381
D. Rostańska — Odaromatyzowanie benzyny na drodze azeotropowej destylacji z zasadami pirydynowymi	361		

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		Page
М. Неселовский — Развитие химической промышленности в Демократической Польше 22.VII.44 — 22.VII.53.	325	Development of Polish Chemical Industry 22. VII. 44—22.VII. 53 — by M. Niesiolowski	325
В. Свентославский — Пути дальнейшего развития коксохимической промышленности	328	The Way of Development of Coke By-Products Industry — by W. Świętosławski	328
А. Оршаг — Исследования жидких смесей	333	Investigation of Liquid Mixtures — by A. Orszagh	333
Ф. Груберский — Методы определения нафталина в маслах из угольной смолы	336	The Methods of Determining Naphthalene in Coal Tar Oils — by T. Gruberski	336
К. Земборак — Очистка нафталина от серных соединений	339	Purification of Naphthalene from Sulphur Compounds — by K. Zięborak	339
С. Лисицкий — Исследование карболового масла как поликомпонентной смеси	342	Investigation of Phenol Oil as Polyazeotropic Mixture — by Z. Lisicki	342
К. Земборак и Ф. Богущкий — Соединения серы в нейтральных маслах выделенных из угольной смолы	345	Sulphur Compounds in Neutral Oils from Coal Tar — by K. Zięborak and T. Bogucki	345
Я. Верле — Получение псевдокумена из угольной смолы	347	Pseudocumene from Coal Tar — by J. Werle	347
А. Былицкий — Угольная смола в качестве источника основных органических соединений	351	Coal Tar as Origin of Basic Organic Compounds — by A. Bylicki	351
Д. Ростафинская — Физико-химические свойства пиридиновых оснований	357	Physico-Chemical Properties of Pyridine Bases — by D. Rostafińska	357
Д. Ростафинская — Дезароматизация бензина азеотропной дестилляцией с пиридиновыми основаниями	361	Dearomatization of Gazoline by Means of Distillation with Pyridine Bases — by D. Rostafińska	361
В. Свентославский и Д. Ростафинская — Физико-химические свойства лутидиновых оснований	366	Physico-Chemical Properties of Lutidine Bases — by W. Świętosławski and D. Rostafińska	366
В. Свентославский, А. Былицкий и Д. Ростафинская — Содержание хинолиновых оснований в польской угольной смоле	367	Quinoline Bases from Polish Coal Tar — by W. Świętosławski, A. Bylicki and D. Rostafińska	367
В. Свентославский и А. Былицкий — Получение изоникотиновой кислоты из фракции угольной смолы содержащей лутидиновые основания	368	Obtainig Isonicotinic Acid from the Lutidine Bases Fraction of Coal Tar — by W. Świętosławski and A. Bylicki	368
Ф. Невядомский, Р. Щепаник и М. Внзек — Сотрудничество Института Общей Химии с коксохимической промышленностью	369	Cooperation between the Institute of General Chemistry and the Coke By-Products Industry — by T. Niewiadomski, R. Szczepanik and M. Wnęk	369
М. Струцынский и С. Беллен — Определение хинолиновой кислоты в сырой хинолиновой кислоте	371	Determination of Quinoline Acid in Crude Acid — by M. Struszyński and Z. Bellen	371
И. Береский, Е. Григлик, Ф. Каммер, Ст. Мровец, С. Плетти и Ф. Вествалевич — Исследования в связи с образованием „супертomasина”	373	Investigation of the Time of Formation of Calcinated Phosphate — by J. Bereski, E. Grylik, F. Kammer, St. Mrowec, Z. Pletti and T. Westfalewicz	373
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Р. Щепаник — Изомерные монометилнафталины (IV)	375	Isomeric Monomethylnaphthalenes, Part IV — by R. Szczepanik	375
ЗА РУБЕЖОМ	379	FROM THE WORLD	379
ХРОНИКА	381	CHRONICLE	381

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

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze.

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

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

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

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

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

Dotyczy to przyjmowania prenumeraty przez Urzędy Pocztowe i listonoszy.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

KOMITET REDAKCYJNY: mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, prof. Bretsznajder Stanisław, prof. Świętosławski Wojciech, prof. Urbański Tadeusz, prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny inż. F. Wajnóg.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

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

Podpisano do druku 24.VII.53 r. Druk ukończ. 29.VII.53 r. Obj. 3³/₄ ark. druk. 11,2 ark. wyd. Nakład 2712 + 35
Papier druk sat. V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Prasa”, Warszawa, Smolna 12. Z. 1193 4-B-16985

Rozwój przemysłu chemicznego w Polsce Ludowej 22.VII.1944 – 22.VII.1953

66.013. 1 (438)

M. Niesiolowski

W codziennej walce o realizację przez przemysł chemiczny zadań Planu 6-letniego i narodowych planów gospodarczych przywykliśmy patrzeć przede wszystkim w przód, na wyznaczoną metę zadań i celów jakie przemysł nasz ma osiągnąć. Jeżeli rzucimy niekiedy okiem wstecz na przebytą drogę to zwykle nie dalej jak do roku 1949. Po prostu po to, aby skontrolować jak przebiega dotychczasowe wykonanie Planu 6-letniego i jak kształtuje się dynamika rozwojowa naszego przemysłu w stosunku do tego właśnie okresu, który stanowi start do wielkich zadań sześciolecia.

Dziewiąta rocznica utworzenia Polskiego Komitetu Wyzwolenia Narodowego i Manifestu Lipcowego powinna nas jednak zmusić do głębszych refleksji. Warto bowiem ocenić i podsumować dotychczasowe osiągnięcia przemysłu chemicznego na całym etapie drogi przebytej w Polsce Ludowej i porównać te wyniki ze stanem z okresu międzywojennego. Poszerzona w ten sposób perspektywa pozwoli nam dać lepszą ocenę osiągniętych już wyników, mimo szeregu poważnych jeszcze niedociągnięć, a nawet dotkliwych niepowodzeń, które tak często przesłaniają nam obraz przebytej drogi i tych wielkich trudności, jakie na drodze tej zostały pokonane.

Sięgnijmy najpierw do okresu przedwojennego.

Przemysł chemiczny w Polsce przedwrześniowej wykazywał w stosunku do wielkich bogactw naturalnych kraju zdecydowany niedorozwój i zacofanie.

Mimo nieprzebranych pokładów węgla kamiennego i brunatnego przemysł oparty o chemiczną przeróbkę węgla był niezwykle słabo rozwinięty. Kraj nasz w tym czasie zamiast rozbudować przemysł koksochemiczny w celu ograniczenia importu drogich półproduktów organicznych i gotowych wyrobów chemicznych, prowadził prymitywną gospodarkę bezpośredniego spalania węgla. Zamiast eksportować wyroby chemiczne oparte o przetwórstwo węglowe, eksportowano węgiel i to niejednokrotnie po cenach dumpingowych. Zważywszy, że ogólna wartość produktów koksovania jest przeszło czterokrotnie wyższa od wartości węgla, fakty te stanowią miarę ówczesnego marnotrawstwa gospodarczego. A przecież koksovanie to dopiero pierwszy etap chemicznej przeróbki węgla w której otrzymuje się koks, gaz, benzol surowy i smołę. Dalsza przeróbka smoły daje szereg jeszcze cenniejszych półproduktów organicznych i w ten sposób wielokrotnie powiększa wspomnianą dysproporcję na odcinku ekonomicznego wykorzystania węgla. W okresie przedwojennym istniały w Polsce tylko dwie destylarnie smoły nie mogące oczywiście stworzyć właściwej bazy półproduktów organicznych dla przemysłu chemicznego. Na niekorzystny ten stan zwracali uwagę zarówno chemicy jak i ekonomiści. Jednakowoż liczne te głosy oraz cenne prace naukowe w tej dziedzinie nie były

wykorzystywane przez ówczesne sfery rządzące i trafiały w próżnię. Wyniki tego braku troski o właściwy rozwój przemysłu koksochemicznego w Polsce jako zasadniczej bazy dla rozwoju dalszych gałęzi przemysłu chemicznego były takie, że kraj nasz należał w omawianej dziedzinie do wyjątkowo zacofanych, mimo swych wielkich bogactw węglowych. Przyjmując bowiem, iż jednym z podstawowych wskaźników w rozwoju przemysłu jest stosunek ogólnej ilości wydobytego węgla do ilości węgla poddanego chemicznej przeróbce stwierdzić trzeba, że wskaźnik ten dla Polski kształtował się znacznie niżej od przeciętnej ogólnoświatowej. Już po roku 1946, tj. w okresie gdy przeróbka węgla wzrosła w Polsce dwukrotnie w stosunku do okresu przedwojennego, wskaźnik ten wynosił (1947) jeszcze przeszło dwukrotnie mniej od ogólnej przeciętnej, a bardzo daleko odbiegał od wskaźników krajów przodujących w dziedzinie przemysłu, co obrazują następujące dane:

ZSRR	24%
Belgia	22%
Francja	22%
U.S.A.	20%
Polska	9%

W dalszej konsekwencji tego stanu rzeczy, przemysł organiczny w ówczesnej Polsce był prawie całkowicie oderwany od swej naturalnej bazy surowcowej. Produkcja barwników opierała się skutkiem tego w przeważającej mierze o wprowadzane z zagranicy półprodukty organiczne wykazując w ostatnich latach przedwojennych brak dynamiki rozwojowej. Podobnie przedstawiała się sytuacja w przemyśle farmaceutycznym uzależnionym również w poważnej mierze od półproduktów organicznych. Przemysł ten w Polsce nie był zasadniczo przemysłem samodzielnym. Importowano półprodukty organiczne do produkcji leków, a nawet gotowe specyfiki, które w kraju jedynie konfekcjonowano. Wynikało to z faktu, że poważna część ówczesnego przemysłu farmaceutycznego stanowiła filie koncernów zagranicznych (Ciba, Bayer, Wander, La Roche), dla ominięcia barier celnych. Przy produkcji nielicznych wyrobów opartych na własnej syntezie pracowano na drogich patentach zagranicznych. Przetwórczy przemysł organiczny reprezentowany był przez jedną większą i dwie małe fabryki barwników, jeden duży zakład o produkcji mieszanej barwnikarsko - farmaceutycznej, jeden duży zakład farmaceutyczny oraz kilkadziesiąt niewielkich wytwórni farmaceutycznych.

Drugie z kolei największe bogactwo naturalne Polski tj. olbrzymie pokłady soli kamiennych również były w okresie przedwojennym słabo wykorzystane pod względem przemysłowym. W dwóch większych zakładach produkowano

sodę kalcynowaną i kaustyczną. Ponadto parę mniejszych zakładów produkowało w oparciu o ten surowiec niewielkie stosunkowo ilości kwasu solnego, siarczanu sodu, siarczku sodu itd. O stopniu niewykorzystania bogatych złóż soli kamiennej świadczy m.in. taki fakt, iż sprowadzaliśmy z zagranicy duże ilości tak prostego produktu jak kwas solny (w roku 1938 — 600 ton). Największym jednak przestępstwem z tego okresu było poważne zaniedbanie w dziedzinie rozwoju przemysłu opartego o elektrolizę soli kamiennej dającą ług sodowy, chlor, kwas solny, sól metaliczny. Nikły zakres produkcji opartej o elektrolizę soli kamiennej najlepiej charakteryzuje ówczesne zacofanie przemysłu chemicznego w Polsce. Do słabego wykorzystania pod względem przemysłowym bogatych złóż soli przyczyniał się jeszcze fakt, iż produkcja obu fabryk sody, należąca do belgijskiego koncernu Solvaya była poważnie hamowana na rzecz innych fabryk tego koncernu, w wyniku czego fabryki te pod względem wielkości produkcji stały na 13 i 14 miejscu w Europie przy ogólnej ilości 24 fabryk.

Pozostałe gałęzie przemysłu nieorganicznego również wykazywały poważny niedorozwój a produkcja ich, oprócz związków już wymienionych, obejmowała wyroby najprostsze tj. siarczan glinu, aluny, fosforany itd.

Produkcja kwasu siarkowego w okresie międzywojennym koncentrowała się w Polsce głównie w fabrykach zainstalowanych przy prażalniach blendy cynkowej. Tak więc np. w roku 1929 około 93% kwasu siarkowego wyprodukowano w tych fabrykach. W roku 1935 udział ten spadł do 74% w związku z silnym kryzysem jaki przeżywało w tym czasie hutnictwo cynkowe. Na osiąganym w tym czasie poziomie produkcji kwasu siarkowego odbijało się niekorzystnie zacofanie naszego rolnictwa oraz kryzys związany ze spadkiem cen na płody rolne, powodujący poważne zmniejszenie zużycia superfosfatu.

W obu tych dziedzinach produkcji, tj. kwasu siarkowego i superfosfatów, zajmowaliśmy w Europie jedno z ostatnich miejsc. Dodać przy tym należy, że bogate złoża anhydrytu i gipsu również były niewykorzystane mimo cennych prac naukowych i pozytywnych wyników osiągniętych przez prof. Zawadzkiego i jego współpracowników w zakresie produkcji kwasu siarkowego z anhydrytu i gipsu. Wręcz katastrofalnie przedstawiała się sytuacja na odcinku gospodarki tak cennym surowcem jak drewno, które stanowi główną bazę surowcową dla przemysłów celulozowo-papierniczego i włókien sztucznych. Rządy sanacyjne dla zdobycia niewielkiej stosunkowo ilości dewiz zezwalały na wyrab i wywóz tak wielkich ilości drewna, że stan ten stał się przedmiotem poważnych alarmów. Liczne głosy ekonomistów i chemików oceniały ówczesną sytuację na tym odcinku jako klęskę narodową. Wywoziliśmy za bezcen drewno, sprowadzając z zagranicy gotową celulozę i papier, przy czym równocześnie z 32 zakładów i wytwórni celulozowo - papierniczych istniejących wówczas w Polsce czynne były tylko 24 zakłady.

Włókna sztuczne produkowane były przez 3 fabryki. Przemysł ten był również całkowicie prawie oderwany od krajowej bazy surowcowej, gdyż mimo dużych bogactw leśnych i dużego eksportu drewna, celulozy wiskozowej dla tego przemysłu w Polsce w ogóle nie produkowano. Przemysł gumowy obejmujący kilka zakładów nie podejmował prób zmniejszenia importu kauczuku przez zorganizowanie produkcji regeneratu z odpadków gumowych względnie rozwinięcie produkcji syntetycznego kauczuku w oparciu o karbid (acetylen) względnie spirytus. Niewielka produkcja syntetycz-

nego kauczuku (keru) oparta o alkohol etylowy miała z uwagi na swą niewielką skalę charakter doświadczalny, pozbawiony jeszcze efektów ekonomicznych.

Przemysł farb i lakierów opierał swą produkcję na surowcach sprowadzanych głównie z Niemiec, a niewielkie wytwórnie tej gałęzi przemysłu były wyjątkowo prymitywne.

Przemysł tworzyw sztucznych prawie że nie istniał, gdyż produkowano jedynie niewielkie ilości bakelitu i galaitu.

Najlepiej stosunkowo przedstawiał się w Polsce przedwrześniowej przemysł związków azotowych, gdyż obok wielkiej fabryki w Chorzowie i dwóch mniejszych zakładów wybudowano z funduszy państwowych i uruchomiono w roku 1928 dużą fabrykę związków azotowych w Tarnowie.

Charakteryzując ogólnie stan przemysłu chemicznego w Polsce w okresie lat 1919 — 1939 powiedzieć można, iż poważny jego niedorozwój stanowił z jednej strony przykrą spuściznę polityki zaborców, z drugiej zaś — był wynikiem ówczesnych stosunków politycznych i gospodarczych w Polsce sanacyjnej. Poważne kapitały obce tkwiące w przemyśle polskim w okresie zaborów, dzięki sanacyjnej polityce wyprzedzały majątku narodowego, coraz silniej z roku na rok zwiększały swój udział w polskim przemyśle chemicznym. Obrazują to następujące dane:

w roku 1929	kapitał obcy	wynosił	40%
„ 1933	„ „ „		50%
„ 1936	„ „ „		70%

W rękach kapitału zagranicznego znajdowały się prawie wszystkie ważniejsze fabryki chemiczne (z wyjątkiem przemysłu azotowego). A więc obie fabryki sody finansowane były przez kapitał belgijski jak i wszystkie fabryki włókien sztucznych; Pabjanice — przez szwajcarski, Tarchomin — przez francuski itd. Kapitał ten był zainteresowany w tym aby Polska była przede wszystkim rynkiem zbytu dla gotowych i uszlachetnionych produktów z zagranicznych zakładów macierzystych, a w kraju tolerowano jedynie produkcję artykułów mniej wartościowych ze względu na koszty transportu.

Ten smutny stan przemysłu chemicznego w Polsce w latach międzywojennych poważnie pogorszył się w okresie najazdu hitlerowskiego oraz przeszło 5 letniej okupacji, w czasie której polityka okupanta zmierzała do systematycznego i celowego zniszczenia polskiego przemysłu chemicznego.

Wyzwolenie Polski przez Zwycięską Armię Radziecką i odrodzone Wojsko Polskie zastało krajowy przemysł chemiczny kompletnie zniszczony i zdewastowany. Przy tym przemysł ten na Ziemiach Odzyskanych był jeszcze silniej zniszczony niż na ziemiach starych — z małymi wyjątkami leżał dosłownie w gruzach.

Warto więc w tym miejscu szczegółowiej nieco przypomnieć sobie jaki był stan przemysłu chemicznego bezpośrednio po wyzwoleniu. Ten jak gdyby bilans otwarcia dla roku 1945 uzmysłowi najlepiej drogę jaką przebył przemysł chemiczny w Polsce Ludowej.

Oto trochę danych ogólnych.

Według obliczeń przeprowadzonych w sposób możliwie ostrożny zniszczenia i straty wskutek działań wojennych i celowej polityki okupanta wynosiły około 52% bilansowej wartości wszystkich zakładów, które w roku 1945 należały do ówczesnego Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego. Wiele zakładów na ziemiach starych było zupełnie zniszczonych, w innych okupant zdemontował i wywiózł szereg podstawowych albo wszystkie urządzenia fabryczne.

Spośród zakładów, które zdołały się jako tako uchronić od pożogi wojennej, większość stanowiły obiekty stare tj. przekraczające wówczas 20 lat istnienia. Na Ziemiach Odzyskanych sytuacja przedstawiała się jeszcze gorzej. Około 26% fabryk było zupełnie zniszczonych, wymagało całkowitej odbudowy, 50% posiadało poważniejsze zniszczenia wymagające bądź częściowej odbudowy bądź też większych remontów, a jedynie 24% nadawało się do uruchomienia po przeprowadzeniu drobniejszych napraw i remontów. Dodać należy, że wielkie nowoczesne kombinaty chemiczne wybudowane przez hitlerowców w czasie drugiej wojny światowej jak Kędzierzyn, Blachownia, „Anorgana“ były prawie całkowicie zniszczone i pozabawione urządzeń. Wśród pozostałych mniejszych zakładów, ocalałych i zniszczonych, przeważały podobnie jak w reszcie ziem Polski zakłady bardzo stare, gdyż około 53% pochodziło jeszcze sprzed pierwszej wojny światowej.

A oto kilka przykładów obrazujących stan w jakim znajdowały się w roku 1945 poszczególne fabryki.

Z Zakładów Przemysłu Azotowego w Tarnowie okupant wywiózł w r. 1944 około 80% urządzeń załadowanych na przeszło 1000 wagonów kolejowych w ciągu trwającej przez 6 miesięcy ewakuacji. W fabryce elektrod węglowych w Raciborzu budynki spalone lub zburzone w 60% a urządzenia wewnętrzne wywiezione lub zniszczone w 90%. Z wielkiego kombinatu Oświęcim — Dwory, wybudowanego przez hitlerowców w czasie minionej wojny krwawą pracą więźniów obozu koncentracyjnego, prawie wszystkie urządzenia produkcyjne zostały wywiezione. Podobnie okupant wywiózł urządzenia i aparaturę z fabryk: „Azot“ w Jaworznie, i barwników w „Winnicy“ pod Jabłonną (fabryka ta w ogóle przestała istnieć). W zakładach chemicznych „Boruta“ w Zgierzu hitlerowcy zlikwidowali jeszcze w toku wojny szereg oddziałów produkcyjnych, pozostawiając tylko parę przeznaczonych na produkcję dla potrzeb wojennych. Wywieziono również całkowicie urządzenia z licznych fabryk, szczególnie posiadających nowsze urządzenia, wywieziono wszelkie najcenniejsze aparaty lub części aparatów. W przemyśle włókien sztucznych fabryka w Myszkowie została zupełnie zlikwidowana, a fabryki w Tomaszowie i Chodakowie bardzo silnie zdewastowane. Szczególnie w Tomaszowie stan był ciężki wobec zniszczenia części budynków, zasypania kanałów, wywieżenia niektórych części urządzeń oraz bardzo złego stanu maszyn wskutek zupełnego braku konserwacji w czasie wojny. Istniejące przed wojną fabryki ultramaryny w Warszawie i Kaliszu legły w gruzach. W fabryce wyrobów gumowych w Grudziądzu budynki zostały bardzo poważnie zniszczone. Na Ziemiach Odzyskanych prócz fabryk już wymienionych kompletnie zniszczone były fabryki kwasu siarkowego i nawozów fosforowych w Gdańsku i Szczecinie, wywieziono wszystkie urządzenia z fabryk włókien sztucznych w Gorzowie i Żydowcach, przy czym ta ostatnia miała bardzo silnie zniszczone budynki.

Przytoczone dane liczbowe oraz podane przykłady obrazują w jak ciężkim stanie znalazł się polski przemysł chemiczny bezpośrednio po wyzwoleniu. Dziś patrząc na wielkie osiągnięcia jakimi może się on poszczycić, trzeba sobie wyraźnie powiedzieć, że droga, która do nich doprowadziła, nie była łatwa. Tym więcej zasługują na przypomnienie poszczególne etapy rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce Ludowej.

W roku 1945 przemysł chemiczny, podobnie jak wiele innych przemysłów w Polsce, był w ciężkiej sytuacji nie tylko ze względu na omówione zniszczenia wojenne, ale

również skutkiem silnego braku kadr fachowych. Doświadczeni fachowcy masowo wyginęli w hitlerowskich obozach koncentracyjnych i więzieniach, czy też wskutek działań wojennych, a dopływu nowych kadr fachowych nie było zupełnie z powodu zamknięcia przez okupanta wyższych uczelni.

Mimo tych wielkich trudności, twórczy entuzjazm robotników i personelu inżynieryjno - technicznego oraz całej administracji przemysłu chemicznego potrafił doprowadzić w warunkach nowego ustroju i w oparciu o braterską pomoc ZSRR do szybkiego uruchomienia poszczególnych zakładów i to nawet tak zniszczonych jak fabryka elektrod węglowych, która ruszyła już po 8 miesiącach wyężonej pracy.

W ciągu 1945 roku na całym terytorium państwa uruchomiono już około 62% zakładów podległych ówczesnemu Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego.

W roku 1946 uruchomiono dalsze 20% zakładów chemicznych przeważnie bardzo silnie zniszczonych. W roku 1947 rozpoczęto produkcję w 6.5% zakładów najwięcej zniszczonych.

Ogółem na 31.XII.1947 było już czynnych 88,5% fabryk chemicznych podległych b. CZPChem. Pozostałe 12,5% były to obiekty prawie zupełnie zniszczone lub całkowicie nie posiadające urządzeń fabrycznych.

W wyniku postępującej tak szybko odbudowy zniszczonych fabryk i ich uruchamiania zwiększała się z roku na rok coraz silniej potencjał i osiągany poziom produkcji przemysłu chemicznego.

Dynamika wzrostu była tak silna, że w roku 1947 poważnie przekroczone już wartości produkcji chemicznej z okresu przedwojennego, przy czym spośród wszystkich gałęzi przemysłu, jedynie przemysły metalowy i energetyczny mogły się wykazać w tym czasie silniejszą nieco dynamiką rozwojową.

W latach 1947 — 1949 działalność gospodarcza przemysłu chemicznego objęta została w ramach gospodarki ogólnonarodowej Ustawą z dnia 2 lipca 1947 r. o 3-letnim Planie Odbudowy Gospodarczej.

Już w pierwszym roku planu 3-letniego (1947), przekraczając ogólny poziom produkcji przedwojennej mierzonej wartością według cen niezmiennych, poważnie przekroczone w szeregu podstawowych wyrobów poziom produkcji z roku 1938.

Rok 1949 zamknął wykonanie planu 3-letniego przez przemysł chemiczny w 101,7%.

Ustawa z dnia 21 lipca 1950 r. o 6-letnim Planie Rozwoju Gospodarczego i Budowy Podstaw Socjalizmu wyznaczyła przemysłowi chemicznemu zadania wyjątkowe. Ma on osiągnąć w tym czasie najsilniejszą ze wszystkich podstawowych przemysłów w Polsce Ludowej dynamikę produkcji i stać się drugim po węglu, największym przemysłem narodowym. W stosunku do roku 1949 przemysł nasz ma osiągnąć wskaźnik wzrostu 340.

Pierwsze trzy lata Planu 6-letniego zostały wykonane z poważną nadwyżką (111%) osiągając wskaźnik wzrostu w stosunku do 1949 roku 203, co stanowi 60% zadań przypadających na cały okres Planu 6-letniego. Narodowy Plan Gospodarczy na rok 1953 ustala dla przemysłu chemicznego wielkość produkcji globalnej według cen niezmiennych na poziomie przewidzianym w planie 6-letnim dla roku 1954. Liczby te wskazują na to, iż mimo nieosiągnięcia zadań Planu 6-letniego na odcinku wielu kluczowych wyrobów, ogólny rozwój przemysłu chemicznego jest jednak olbrzymi i jak dotąd przekraczający nawet zadania Planu 6-letniego dla minionego okresu i roku 1953.

Dotychczasową dynamikę rozwojową przemysłu chemicznego w stosunku do okresu przedwojennego w poszczególnych latach najlepiej zobrazują wskaźniki wzrostu produkcji niektórych ważniejszych wyrobów.

Rok 1937 = 100

Nazwa wyrobu	Rok 1946	Rok 1947	Rok 1949	Rok 1952
Superfosfaty	97,3	112,3	249,0	262,8
Azotniak	145,7	172,0	248,6	252,7*)
Saletrzak	196,3	372,0	584,0	594,7*)
Soda kalcynowa	—	101,0	167,5	186,7
„ kaustyczna	70,3	140,4	256,4	324,7
Barwniki ogółem	77,2	104,0	188,4	222,2
Jedwab sztuczny	55,0	90,0	138,0	182,5
Włókna cięte	130,0	159,0	—	397,3
Karbid	—	189,0	234,4	259,0
Acetylen	228,2	271,8	393,1	367,5
Tlen sprężony	138,1	198,2	309,3	536,0
Opony ogółem	—	—	—	514,0

Niezależnie od olbrzymiego wzrostu ilościowego wielu produkcji w stosunku do okresu przedwojennego, przemysł chemiczny wyrabia obecnie setki wyrobów, których w Polsce przedwrześniowej nie produkowano. Z najważniejszych wymienić należy: steelon, penicylinę, garbniki syntetyczne, fenol syntetyczny, metanol syntetyczny, półkoks, benzen syntetyczny, liczne tworzywa sztuczne i lakiery (nie wyrabiane przed wojną), dalej witaminy syntetyczne, hormony syntetyczne, sulfamidy, chloromycetynę, ATB, PAS i szereg innych cennych leków. Uruchomiono też poważną produkcję odczynników chemicznych, której przed wojną nie było oraz szereg ważnych półproduktów organicznych i barwników. Produkuje się również celulozę wiskozową, włókna szklane, różne rodzaje artykułów technicznych z gumy i z tworzyw sztucznych, szereg nowych wymiarów opon samochodowych i traktorowych itd.

Ten wielki postęp techniczny przemysłu chemicznego jest wynikiem nie tylko rozbudowy istniejących uprzednio fabryk ale znaczący jest uruchamianie coraz to nowych wielkich obiektów fabrycznych, jak kombinatu chemicznego Oświęcim — Dwory, fabryki włókien syntetycznych

w Gorzowie, fabryki kwasu siarkowego z anhydrytu w Wizowie, wielkiego kombinatu celulozowo - włókienniczego w Jeleniej Górze (którego produkcja włókien ciętych będzie większa od wszystkich dotychczasowych fabryk w Polsce) i wielkiego kombinatu półproduktów organicznych w Brzegu Dolnym.

Wiele z tych budowli Planu 6-letniego stanowi sukcesy na miarę światową np. piąta w świecie fabryka kwasu siarkowego z anhydrytu, uruchomienie produkcji fenolu syntetycznego itd. Niebawem ruszy nowa rtęciowa elektroliza soli kamiennej. W końcu bieżącego roku uruchomiony zostanie nowy wielki kombinat związków azotowych, którego zdolność produkcyjna będzie większa od potencjału produkcyjnego przedwojennego Chorzowa i Tarnowa razem wziętych. Również w roku bieżącym ruszy produkcja syntetycznego kwasu i bezwodnika octowego oraz licznych cennych związków i wyrobów chemicznych.

Niewątpliwie równocześnie z olbrzymim rozwojem przemysłu chemicznego w Polsce Ludowej, przemysł ten wykazuje poważne uchybienia w swej działalności. Znaczna część tych uchybień wynika z faktu, iż przemysł chemiczny rośnie ostatnio przede wszystkim poprzez nowe i wielkie częstokroć inwestycje. Opóźnienia w oddawaniu do ruchu nowych inwestycji oraz trudności rozruchowe nowych produkcji powodują w wielu wypadkach niewykonywanie części zadań planowych. W przemyśle naszym występują ponadto poważne niedociągnięcia w pracy zakładów wynikające ze złej organizacji pracy, nieprzestrzegania reżimów technologicznych itd. Są to uchybienia poważne, których nie można lekceważyć i które wysuwają się na czoło zagadnień dnia codziennego. Jednakowoż patrząc na rozwój przemysłu chemicznego z perspektywy IX rocznicy wyzwolenia narodowego wolno w tym dniu ocenić tę przebytą drogę w oderwaniu od trosk dnia codziennego. Wielkie dziś przemysłu chemicznego, w porównaniu z tragicznym wczoraj i mizernym przedwczoraj, pozwoli z optymizmem patrzeć w przyszłość, na niedalekie jutro. Świadomość, że dotychczasowa praca, choć nie zawsze doskonała, dała jednak wielkie rezultaty, będzie niewątpliwie bodźcem do dalszej wyteżonej, twórczej i pełnej entuzjazmu pracy dla realizacji zadań Planu 6-letniego i budowy Socjalizmu.

Drogi rozwoju przemysłu koksochemicznego

W. Świątosławski

Un. Warsz. i I.Ch.O.

668.736 : 541.123.017.3

W skrócie podano charakterystykę smoły węglowej jako mieszaniny poliazeotropowej w świetle badań nad układami poliazeotropowymi wyjaśniono przebieg destylacji oleju średniego, będącego typowym przykładem mieszaniny poliazeotropowej, i przytoczono motywy dlaczego olej odciekowy uznany został jako najbardziej odpowiedni czynnik wieloskładnikowy do azeotropowego oddestylowywania naftalenu.

Кратко изложено почему угольная смола должна быть рассматриваема как смесь полиазеотропных систем. Выяснен азеотропный характер дистилляции среднего масла, опираясь на исследованиях полиазеотропных смесей. Приведены мотивы почему маточная жидкость, получаемая после удаления кристаллов нафталина, является наилучшим полиазеотропным агентом для азеотропной дистилляции нафталина.

The coal tar has been characterized as a typical polyazeotropic mixture. Experiments with polyazeotropic systems show that the distillation of the middle oil should be considered as an example of a very complex polyazeotropic mixture. It has been found that the mother liquor removed from crystals of naphthalene is the most suitable polycomponent agent for azeotropic distillation of naphthalene.

1. Stan rozwoju technologii przerobu smoły węglowej

Technologiczne podstawy przerobu smoły węglowej przechodziły dziwne koleje. Złożony skład smoły z jednej strony, a brak badań nad mieszaninami azeotropów tworzących się podczas jej destylacji z drugiej, sprawił, że do lat ostat-

nich nie było żadnych prac wyjaśniających podstawy teoretyczne zjawisk zachodzących w kolumnach destylacyjnych niezależnie od tego, czy działały one w sposób nieciągły czy też ciągły.

W chwili obecnej smołę węglową zaliczamy do najbardziej złożonych mieszanin poliazeotropowych. Przypuszczalnie liczba azeotropów sięga w niej co najmniej stu. Wobec tego wydaje się rzeczą niepojętą, dlaczego przez długie lata nie

*) 1951.

omawiano wpływu azeotropów na przebieg destylacji smoły węglowej i nie wyciągano wypływających stąd konsekwencji. Dotyczy to podręczników i monografii najbardziej źródłowych uważanych za najbardziej nowoczesne. Tak więc w roku 1945 wydane zostało w USA dwutomowe dzieło zbiorowe (1) „Chemistry of Coal Utilisation“ pod redakcją wybitnego znawcy tego przedmiotu H. H. Lowryego. Na 39 stronach starannie ułożonego skorowidza rzeczy nie spotykamy zupełnie wyrazu „azeotropie“.

Do r. 1943 nie wiadomo o tym, że z powodu tworzenia przez benzen azeotropów stycznych i prawie stycznych (2) nie można go oczyścić za pomocą destylacji. Nie wiadomo również, że typowymi zanieczyszczeniami tego ważnego produktu koksochemicznego są substancje wrzące od 15 do 19 stopni powyżej benzenu. Z tego samego powodu nie wiadomo o istnieniu mieszanin, których nie podobna rozdzielić za pomocą destylacji na składniki dlatego, że zawarte w nich składniki tworzą zeotropy prawie styczne (3). Do lat ostatnich wreszcie (4) nie było żadnych uogólnień lub schematów, umożliwiających przewidywanie tworzenia się z tych lub innych składników azeotropów trój- i czteroskładnikowych dodatnich oraz trójskładnikowych dodatnio-ujemnych należących do grupy drugiej (5), a więc takich w skład których wchodziłyby bezwodne kwasy i zasady oraz trzeci składnik obniżający temperaturę wrzenia mieszaniny dwóch tych substancji.

Wspomniany stan rzeczy mógł się utrzymywać dzięki temu, że do r. 1940 nie wysuwano żadnych żądań co do powiększenia liczby chemicznie czystych składników wydzielanych ze smoły węglowej wysokotemperaturowej. Benzen, toluen, ksyleny, naftalen i fenole, wreszcie antracen i karbazol pozostawały dobrze znanymi i cenionymi surowcami, które wydzielano i oczyszczano o tyle, o ile to było potrzebne do celów produkcji tzw. podstawowych surowców aromatycznych. Piąty dziesiątek lat wieku XX zaznacza się dość głęboką zmianą zapatrywań na dotychczasowy sposób przerobu smoły węglowej. Przede wszystkim wysunięto żądania powiększenia uzysku wspomnianych produktów otrzymywanych ze smoły węglowej; jednocześnie zaczęło gwałtownie wzrastać zapotrzebowanie na zasady pirydynowe, pseudokumen i 2-metylnaftalen do celów produkcji witamin i środków farmaceutycznych. Zadośćuczynienie tym żądanom wymagało podjęcia prac nad bliższym poznaniem zjawisk zachodzących w toku przerobu smoły węglowej oraz opracowania nowych metod przerobu frakcji zawierających pirydynę, pikolinę, lutydynę i kolidynę.

2. Stan przemysłu koksochemicznego w r. 1945

Wyżej wspomniane przyczyny sprawiły, że w chwili ukończenia działań wojennych zakłady koksochemiczne miały stosunkowo mały procentowy uzysk naftalenu i nie były przygotowane pod względem aparatury do powiększenia tego uzysku nawet, gdyby były opracowane metody umożliwiające bardziej racjonalny przerób smoły i olejów z niej otrzymywanych. Brak zapotrzebowania na węglowodory aromatyczne dwupierścieniowe sprawił, że preparowane oleje i smoły opuszczające zakłady koksochemiczne z reguły zawierały dość znaczne ilości naftalenu. Izomerycznymi metylnaftalenami nie interesowano się prawie zupełnie i w schematach produkcji prowadzono destylację w ten sposób, że frakcję wzbogaconą w metylnaftaleny rozcinano na dwie części zbierając jedną część we frakcji naftalenowej a drugą w oleju płuczkowym.

Wreszcie brak zainteresowania zasadami pirydynowymi sprawił, że większości zasad pirydynowych nie wydzielano

wcale, a cenny ten surowiec używano w przeważającej ilości na skażenie spirytusu.

Zapotrzebowanie na fenol i jego pochodne wywołane wzrastającą produkcją tworzyw sztucznych sprawiło, że największą uwagę zwrócono na wydzielanie i oczyszczanie kwaśnych składników smoły. W jednym ze swych artykułów usiłowałem wytłumaczyć przyczyny pewnego zacofania znamionującego stan przedwojenny przemysłu koksochemicznego. Wskazywałem wówczas na małą rozpiętość cen produktów oczyszczonych w porównaniu z cenami olejów smoły wypuszczanych przez zakłady koksochemiczne w stanie bardzo złożonych mieszanin. Świadczyło to o tak wielkim gospodarczym zapotrzebowaniu na te mieszaniny od dawna u nas i we wszystkich krajach, że nie pobudzało to do robienia wysiłków, aby ze smół tych wydzielić te lub inne związki chemiczne (5).

Przykładowo wspomnę, że jeśli przyjąć cenę surowego benzenu za 1,00, to cena względna paku wynosiła 0,60, naftalenu 2,91, fenolu 5,02, a surowej pirydyny 7,96. Ceny te notowane były w 1951 r., a więc wówczas, gdy się rozpoczął proces unowocześnienia metod przerobu smoły węglowej. Względna cena 3-pikoliny była trzydzieści razy wyższa od ceny benzenu, a produkowany z niej kwas nikotynowy przewyższał sto pięćdziesiątkrotnie tę jednostkową cenę.

3. Modernizacja przemysłu koksochemicznego

Konieczność unowocześnienia metod przeróbki smoły węglowej wymagać będzie wprowadzenia dość poważnych zmian aparaturowych, operacji technologicznych, udoskonalenia metod kontroli produkcji i czystości wypuszczanych produktów. Towarzyszyć temu będzie dość znaczne powiększenie liczby wypuszczanych produktów. Jednocześnie zacznie się podnosić w tempie bardzo szybkim wartość produktów opuszczających wytwórnę. Część fabryki przerabiającej mniejsze ilości cennych chemikaliów zmuszona będzie nastawić się na precyzyjne prowadzenie procesów technologicznych. W związku z nowymi warunkami pracy może trzeba będzie pewne działy koksochemiczne wydzielić jako oddzielne organizacyjne jednostki, mające do swej dyspozycji odpowiednio wyszkolone załogi i grono chemików stale kontrolujących bieg produkcji i czystość wypuszczanych produktów.

4. Prace badawcze polskie nad smołą węglową wysokotemperaturową

Przed r. 1918 Polska nie miała na swym terenie koksowni. Przemysł gazowniczy dostarczał pewną ilość smoły gazowniczej, która była przerabiana na większych gazowniach miejskich. Dlatego też nie mieliśmy badaczy, którzy by się zajmowali problemem przerobu smoły z naukowego punktu widzenia. W latach międzywojennych wzrosło zainteresowanie uczonych zagadnieniami przerobu węgla na koks i dlatego rozwinęły się dość znacznie badania nad fizykochemicznymi własnościami węgla kamiennych. W tym czasie powstała grupa specjalistów fizykochemików i technologów dobrze zapoznanych z procesem koksowania węgla i z badaniami ich przydatności do przerobu na koks. Natomiast leżała niemal całkowicie odłogiem dziedzina badań nad technologią smoły wysokotemperaturowej. Zakłady Koksochemiczne Hajduki pracowały według przestarzałych metod stosowanych również w Niemczech. Mieliśmy i mamy obecnie zasłużonych inżynierów i majstrów zatrudnionych w ruchu fabrycznym i wybitnych kierowników dobrze znających własności smoły węglowej i metody jej przerobu. Jednakże poza kilkoma pracami naukowymi Polska nie miała żadnego ośrodka, który by się koksochemią specjalnie zajmował.

W okresie od 1948 r. do 1952 stopniowo powstała kilkunastoosobowa grupa badaczy polskich, którzy rozpoczęli pracę od badania zjawiska azeotropii z jednej strony i przerobu zasad pirydynowych — z drugiej. Zapewne przypadkowi zawdzięczać trzeba, że na początku rozwiązane zostało przez K. Zięboraka zagadnienie tworzenia się azeotropów czteroskładnikowych, w których etanol, benzen i woda tworzyły z węglowodorami parafinowymi i naftenowymi (wrzającymi w granicach od 93° do 100°) mieszaninę azeotropów czteroskładnikowych. (7)

W tym samym czasie A. Orszagh wykonywał swą pracę również o charakterze podstawowym, jeżeli chodzi o tworzenie się mieszanin trójskładnikowych dodatnich. W pracy tej czynnik A łącznie z poszczególnymi przedstawicielami szeregu homologicznego (B) oraz z odpowiednio dobraną frakcją benzyny, którą traktowano jako wycinek serii (H) homologów, ich izomerów i chemicznie pokrewnych związków (nafteny), tworzył poliazeotropowy układ trójskładnikowy.

Na podstawie wyników obu tych prac można było wyjaśnić jak się tworzą układy poliazeotropowe typu (A, H_1) , (A, B, H_1) , (A, B, C, H_1) , w których A, B i C są czynnikami azeotropującymi a H_1 jest jednym z przedstawicieli serii homologów (H). Na podstawie badań Orszagha można było przy tym rozszerzyć uzyskane uogólnienia na układy (A, B_1, H_1) , (A, B_2, H_1) , (A, B_3, H_1) itd.

W ten sposób przerzuciliśmy się stopniowo na badania dziedziny dotychczas zupełnie nie uprawianej, którą nazwać można badaniami nad układami i mieszaninami poliazeotropowymi dodatnimi.

5. Azeotropy dodatnio-ujemne

Prace nad azeotropią zasad pikolinowych, prowadzone w pierwszym rzędzie przez D. Rostańską stworzyły podstawę do przejścia do badań dwuskładnikowych azeotropów ujemnych, a następnie badania H. Majewskiej, K. Zięborka, M. Zięborkowej i liczego grona dyplomantów doprowadziły do zbadania b. mało zbadanej grupy azeotropów trójskładnikowych dodatnio-ujemnych (5). W tej grupie azeotropów przeszliśmy również od indywidualnych azeotropów, utworzonych np. przez kwas octowy, pirydynę i n-heptan, do układów poliazeotropowych, w których występowała np. seria (H) węglodorów tego samego typu. Otworzyło to drogę do poznania licznej grupy azeotropów, w których brały udział serie: (F)-fenoli, (P)-zasad pirydynowych i (H)-węglodorów niearomatycznych oraz aromatycznych zarówno jedno- jak i dwupięścieniowych.

6. Smoła węglowa jako mieszanina poliazeotropowa

Możność posługiwania się schematami wyjaśniającymi ogólną prawidłowość powstawania azeotropów typu (A, H_1) (A, B, H_1) , (A, B, C, H_1) , gdzie H_1 jest dowolnym przedstawicielem serii (H) homologów, ich izomerów, a często nawet chemicznie pokrewnych związków, doprowadziło do poznania właściwości układów poliazeotropowych i ich mieszanin, w których wymienione wyżej typy azeotropów są ze sobą zmieszane. Tak więc układ poliazeotropowy (A, H_1) , (A, H_2) , (A, H_3) ... (A, H_n) jest utworzony z serii azeotropów jednego typu. Gdy jednak oprócz czynnika A i serii (H) wprowadzimy jeden B lub dwa B i C czynniki azeotropujące, otrzymamy mieszaninę poliazeotropową. Badania nasze

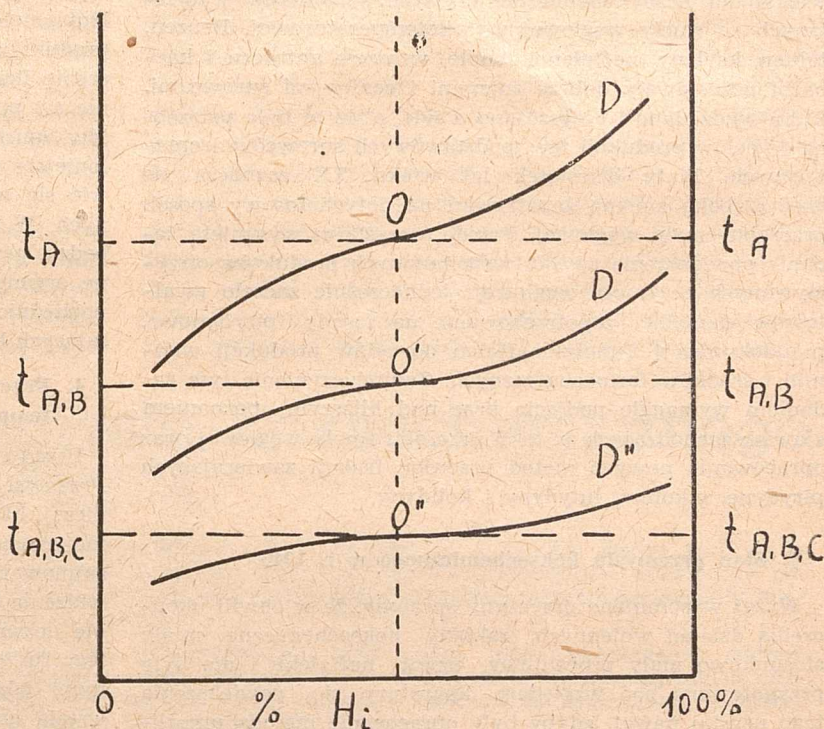
wykazały, że taką właśnie mieszaniną poliazeotropową jest smoła węglowa oraz oleje z niej otrzymywane. Różnica istotna polega jedynie na tym, że wspomniane ciecze składają się z większej i jeszcze bardziej urozmaiconej liczby układów poliazeotropowych.

Przekonał się poza tym, że zjawiska nieco się upraszczają wówczas, gdy w mieszaninie poliazeotropowej znajduje się tzw. składnik główny czyli substancja występująca w takiej ilości, że może utworzyć z innymi składnikami wszystkie azeotropy możliwe do utworzenia i mimo to pozostaje jeszcze w pewnym nadmiarze.

Naftalen jest właśnie takim składnikiem głównym w oleju średnim. Okoliczność ta ułatwiła w znaczny sposób operowanie mieszaniną poliazeotropową tak bardzo złożoną, jaką się okazał olej średni zawierający największą ilość naftalenu.

7. Krzywa destylacji mieszaniny poliazeotropowej zawierającej składnik główny

Rozpatrzmy przebieg destylacji trzech układów poliazeotropowych dodatnich utworzonych przez czynniki A, B i C z jakąś serią (H) homologów i ich izomerów. Jeden z nich typu (A, H_1) zawiera mieszaninę azeotropów dwuskładnikowych utworzonych przez czynnik A z poszczególnymi przedstawicielami serii (H). Drugi (A, B, H_1) składa się z mieszaniny azeotropów trójskładnikowych utworzonych przez dwa czynniki A i B z przedstawicielami serii (H). Trzeci (A, B, C, H_1) jest mieszaniną azeotropów czteroskładnikowych utworzonych przez wszystkie trzy czynniki A, B, i C z homologami serii (H).



Rys. 1.

Krzywe destylacji I, II i III układów poliazeotropowych (A, H_1) , (A, B, H_1) i (A, B, C, H_1) zawierających nadmiar czynnika A w porównaniu z ilością potrzebną do utworzenia wszystkich azeotropów z homologami serii (H) oraz z czynnikami B i C.

Na rys. 1 przedstawione są krzywe destylacji mieszanin nadmiaru A z (H) (krzywa I), (A, B) i (H) (krzywa II), oraz nadmiaru azeotropu (A, B, C) z (H) (krzywa III). Charakterystyczną cechą wszystkich krzywych jest taki ich przebieg, który doprowadza do ich zlania się z odpowiednimi poziomymi przeprowadzonymi przez punkty odpowiadające temperaturom wrzenia t_A , $t_{A,B}$, $t_{A,B,C}$. Punkty te mogą być otrzymane jedynie w przypadku pewnych nadmiarów substancji

A, oraz azeotropów (A, B) względnie (A, B, C). Punkty styczności $0,0'$ i $0''$ odpowiadają tym stadiom destylacji, w których wyczerpane zostały w kolbie, względnie w kotle destylacyjnym, wszystkie azeotropy typu (A, H_i) w przypadku krzywej I, typu (A, B, H_i) w przypadku krzywej II, wreszcie typu (A, B, C, H_i), gdy zbierane są w odbieralniku czteroskładnikowe azeotropy (krzywa III).

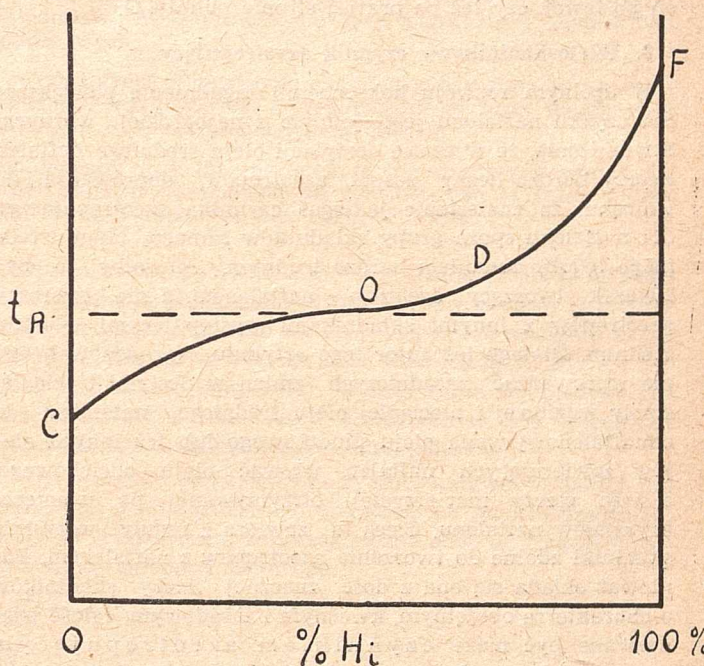
Poziome t_A , $t_{A,B}$ i $t_{A,B,C}$ noszą nazwę pułapów azeotropowych. Każda z nich odpowiada określonej serii azeotropów. Tak się ma rzecz w przypadku destylacji poszczególnych układów poliazeotropowych (A, H_i), (A, B, H_i) i (A, B, C, H_i), gdy są poddawane destylacji każdy z osobna. W układach takich głównymi składnikami są substancje A, gdy destylujemy dwuskładnikowe azeotropy, azeotrop (A, B), gdy się poddaje destylacji układ poliazeotropowy trójskładnikowy, wreszcie azeotrop (A, B, C), gdy destylujemy układ poliazeotropowy utworzony z mieszaniny azeotropów czteroskładnikowych. Pomijamy tu szczegóły (omówione w innym artykule (5)) wyjaśniające, dlaczego wykreślając krzywe I, II, III odkładamy na osi odciętych ilości zbieranych homologów i ich izomerów zawartych w serii (H), a nie ilości destylatu, jak się to zazwyczaj czyni. Nie wyjaśniamy również, w jakich przypadkach punkty $0,0'$ i $0''$ znajdować się powinny na wspólnej linii pionowej. Zaznaczymy jedynie, że układy poliazeotropowe, które charakteryzują się krzywymi destylacji I, II, III przedstawionymi na rys. 1, nazywamy doskonałymi. Układy poliazeotropowe niedoskonałe zachowują się o tyle inaczej, że punkty $0'$ i $0''$ nie leżą na pionowej przeprowadzonej przez 0, ale zazwyczaj wykazują niewielkie odchylenia od tej pionowej.

Inną niezmiernie ważną osobliwością omawianych krzywych destylacji jest ich przebieg na odcinkach OD, $O'D'$ i $O''D''$. Mianowicie, krzywe po osiągnięciu punktów styczności z odpowiednimi poziomymi, wznoszą się bardzo nieznacznie ponad poziom i dochodzą do punktów D, względnie D' i D'' , nieznacznie odchylając się od swych poziomych. Po raz pierwszy omawialiśmy to zagadnienie w artykule wydrukowanym w „Przemyśle Chemicznym” w roku 1947. Od tego czasu grupa badaczy polskich z K. Zięborakiem na czele (8) uzbierała dość znaczną liczbę przykładów świadczących o powszechności tego zjawiska, które obejmuje zarówno układy dwuskładnikowe, jak też trój- i czteroskładnikowe. Układy destylujące natychmiast po osiągnięciu odpowiedniego pułapu azeotropowego np. punkty $0,0'$ i $0''$ przedstawione na rys. 1, nazywamy zeotropami prawie stycznymi, gdyż odpowiednie izobary są prawie styczne do odpowiednich poziomych (przeprowadzonych przez t_A , $t_{A,B}$ i $t_{A,B,C}$). Zjawisko to tłumaczymy występowaniem bardzo znacznych odchyłń od prawa Raoult'a, nie tak wielkich jednak, aby utworzyć izotermy mające maksima prężności par lub izobary wykazujące minima temperatur wrzenia odpowiednich mieszanin.

Po tych wyjaśnieniach przechodzimy wreszcie do postawienia podstawowego pytania, jaki przebieg i kształt powinna mieć krzywa destylacji mieszaniny poliazeotropowej otrzymanej przez zmieszanie ze sobą trzech układów poliazeotropowych celem otrzymania mieszaniny zawierającej substancje A, B, C i serię (H) homologów i ich izomerów. Otóż, jeżeli składnik główny A znajduje się w znacznym nadmiarze, destylacja przebiegać będzie w taki sposób (rys. 2), że na początku destylować będzie mieszanina najniżej wrzących azeotropów utworzonych ze składnikiem A, potem do odbiornika przechodzić będą stopniowo azeotropy coraz to wyżej wrzące, następnie po wyczerpaniu się składników tworzących azeotropy z A krzywa destylacji stopniowo zbliży się do poziomej przeprowadzonej przez punkt t_A

odpowiadający temperaturze wrzenia czystego składnika A, wreszcie zleje się z nią w punkcie O, aby następnie stopniowo się od niej oddalić.

Jak wspomnieliśmy wyżej linię poziomą t_A nazywamy zazwyczaj pułapem azeotropowym, gdyż jest ona górną granicą wrzenia azeotropów tworzonych przez A i składniki zdolne do tworzenia z A azeotropów. Na rys. 2 przedstawio-



Rys. 2.

Krzywa destylacji mieszaniny poliazeotropowej utworzonej przez składnik główny A, dwa składniki wtórne B i C oraz serię homologów i ich izomerów (H).

na jest krzywa typowa dla przypadku, gdy seria homologów i ich izomerów (H) jest obsadzona w taki sposób, że żaden z przedstawicieli tej serii nie występuje w ilości zbyt małej

lub zbyt wielkiej. Dzięki temu współczynniki $\frac{dt}{dc}$ krzywej destylacji maleją stopniowo i brak jest odcinków poziomych, które by wskazywały, że w pewnych stadiach destylacji w odbieralniku kondensują się te lub inne mieszaniny odpowiadające czystym lub prawie czystym azeotropom. Krzywa CO przechodzi stopniowo w linię OD odpowiadającą destylacji prawie stycznych zeotropów tworzonych przez składnik główny A ze składnikami wyżej wrzącymi mieszaniny poliazeotropowej. Począwszy od punktu D krzywa destylacji wygina się ku górze wskazując, że odcinek ten odpowiada typowej zeotropowej destylacji składnika A z pozostałą resztą składników serii (H). Przy pomocy selektywnej kolumny destylacyjnej zeotropy te mogą być oddzielone od azeotropów i zeotropów prawie stycznych.

Przebieg nieciągłej destylacji oleju średniego otrzymywanego ze smoły węglowej jest typowym przykładem destylacji mieszaniny poliazeotropowej. Jak wspomniano naftalen występuje w niej jako składnik główny. Pojawia się on w destylacie w temperaturze około 195–197°, gdy się prowadzi destylację nieciągłą pod ciśnieniem atmosferycznym.

Dla uproszczenia rozpatrywaliśmy mieszaninę poliazeotropową utworzoną wyłącznie z azeotropów dodatnich. W rzeczywistości jednak obok tego tworzą się również azeotropy trój- i zapewne czteroskładnikowe dodatnio-ujemne. Azeotropy te utworzone są ze słabego kwasu (fenol lub jego homologi) i ze słabej zasady (pirydyna i jej homologi) oraz z naftalenu lub naftalenu i węglowodoru niearomatycznego

lub aromatycznego jednopierscieniowego. Wspominamy na tym miejscu o tym pobieżnie, gdyż azeotropy te będą omówione bardziej szczegółowo w innej publikacji (8). Zaznaczyć należy, że obecność wspomnianych azeotropów dodatnio-ujemnych zmienić może tylko nieznacznie kształt krzywej destylacji CODF (rys. 2) nie wpływając na zmianę odcinków zbliżonych do punktu O niezależnie od tego, czy leży on po lewej, czy też po prawej stronie punktu O.

8. Wieloskładnikowy czynnik azeotropujący

W ogólnym rozwoju koksochemii zagadnienie powiększenia uzysku naftalenu jest jednym z najbardziej ważnych. Stwierdzenie, że w czasie destylacji oleju średniego naftalen tworzy bardzo liczny zespół azeotropów, doprowadza do wniosku, że znalezienie jakiegoś czynnika azeotropującego dla naftalenu spoza grupy składników samego oleju średniego byłoby zadaniem bardzo trudnym. Musiałby to być związek tworzący azeotrop z naftalenenem, a nie tworzący azeotropów z innymi składnikami występującymi w oleju średnim. Dlatego też autor tego artykułu zaproponował, aby nie wprowadzać zasadniczych zmian w destylacji ciągłej smoły węglowej i nieciągłej oleju średniego, natomiast do odnaftalenowywania oleju płuczkowego lub też innych olejów zawierających naftalen używać oleju odciekowego, a więc cieczy macierzystej otrzymywanej po usunięciu kryształów naftalenu. Ciecz ta zawiera z reguły wszystkie składniki zdolne do tworzenia azeotropów z naftalenenem. Ponieważ składa się ona z dość znacznej liczby składników o charakterze obojętnym, kwaśnym i zasadowym, całość więc nazwana być może czynnikiem azeotropującym wieloskładnikowym. Pamiętać należy, że olej odciekowy zawiera w sobie pewną ilość naftalenu. Ilość ta zależy od temperatury, w której wykrystalizowywał naftalen zawarty we frakcji naftalenowej. W wytwórniach używających panwi do wykrystalizowywania naftalenu, zawartość naftalenu w oleju odciekowym zmienia się w zależności od pory roku: latem zawartość ta wzrasta, w zimie maleje.

Stosując olej odciekowy do azeotropowego usuwania naftalenu należy dążyć do tego, aby naftalenu było w nim jak najmniej. Część składników oleju odciekowego związana jest bowiem azeotropowo z pozostałym po krystalizacji naftalenenem zmniejszając zdolność azeotropową oleju.

Doświadczenia w skali ruchu fabrycznego wykazały celowość stosowania oleju odciekowego jako czynnika azeotropującego. Tą drogą można usunąć z oleju płuczkowego znaczną ilość naftalenu, pozostawiając w oleju płuczkowym nie więcej niż trzy do pięciu procent tego produktu.

Badania techniczne stosowania oleju odciekowego do azeotropowego usuwania naftalenu prowadzili R. Szczepanik i T. Gruberski przy czynnym współudziale dyrekcji, majstrów i robotników Z. K. Hajduki, za co składamy im serdeczne podziękowanie.

9. Samoudoskonalanie się czynnika azeotropującego wieloskładnikowego

Badania grupy badaczy polskich wykazały, że wieloskładnikowe czynniki azeotropujące zawracane do obiegu ulegają automatycznemu samoudoskonalaniu się. Mianowicie w czasie kolejnych redestylacji substancje niezdolne do tworzenia azeotropów zbierają się bądź to w przedgonie, bądź też w pozostałości podestylacyjnej. W oparciu o tę właściwość czynnika azeotropującego wieloskładnikowego zarówno wybór czynnika dla naftalenu, jak też regeneracja naftalenu z oleju odciekowego i karbolowego rozwiązały zagadnienie bardzo znacznego podwyższenia uzysku naftalenu, nie wnosząc żadnych poważniejszych zmian ani w składzie olejów

poddawanych destylacji, ani też w biegu produkcji. Redestylacja mieszanin oleju odciekowego z płuczkowym powiększała jedynie ilość materiału przepuszczanego przez aparaty destylacyjne. Muszą być jednak powiększone jednocześnie te instalacje, które są potrzebne do krystalizacji i odwirowywania naftalenu, którego uzysk może być powiększony w tych warunkach do 93% ogólnej jego zawartości w smołe węglowej.

10. Frakcja metylonaftalenowa

Doświadczenia wykonane przez R. Szczepanika przy współpracy T. Gruberskiego wykazały, że redestylacja oleju odciekowego prowadzi do otrzymania frakcji wzbogaconej w 2-metylonaftalen. Destylacja zaś mieszanin olejów odciekowego i płuczkowego doprowadziła do zbierania frakcji wzbogaconej w obydwa izomeryczne metylonaftaleny. Zagadnieniu temu poświęcono kilka artykułów Szczepanika.

11. Fizykochemia przerobu frakcji pirydynowej

Jak wspomniano we wstępie modernizacja przerobu smoły węglowej polega w znacznym stopniu na daleko idącym uszlachetnieniu otrzymywanych ze smoły zasad organicznych. Przede wszystkim chodzi tu o należyte wyzyskanie pirydyny i jej pochodnych. Aczkolwiek chodzi tu o przerób niewielkiego tonażu materiału, w wyniku jednak otrzymuje się bardzo cenne surowce do produkcji leków i witamin. Zagadnieniu temu poświęconych będzie kilka artykułów w Przemyśle Chemicznym (D. Rostafińskiej i A. Bylickiego).

12. Wydzielanie i oczyszczanie antracenu i karbazolu

Ze względu na zapotrzebowanie na antracen i karbazol grupa badaczy polskich nie mogła przejść obojętnie koło tego zagadnienia. W latach ostatnich nad tym zagadnieniem pracowali W. J. Riedl i J. Filipowska. Prace ich ukażą się wkrótce w druku.

13. Uwagi końcowe

Przewodną ideą badaczy polskich było wyzyskanie najnowszych obserwacji w dziedzinie układów poliazeotropowych do wyjaśnienia procesów zachodzących podczas rektyfikacji smoły węglowej, będącej typową mieszaniną poliazeotropową. Poczyniono w tej dziedzinie znaczne postępy, jednakże badania nad układami poliazeotropowymi prowadzone być muszą dalej, aby wyzyskać naukowo i praktycznie złożone zjawiska tworzenia się licznych i różnorodnych azeotropów przez takie składniki jak węglowodory niearomatyczne i aromatyczne jedno- i dwupierscieniowe oraz fenole i zasady organiczne. Poznane fakty będą wyzyskane przy rozpatrywaniu zjawisk zachodzących w czasie destylacji smoły węglowej niskotemperaturowej.

Otrzymano 15. V. 53.

Literatura

1. H. H. Lowry, Chemistry of Coal Utilization, T. I i II, New York (1945)
2. J. R. Anderson, C. J. Engelder, Ind. Eng. Chem., **37**, 541 (1945) W. Świętosławski, Przem. Chem., (26)3, 33 (1947)
3. W. Świętosławski, Chemia i Technika t. IV, str. 273—304 Warszawa 1949; Przem. Chem., (26)3, 33 (1947)
4. Seria artykułów o azeotropii, Roczniki Chem. **25**, 86—111 (1951); komunikaty I—V; ibidem 381—402 (1951) komunikaty VI—VIII; ibidem, **26**, 605—634 (1952) komunikaty IX—XIV; Bull. Acad. Sc. Polonaise, **1**, 63, 66, 70 (1953) komunikaty XIV—XVI.
5. W. Świętosławski, Bull. Acad. Sc. Polonaise, **1**, 66, 70 (1953)
6. W. Świętosławski, Przegląd Górniczy, **6**, 252 (1952)
7. K. Zięborak, Prace G.I.Ch.P., Warszawa 1951, Zeszyt 1, str. 1—44
8. W. Świętosławski, „Fizykochemia smoły węglowej”, praca w przygotowaniu do druku.

O badaniu mieszanin ciekłych

A. Orszagh

Politechnika Warszawska

66.048.63

Przebieg destylacji poliazeotropowych mieszanin ciekłych zależy od charakteru powstałych azeotropów, kształtu krzywych (powierzchni) równowagi i stosunku ilościowego składników. W zależności od tych parametrów omówiono proces destylacji poliazeotropowych mieszanin dwu i trójskładnikowych.

Процесс дестилляции полиазеотропных смесей зависит от характера образующихся в них азеотропов, от кривых поверхностей равновесия и от количественного соотношения компонентов. В зависимости от этих параметров описан процесс дестилляции полиазеотропных двухкомпонентных и трехкомпонентных смесей.

The process of distillation of liquid polyazeotropic mixtures depends upon the character of the azeotropes formed, on the shape of equilibrium curves (surface) and on the quantitative ratio of components. In consideration of these parameters the process of distillation of polyazeotropic binary and ternary mixtures has been described.

Rozwój nauki o azeotropii pozwala obecnie na badanie schematów przedstawiających pewne bardzo zazwyczaj uproszczone typy mieszanin, jakie spotykają się w rzeczywistości. Ponadto jest możliwe tworzenie uproszczonych modeli mieszanin złożonych ze znanej ilości odpowiednich składników i poddawanie ich procesowi destylacji. Wyniki uzyskane z destylacji tego rodzaju układów mogą mieć doniosłe znaczenie dla wyprowadzenia prawidłowych wniosków, które dotyczą zjawisk zachodzących w czasie destylacji złożonych naturalnych lub syntetycznych, mieszanin ciekłych.

Poniżej zostanie przedstawionych kilka bardzo uproszczonych przykładów tego rodzaju.

Główne pojęcie z dziedziny azeotropii, na które napotykamy w niniejszej pracy, można znaleźć w podstawowym dla nauki o azeotropii artykule W. Świętosławskiego zamieszczonym w „Przemśle Chemicznym” w 1951 roku (1). Zagadnienia destylacji mieszanin poliazeotropowych omawia W. Świętosławski w artykule zamieszczonym w bieżącym zeszycie „Przemysłu Chemicznego” i podaje tam szereg podstawowych pojęć z tej dziedziny. Celem uniknięcia powtórzeń odsyła się czytelnika do tegoż artykułu (2).

Na ogół biorąc wyniki destylacji azeotropowej zależą od budowy i właściwości użytej kolumny, od charakteru występujących azeotropów oraz charakteru krzywych (powierzchni) równowagi w okolicy punktu azeotropowego, jak również od wzajemnego ilościowego stosunku składników. Jak wiadomo zasięg czynnika azeotropującego $Z_A(H)$ dzieli się na dwie części: górną $Z_A^g(H)$ i dolną $Z_A^d(H)$. Temperatury kondensacji wszystkich azeotropów typu AH_i leżą w dolnej części zasięgu w przypadku azeotropii dodatniej, a w górnej części zasięgu, jeżeli zachodzi przypadek azeotropii ujemnej. (3).

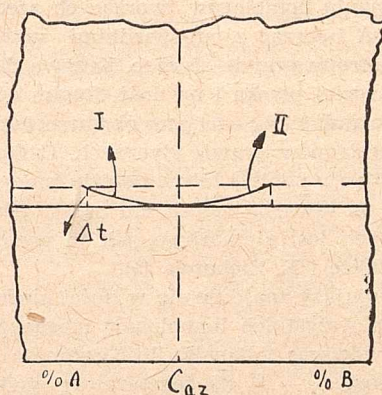
Jeżeli $Z_A^d(H) > Z_A^g(H)$ — przypadek asymetrii dolnej — to wówczas istnieją warunki sprzyjające rozdzieleniu azeotropów dodatnich, ponieważ dolna część zasięgu jest jednocześnie jego większą częścią, przez co temperatury kondensacji azeotropów zajmują większą część zasięgu. Należy przypomnieć, że temperatury kondensacji czystych homologów pokrywają cały zasięg.

Jeżeli natomiast $Z_A^d(H) < Z_A^g(H)$ przypadek asymetrii górnej — to wówczas istnieją niekorzystne warunki dla rozdzielenia azeotropów dodatnich, ponieważ ich temperatury kondensacji są niejako stłoczone na mniejszej części zasięgu.

Zupełnie odwrotnie przedstawia się rzecz w przypadku azeotropii ujemnej. Wówczas kiedy $Z_A^d(H) < Z_A^g(H)$ istnieją dobre warunki dla rozdzielenia azeotropów, natomiast gdy $Z_A^d(H) > Z_A^g(H)$ warunki te są niekorzystne, jak to wykazał W. Świętosławski oraz autor niniejszego artykułu (4).

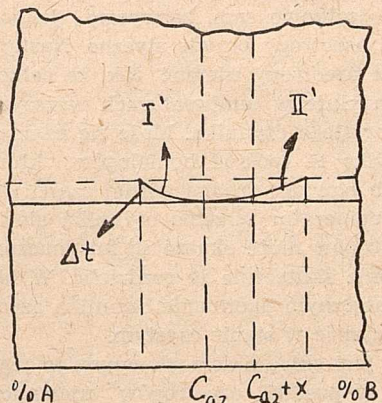
Oprócz kształtu zasięgu zasadnicze znaczenie dla możliwości wyodrębnienia poszczególnych azeotropów posiada charakter izobary w okolicy punktu azeotropowego. Jak wiadomo każda kolumna posiada pewną zdolność rozdzielczą tj. istnieje pewien taki zakres temperatur, że indywiduala fizykochemiczne o temperaturach kondensacji zawartych w tym przedziale nie mogą być rozdzielone przez daną kolumnę.

Rys. 1 podaje przebieg symetrycznej krzywej tj. takiej izobary, której obie gałęzie po obu stronach punktu azeotropowego są symetryczne. Wówczas można odebrać frakcję odpowiadającą składowi azeotropu.



Rys. 1. — Symetryczny przebieg odnog I i II izobary wrzenia. Zebrana frakcja główna odpowiada dokładnie składowi azeotropu (AB). Δt — zdolność rozdzielcza kolumny. Destylat odpowiada składowi azeotropu C_{az} .

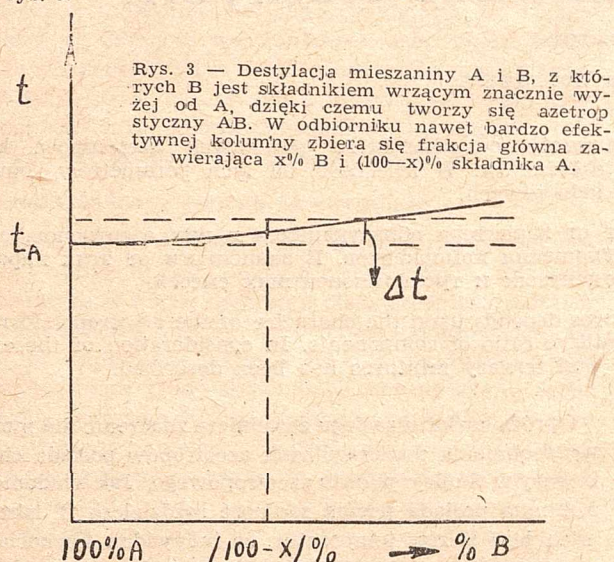
W przypadku kiedy gałęzie izobary są asymetryczne (rys. 2), zawsze otrzymuje się w wyniku destylacji frakcję zawierającą nadmiar tego składnika, który z azeotropem tworzy izobarę mniej stromo nachyloną do stycznej przeprowadzonej przez punkt odpowiadający minimum temperatury wrzenia tego azeotropu.



Rys. 2. — Asymetryczny przebieg odnog I' i II' izobary wrzenia. Zebrana frakcja główna odpowiada składowi przedstawionemu na wykresie linią pionową kropkowaną. Δt — zdolność rozdzielcza kolumny. Stężenie azeotropu C_{az} różni się od składu destylatu $C_{az} \div x$.

W przypadku azeotropów stycznych i prawie stycznych odebranie destylatu o składzie azeotropu jest niemożliwe, jak również niemożliwe jest otrzymanie czystego składnika

w przypadku zeotropii prawie stycznej. Przypadek ten ilustruje rys. 3.



Przechodząc do destylacji dwuskładnikowych mieszanin poliazeotropowych dodatnich można wyróżnić dwa przypadki:

1) Jeżeli czynnik azeotropujący jest składnikiem głównym, wówczas najpierw destylują homologi leżące poniżej dolnej granicy zasięgu a potem azeotropy dwuskładnikowe typu AH_i , wreszcie po wyczerpaniu homologów tworzących azeotropy destyluje składnik A tworząc z odpowiednimi wyżej wrzącymi homologami zeotropy prawie styczne. Krzywa destylacji staje się coraz bardziej płaska i na dość długim odcinku przebiega w pobliżu pułapu $t_A - t_A$ na obszarze tworzenia się azeotropów i zeotropów prawie stycznych. Całkowita ilość czynnika A destyluje poniżej lub w pobliżu pułapu destylacji, oddzielenie go od towarzyszących mu azeotropów i zeotropów prawie stycznych jest niemożliwe, jak to wykazał W. Świątosławski a także i K. Zięborak. (5).

2) Jeżeli czynnik azeotropujący znajduje się w ilości niedostatecznej do wyczerpania wszystkich homologów mogących tworzyć z nim azeotropy, wówczas całkowita ilość czynnika A przedestyluje poniżej pułapu $t_A - t_A$ (tj. temperatury wrzenia czystego składnika A) w postaci azeotropów dwuskładnikowych.

Przy destylacji dwuskładnikowych mieszanin poliazeotropowych ujemnych można wyróżnić następujące przypadki:

1) Jeżeli czynnik A jest składnikiem głównym, wówczas destyluje on tworząc szereg azeotropów ujemnych. W przypadku nadmiaru czynnika A może on w braku odpowiednich homologów destylować początkowo sam, zazwyczaj jednak towarzyszą mu zeotropy i azeotropy prawie styczne. Następnie destylują odpowiednie azeotropy ujemne tak, że całkowita ilość czynnika A destyluje w temperaturach wyższych od temperatury wrzenia czystego czynnika. Może się zdarzyć że mieszanina zawiera tylko te spośród homologów, które mieszczą się w środku lub powyżej środka górnej części zasięgu. Wówczas różnica temperatur wrzenia czynnika głównego i odpowiednich azeotropów może okazać się tak znaczna, że kolumna będzie w stanie skutecznie je rozdzielić. W takim przypadku przy dostatecznym nadmiarze czynnika azeotropującego można go otrzymać w stanie czystym.

2) Jeżeli czynnik A nie jest składnikiem głównym, to jego całkowita ilość destyluje w postaci azeotropów ujemnych w temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia czystego składnika A.

Ciekawy przypadek destylacji jest związany z obecnością dwóch serii homologów, z których jedna tworzy z czynnikiem

A azeotropy dodatnie a z drugim ujemne. Jeżeli homolog H_i^I tworzące azeotropy dodatnie leżą w dolnej części odpowiedniego zasięgu, a homolog H_i^{II} tworzące azeotropy ujemne leżą w górnej części odpowiedniego zasięgu, to istnieje możliwość, że azeotrop trójskładnikowy dodatnio-ujemny nie powstanie. W tym przypadku destylować będą najpierw azeotropy dodatnie (+) AH_i^I , potem czysty składnik A i wreszcie azeotropy ujemne (—) AH_i^{II} lub w razie odpowiednich stosunków ilościowych tylko azeotropy (+) AH_i^I i (—) AH_i^{II} . Wówczas część składnika A destyluje w temperaturze niższej a część w wyższej od temperatury wrzenia czystego składnika A.

Przechodząc do omówienia destylacji trójskładnikowych poliazeotropowych dodatnich mieszanin ciekłych należy wskazać, że najczęściej występują układy azeotropowe trójskładnikowe odpowiadające następującym warunkom:

- 1) czynniki azeotropowe główny i poboczny A i B tworzą z serią homologów serię azeotropów AH i BH ,
- 2) czynniki A i B tworzą azeotrop dodatni AB,
- 3) Zasięg $Z_A(H)$ jest całkowicie zawarty wewnątrz zasięgu $Z_B(H)$.

Jeżeli jednocześnie zakres powstawania azeotropów trójskładnikowych jest wyznaczony wartością zasięgu $Z_A(H)$, to wówczas według W. Świątosławskiego układy takie noszą nazwę układów doskonałych (8). Jeżeli trójskładnikowa mieszanina poliazeotropowa składa się z trójskładnikowych azeotropów doskonałych, to w zależności od stosunków ilościowych składników można wyróżnić kilka ważniejszych przypadków:

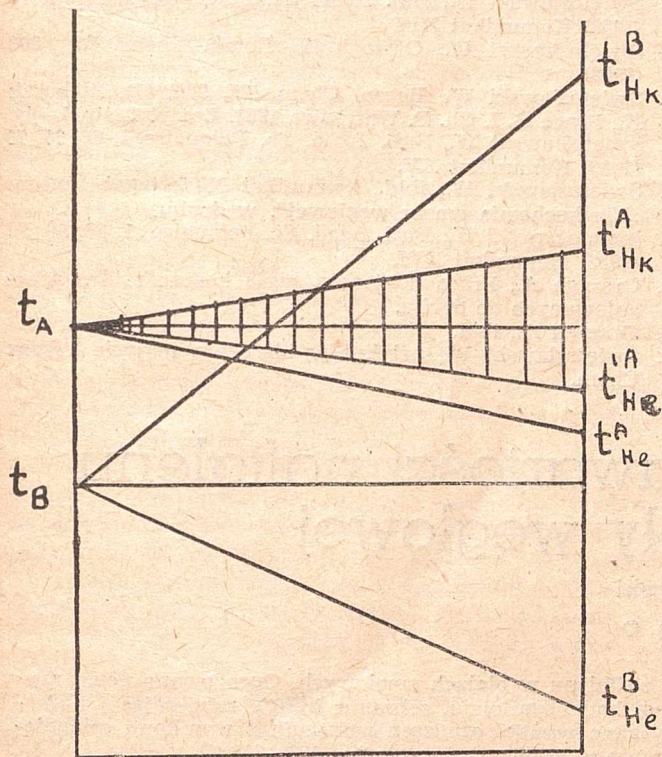
1) Jeżeli czynniki A i B są składnikami głównymi, przy czym A i B występują w ilościach równoważnych tj. takich, w których po oddestylowaniu azeotropów trójskładnikowych czynniki azeotropujące pozostają w ilościach odpowiadających ich wzajemnemu stosunkowi w azeotropie dwuskładnikowym AB, wówczas mogą destylować najpierw azeotropy dwuskładnikowe BH_i , potem azeotropy trójskładnikowe ABH_i i wreszcie azeotrop AB z towarzyszącymi mu azeotropami prawie stycznymi i stycznym AH_i i ewentualnie prawie stycznymi zeotropami utworzonymi przez wyżej wrzące homologu. Jako pułap destylacji występuje temperatura kondensacji azeotropu dwuskładnikowego AB.

Jeżeli jest nadmiar składnika B (o większym zasięgu), to w końcowej fazie mogą destylować azeotropy typu BH_i utworzone przez czynnik B z wyżej wrzącymi homologami. W razie nadmiaru czynnika A mimo to jednak destyluje on zeotropowo z wyżej wrzącymi homologami.

2. Jeżeli czynniki A i B nie są składnikami głównymi oraz występują w takich ilościach, że wyczerpują się równocześnie, to wówczas całkowita ilość czynników A i B destyluje poniżej temperatury kondensacji azeotropu dwuskładnikowego AB.

W razie nadmiaru czynnika pobocznego B w stosunku do głównego czynnika A najpierw mogą destylować azeotropy dwuskładnikowe typu BH_i tworzone przez czynniki B z homologami leżącymi poniżej dolnej granicy zasięgu czynnika A, potem azeotropy trójskładnikowe ABH_i i wreszcie azeotropy dwuskładnikowe BH_i tworzone przez czynnik B z wyżej wrzącymi homologami. W razie nadmiaru czynnika A zawsze najpierw destylują azeotropy trójskładnikowe ABH_i a potem dwuskładnikowe AH_i o ile w mieszaninie istnieją jeszcze homologu mogące tworzyć azeotropy z A. Niedoskonałość układu azeotropowego objawia się tym, że obszar powstawania azeotropów trójskładnikowych nie jest wyłącznie uzależniony od wartości zasięgu czynnika głównego. Ma to

miejsce na przykład wtedy, kiedy temperatury wrzenia czynników A i B znacznie się różnią między sobą. Wówczas dolna granica powstawania azeotropów trójskładnikowych jest przesunięta ku górze w porównaniu z dolną granicą zasięgu czynnika A względem serii homologów H. Obserwuje się pozorne zawężenie zasięgu Z_A (H) w dolnej jego części rys. 4. (9).

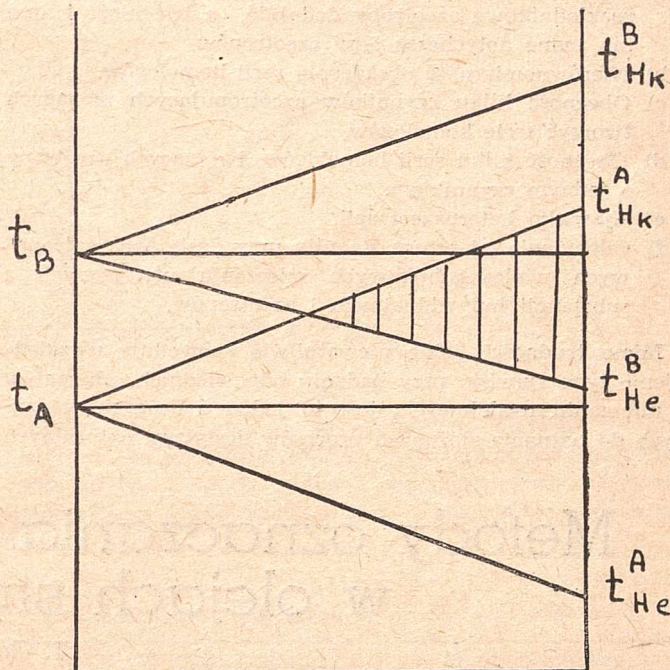


Rys. 4 — Układ niedoskonały. Temperatura wrzenia czynnika głównego A znacznie wyższa od temperatury wrzenia czynnika pomocznego B. Azeotropy trójskładnikowe powstają na obszarze zaznaczonym kreskami. Zasięg czynnika głównego nie wyznacza całkowicie obszaru powstawania azeotropów trójskładnikowych.

Jeżeli A i B są składnikami głównymi występującymi w ilościach równoważnych, to najpierw destylują azeotropy dwuskładnikowe BH_i tworzone przez czynnik B z homologami leżącymi poniżej pozornej dolnej granicy zasięgu czynnika A, następnie azeotropy trójskładnikowe ABH_i i wreszcie azeotrop dwuskładnikowy AB z ewentualnie towarzyszącymi mu zeotropami i azeotropami prawie stycznymi w zależności od obsadzenia serii homologów H. Pułapem destylacji jest tu temperatura kondensacji azeotrupu dwuskładnikowego AB. W razie nadmiaru czynnika B w końcowej fazie destylują azeotropy tworzone przez czynnik B z wyżej wrzącymi homologami. Jeżeli czynnik A jest w nadmiarze, to po oddestylowaniu azeotrupu AB destyluje on mimo to zeotropowo z wyżej wrzącymi homologami. Jeżeli czynniki A i B nie są składnikami głównymi i wyczerpują się równocześnie, wówczas najpierw destylują azeotropy BH_i , a potem azeotropy trójskładnikowe ABH_i , aż do całkowitego wyczerpania obu czynników azeotropujących.

W razie nadmiaru czynnika B w końcowej fazie destylują azeotropy BH_i tworzone przez czynnik B z homologami wyżej wrzącymi. W razie nadmiaru czynnika A po oddestylowaniu azeotropów trójskładnikowych destylują azeotropy dwuskładnikowe AH_i a wreszcie zeotropowa mieszanina czynnika A z homologami wyżej wrzącymi lub też w razie odpowiedniego nadmiaru sam czynnik A (lub same homologi). W tych przypadkach oba lub tylko jeden z czynników destylują całkowicie w granicach temperatur leżących poniżej temperatury kondensacji azeotrupu dwuskładnikowego AB.

Inny typ układów trójskładnikowych niedoskonałych przedstawiają układy o zasięgach skrzyżowanych, tj. takich, w których zasięgi obu czynników posiadają tylko pewną część wspólną. (rys. 5). (10)



Rys. 5 — Zasięgi skrzyżowane. Zasięgi czynników głównego i pomocznego posiadają tylko pewną część wspólną zaznaczoną kreskami.

Można tu wyróżnić kilka bardziej typowych przypadków:

1) Jeżeli czynniki A i B są składnikami głównymi i występują w ilościach równoważnych, to wtedy najpierw destylują azeotropy dwuskładnikowe AH_i , potem azeotropy trójskładnikowe ABH_i , a w końcu azeotrop AB z towarzyszącymi mu zeotropami i azeotropami prawie stycznymi. Dalej wreszcie może destylować zeotropowa mieszanina azeotrupu AB i homologów wyżej wrzących lub też sam azeotrop AB, czy same homologi w zależności od stosunków ilościowych i obsadzenia serii homologów. W razie nadmiaru czynnika B destylacja przebiega podobnie, z tą różnicą, że w końcowej fazie może destylować zeotropowa mieszanina tworzona przez azeotrop AB i azeotropy BH_i tworzone przez czynnik B z homologami wyżej wrzącymi. W razie nadmiaru czynnika A po wydestylowaniu azeotropów trójskładnikowych destyluje zeotropowa mieszanina azeotrupu AB z czynnikiem A i wyżej wrzącymi homologami nie tworzącymi już azeotropów z A.

2) Jeżeli czynniki A i B nie są składnikami głównymi, to najpierw destylują azeotropy dwuskładnikowe typu AH_i , następnie azeotropy trójskładnikowe ABH_i i wreszcie pozostałe homologi. Całkowita ilość czynników A i B destyluje poniżej temperatury wrzenia składnika A. W razie nadmiaru składnika A względnie B po oddestylowaniu azeotropów trójskładnikowych destylują azeotropy dwuskładnikowe AH_i względnie BH_i , a na koniec, zależnie od stosunków ilościowych, zeotropowe mieszaniny czynnika A lub B z homologami wyżej wrzącymi lub też sam czysty czynnik (albo same homologi). Szereg poliazeotropowych mieszanin trójskładnikowych, złożonych z układów doskonałych, niedoskonałych i o zasięgach skrzyżowanych został zbadany przez autora tego artykułu.

Omówione powyżej przykłady należą do najbardziej prostych, to też trzeba wspomnieć o zjawiskach komplikują-

cych przebieg destylacji a nie uwzględnionych w podanych przykładach. Ważniejsze z tych zjawisk są następujące:

- Występowanie innych niż omówione typów azeotropii, jak trójskładnikowe azeotropy dodatnio-ujemne, czterozkładnikowe azeotropy dodatnie, a być może i inne nie znane dotychczas typy azeotropów.
- Nierównomierność obsadzenia serii homologów.
- Obecność kilku czynników azeotropujących mogących tworzyć serię homologów.
- Obecność kilku serii homologów tworzących azeotropy z jednym czynnikiem.
- Zjawisko heteroazeotropii.
- Odchylenia od prawa Raoult'a przy destylacji zeotropowych wieloskładnikowych mieszanin utworzonych z substancji indywidualnych i azeotropów.

Mimo trudności, jakie niewątpliwie spowoduje uwzględnienie tych zjawisk, przy badaniu odpowiednich schematów i mieszanin modelowych, jest to jedna z dróg prowadzących do poznania złożonych procesów destylacji naturalnych

surowców ciekłych, do których w pierwszym rzędzie należy smoła węglowa.

Otrzymano 15. V. 53.

L i t e r a t u r a

- Świętosławski W., *Przem. Chem.* (30)7, 363 (1951)
- Świętosławski W., Artykuł w bieżącym zeszycie *Przem. Chem.*
- Świętosławski W., *Bul. Acad. Sc. Polonaise* 1, 63, 66, 70 (1953) Komunikat XIV
- Świętosławski W., Orszagh A., *Roczn. Chem.*, 26, 608 (1952)
- Świętosławski W., *Roczn. Chem.*, 25, 98(1951), Zięborak K., *Prace G. I. Ch. P. Warszawa* 1951, Zeszyt 1, str. 1—44.
- Świętosławski W., *Bull. Acad. Sc. Polonaise*, 1, 63, 66, 70 (1953) Komunikat XV.
- Świętosławski W., *ibid.*, komunikat XVI; tegoż autora „*Fizykochemia smoły węglowej*“, w druku.
- Świętosławski W., *Bull. Acad. Sc. Polonaise*, 1, 63, 66, 70 (1953) komunikat XVI.
- Orszagh A., *Praca doktorska*, seria komunikatów przygotowanych do druku.
- Orszagh A., *ibid.*
- Świętosławski W., artykuł w bieżącym zeszycie *Przem. Chem.*

Metody oznaczania zawartości naftalenu w olejach smoły węglowej

T. Gruberski

J. Ch. O.

668.736.31 : 547.652.1 : 542.48

Wykazano małą dokładność stosowanych metod oznaczania naftalenu w olejach smołowych. Opracowano nową metodę polegającą na zwykłej destylacji na kolumnie laboratoryjnej badanego oleju, zebraniu frakcji zawierającej naftalen i określeniu jego temperatury topnienia. Porównano uzyskane wyniki oznaczeń naftalenu z wynikami osiągniętymi za pomocą destylacji azeotropowej z frakcją nafty wrzącą w granicach temperatur 198—218°C.

В виду небольшой точности применяемых методов определения нафталина в маслах выделяемых из угольной смолы, разработан новый метод анализа, основанный на дистилляции на лабораторной колонне исследованного масла, отделении фракции содержащей нафталин и определении его температуры плавления. Полученные результаты сравнены с результатами полученными при применении азеотропной дистилляции с фракцией нефти кипящей в пределах температур от 198—218°C.

The low exactness of methods used to determine naphthalene in tar oils has been proved. A new method of determining it which consists in normal distillation of the oil using laboratory column, in collecting the fraction containing naphthalene and in determining its melting point has been worked out. The results thus obtained have been compared with those received by azeotropic distillation with petrol fraction boiling in the range of temperatures 198—218°C.

Przed rokiem 1939 przemysł koksochemiczny nie zwracał specjalnej uwagi na całkowity uzysk naftalenu ze smoły węglowej nie tylko ze względu na trudności związane z jego wydzieleniem, ale również ze względu na małe zapotrzebowanie tego tak obecnie cennego surowca. W wyniku tego preparowane oleje smołowe (jak impregnacyjny, opałowy, płuczkowy) opuszczające teren fabryki zawierały, jak się okazało, znaczny procent naftalenu, a szczególnie olej płuczkowy zawierał go około 18%. Obecnie w związku z rozbudową na szeroką skalę przemysłu koksochemicznego i wzrostem zapotrzebowania na naftalen wyłoniła się konieczność zwiększenia uzysku naftalenu ze smół węglowych.

W oparciu o otrzymane wyniki w pracowni Instytutu Chemii Ogólnej, W. Świętosławski zwrócił uwagę na konieczność zmodyfikowania stosowanej dotychczas w przemyśle koksochemicznym metody wydzielania naftalenu ze smół węglowych oraz opracował nową metodę wydzielania naftalenu opartą na destylacji azeotropowej (1).

Ponieważ proces otrzymywania naftalenu ze smół węglowych polega na destylacji olejów, więc w związku z tym konieczne jest stosowanie stałej i dokładnej kontroli składu destylatu i pozostałości poddestylacyjnej, jak również preparowanych olejów smołowych opuszczających fabrykę.

Do roku 1950 brak było ścisłych metod oznaczania naftalenu w olejach, szczególnie przy zawartości jego poniżej 20% i stąd wywodził się brak dokładnych wytycznych kontroli wydzielania go podczas destylacji olejów smołowych.

Ze względu na metodykę badań można dotychczas znane metody oznaczania naftalenu w olejach smołowych podzielić na trzy grupy, a mianowicie:

I. Metoda polegająca na destylacji oleju z gazami obojętnymi i związaniu naftalenu kwasem pikrynowym (metoda G l a z e r a - M e z g e r a) (2).

II. Tzw. metoda „talerzowa“ stosowana obecnie w przemyśle koksochemicznym (metoda E c k e r t a) (3).

III. Inne metody (kriometryczna, za pomocą przyrządu Ż u k o w a (4), z krzywej destylacji (5)).

Metoda G l a z e r a - M e z g e r a polega na tym, że strumień powietrza przepuszczany w temperaturze 70°C. przez znaną objętość oleju porywa ze sobą naftalen rozpuszczony w tym oleju i przenosi go do odbieralnika napelnionego wodnym nasyconym na zimno roztworem kwasu pikrynowego, z którym naftalen tworzy nierozpuszczalny w wodzie osad. Wytworzony osad pikryniau oddziela się przez sączenie i rozpuszczenie w gorącej wodzie. Następnie miareczkując otrzymany roztwór przy pomocy 1/10 n lugu potasowego oznacza się ilość kwasu pikrynowego, która zosta-

ła związana przez naftalen. W ten sposób można wg autora dokładnie oznaczyć ilość naftalenu zawartego w danym oleju smołowym.

Metoda ta jednak budzi poważne zastrzeżenia, gdyż jak stwierdzono w pracowni Instytutu Chemii Ogólnej: 1) strumień powietrza przepuszczany przez olej porywa ze sobą oprócz naftalenu również i inne węglowodory aromatyczne, 2) węglowodory te tworzą również nierozpuszczalne w wodzie osady z kwasem pikrynowym, które następnie w myśl tej metody oznacza się jako naftalen, 3) część naftalenu nie jest porwana strumieniem powietrza i pozostaje w oleju.

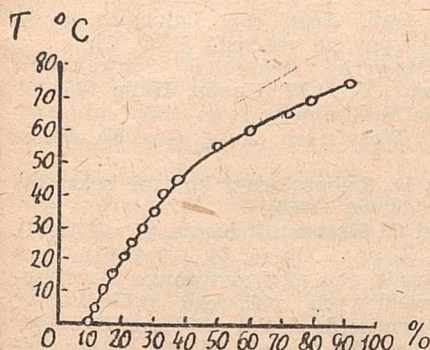
Chcąc uniknąć błędów, jakie wynikają z samej natury wymienionej metody pikrynianowej, w pracowni Instytutu Chemii Ogólnej przeprowadzono badania oznaczania naftalenu w ten sposób, że używano jako gazów obojętnych przegrzanej pary wodnej i przegrzanego dwutlenku węgla i następnie określano zawartość naftalenu w destylacie z oznaczeń temperatury zaniku kryształów opierając się na danych liczbowych Potasznikowa (6). Usunięto w ten sposób część błędów wynikających ze stosowania metody pikrynianowej, wykazano jednak, że zaledwie około 60% naftalenu zostaje porwane podczas destylacji, co przemawia na niekorzyść obydwóch tych metod.

Do drugiej grupy metod zaliczyć należy tzw. „metody talerzowe” oparte na tym, że znaną ilość oleju smołowego poddaje się destylacji na znormalizowanym przyrządzie Englera, bądź też na laboratoryjnej kolumnie destylacyjnej. Otrzymany destylat chłodzi się w temperaturze 0°C, a oddzielone na nuczy kryształy wyciska się na porowatym talerzu porcelanowym i oznacza się ich masę na wadze technicznej.

Poważną wadą tej metody jest niedostateczna dokładność oznaczania naftalenu, gdyż po pierwsze, wymrażanie destylatu do temperatury 0°C nie powoduje wykrystalizowania całkowitej ilości naftalenu zawartej w oleju (6), (11) i po drugie nie uwzględnia się przeważnie temperatury zaniku kryształów naftalenu wyciśniętego na porowatym talerzu porcelanowym, przyjmując go za 100 procentowy.

Metoda ta mimo swych wad posiada tę ważną zaletę, że jest stosunkowo szybka w wykonaniu oznaczenia i pozwala na porównywanie oznaczeń dla tego samego oleju. Prawdopodobnie ze względu na wyżej wymienione momenty metoda ta zyskała sobie dość powszechne zastosowanie w obrocie towarowym zarówno samą smołą jak i olejami otrzymanymi ze smoły węglowej.

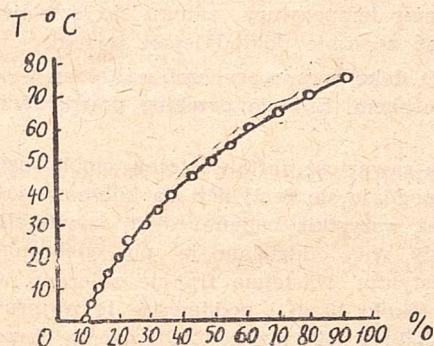
Jak wynika z omówienia, metody te są mało dokładne i stosowanie ich tam gdzie zawartość naftalenu w olejach jest niższa niż 10% budzi poważne wątpliwości.



Rys. 1.

Metody oznaczania naftalenu w olejach smołowych na podstawie temperatur pojawiania się i zaniku kryształów wiążą się ściśle z rozpuszczalnością naftalenu w tych olejach.

W literaturze spotykamy szereg danych liczbowych odnośnie rozpuszczalności naftalenu w olejach: średnim, ciężkim, opałowym, płuczkowym, solwentnafcie i innych. W szczególności Potasznikow (6) podał dokładniejsze dane dotyczące



Rys. 2.

rozpuszczalności naftalenu w obojętnych olejach średnim i ciężkim, na podstawie których wykreślił krzywe zamieszczone na rys. 1 i 2. W tablicy I podane są wyniki oznaczeń Potasznikowa dokonywane co 5° w granicach temperatur od 0° do 75°C.

Tablica I
Rozpuszczalność naftalenu w procentach wagowych

Temp. w °C	W oleju średnim		W oleju ciężkim	
	przy ogrzewaniu	przy ochładzaniu	przy ogrzewaniu	przy ochładzaniu
0	9,99	9,81	9,60	9,80
5	12,50	12,37	11,12	11,56
10	14,65	15,25	13,88	14,12
15	16,87	17,22	17,16	17,33
20	20,65	20,20	20,00	19,66
25	22,68	22,91	22,83	24,20
30	26,23	27,02	28,92	29,54
35	29,74	29,70	31,94	32,02
40	33,33	34,02	36,02	36,97
45	37,20	37,75	42,53	42,48
50	42,56	43,38	47,96	48,80
55	48,80	47,98	54,81	54,30
60	60,27	60,40	61,60	60,83
65	71,19	70,83	69,30	70,49
70	80,32	79,44	79,27	79,66
75	90,02	90,47	91,66	91,37

Dane liczbowe uzyskane przez wyżej wspomnianego badacza dotyczące oznaczeń zawartości naftalenu w zależności od temperatury pojawiania się kryształów dla temperatur wyższych od 60°C, pokrywają się z wynikami ogłoszonymi w 1931 r. przez Charkowski Instytut Węglchemiczny (4), które stanowią podstawę do oznaczeń zawartości czystego naftalenu w naftalenie surowym.

Z danych literaturowych wynika (6), (11), że w temperaturze 0°C rozpuszcza się w olejach smołowych około 10% naftalenu. Nawet stosując wymrażanie do -20° lub 30°C nie można całkowicie usunąć naftalenu z oleju, gdyż dochodzi się do takiej temperatury, w której krystalizują mieszaniny eutektyczne wieloskładnikowe naftalenu z wyżej wrzącymi składnikami olejów smołowych (11).

Jak wynika z powyższych rozważań, temperatura zaniku kryształów zależy nie tylko od zawartości naftalenu w badanym oleju, lecz także i od jego składu (substancji obojętnych, zasadowych, kwaśnych). Np. zawartość składników kwaśnych zwiększa rozpuszczalność naftalenu w oleju (11). Jak zbadano w pracowni I. Ch. O. w olejach smołowych o zawartości około 10% substancji kwaśnych różnice w oznaczaniu naftalenu wynosiły około 0,6%.

Dlatego też nie można bezpośrednio oznaczać naftalenu w oleju na podstawie temperatury zaniku kryształów, lecz należy uprzednio zageścić go w odpowiedniej frakcji, co uzyskuje się za pomocą destylacji na sprawnej kolumnie laboratoryjnej. Po odebraniu frakcji skupiającej w sobie naftalen przeprowadza się pomiar temperatury zaniku kryształów, który pozwala uzyskać znacznie dokładniejsze wyniki.

W pracowni I. Ch. O. dokonywano oznaczeń naftalenu wyżej wspomnianym sposobem, którego przebieg przedstawia się następująco:

Próbkę badanego na zawartość naftalenu oleju smołowego w ilości około 500 g poddaje się destylacji na kolumnie laboratoryjnej. Ponieważ wszystkie badane oleje zawierały niewielki procent wody, więc oddzielano ją po odebraniu pierwszych kropli destylatu. Następne frakcje zbierano w niewielkich ilościach (około 10 g) i poddawano je wymrożeniu w mieszaninie lodu z solą w celu stwierdzenia obecności naftalenu. Skoro okazało się, że odebrana frakcja destylatu zawiera naftalen (przeważnie były to frakcje destylujące w granicach temperatur 198 — 200°) wówczas następne ilości destylatu zbierano razem do wytarowanego odbieralnika tak długo, jak długo obserwowano w nim krzepnięcie naftalenu w temperaturze pokojowej (temp. kondensatu na kolumnie ok. 230°C). Frakcje destylatu wrzące powyżej 230°C zbierano małymi porcjami (ok. 5 g) przy dużym odcieku 15:1 tj. na jedną odebraną kroplę destylatu 15 kropli zwracało z powrotem do kolumny. Frakcje te kolejno poddawano próbie na krzepnięcie naftalenu w mieszaninie mrożącej do chwili, kiedy próba ta dała wynik negatywny. Wówczas przerywano destylację, zlewano roztopiony destylat razem i oznaczano jego masę na wadze technicznej. Następnie ok. 5 ml destylatu przelewano do próbówki, oznaczano temperaturę zaniku kryształów i odczytywano w zamieszczonej tablicy 1 procent zawartości naftalenu w destylacie. Znając masę destylatu, obliczano ilość gramów naftalenu znajdującą się w destylacie, a następnie zawartość naftalenu w badanym oleju. Czas trwania oznaczenia wynosił od 5 do 7 godzin w zależności od rodzaju badanego oleju (dla oznaczeń naftalenu w oleju płuczkowym czas trwania oznaczenia był krótszy, dla oznaczeń w oleju naftalenowym lub odciekowym — dłuższy).

Należy zaznaczyć, że dane zamieszczone w tablicy I podane są dla olejów obojętnych, a olej poddawany destylacji zawiera pewien procent substancji kwaśnych. W ten sposób odczytywano nieco mniejsze zawartości naftalenu od rzeczywistych, ponieważ jak wiemy obecność składników kwaśnych zwiększa rozpuszczalność naftalenu, wobec czego należy do odczytanych danych liczbowych dodać odpowiednią poprawkę.

Na tej samej zasadzie oparta jest metoda oznaczania naftalenu w olejach smołowych z pomocą destylacji w zmodyfikowanej kolbie Englera (8), która łączy szybkość wykonania oznaczenia z względnie daleko posuniętą dokładnością pomiaru.

W metodzie tej poddaje się destylacji 100 ml oleju smołowego zawierającego naftalen w zmodyfikowanej kolbie Englera. Destylat od momentu pojawienia się kryształów naftalenu aż do chwili ich zaniku (próbki wymraża się w mieszaninie lodu z solą) zbiera się razem i waży. Następnie oznacza się temperaturę zaniku kryształów w zebranym destylacie, na podstawie której określa się procentową zawartość naftalenu odczytaną w zamieszczonej tablicy I.

Czas trwania oznaczenia wynosi około 2 godzin.

W pracowni I. Ch. O. również dokonywano oznaczeń zawartości naftalenu w olejach w oparciu o destylację azeotropową.

Wyniki badań nad azeotropią benzenu i węglowodorów pewnych frakcji benzyny (9) oraz oznaczenie zasięgów azeotropowych (10) pozwoliły R. Szczepanikowi opracować metodę obiektywną, niezależną od składu badanego oleju, która polega na destylacji azeotropowej obojętnego oleju smołowego z czynnikiem azeotropującym naftalen (frakcja nafty o granicach wrzenia 198 — 218°C) (7).

Przy porównaniu metody oraz wyników oznaczania naftalenu w olejach smołowych za pomocą zwykłej destylacji na kolumnie laboratoryjnej z metodą destylacji azeotropowej stwierdzono, że na niekorzyść metody pierwszej przemawiają następujące fakty: 1) brak danych dla oznaczeń zawartości naftalenu w olejach w temperaturach niższych od 0°C, 2) niekorzystny wpływ substancji kwaśnych przy oznaczaniu naftalenu na podstawie temperatury zaniku kryształów. Natomiast na korzyść tej metody przemawia fakt, że 1) czas oznaczenia jest trzy razy krótszy niż w metodzie drugiej (na skutek tego że oznaczenie sprowadza się zasadniczo do zwykłej destylacji, podczas której zbiera się destylat zawierający naftalen i oznacza w nim temperaturę zaniku kryształów), 2) nie wprowadza się żadnego obcego czynnika azeotropującego, jak nafta, ponieważ częściowo czynnik ten zawarty jest w samym oleju. Metoda oznaczania naftalenu za pomocą destylacji azeotropowej jest dokładniejsza, potwierdzeniem czego są otrzymane wyniki oznaczania naftalenu na podstawie obu wspomnianych metod w oleju odnaftalenowanym (naftalen oddzielono od oleju za pomocą destylacji na kolumnie wymrażając zebrany destylat do temperatury — 5°C) i zadaniem znaną ilością naftalenu (w metodzie azeotropowej otrzymano większą zawartość naftalenu) oraz wyniki analiz kilku olejów zamieszczone w tablicy II.

Tablica II

Rodzaj oleju	Zawartość naftalenu w % wagowych wg metody	
	destylacji zwykłej	destyl. azeotropowej
Olej odciekowy z panwi	21,4	22,5
Olej płuczkowy z C.D.S.	11,1	11,8
Olej płuczkowy z D.S.B.	7,1	7,9
Olej impregnacyjny	15,6	16,3

Otrzymano 15. V. 53.

L i t e r a t u r a

1. Świętosławski W., Bull. Acad. Sc. Polonaise, **1**, 66, (1953); referat wygłoszony na zebraniu P. T. Ch.
2. „Taschenbuch für Gaswerke, Kokereien, Schwelereien und Teerdestillationen“, Verl. W. Knapp, Halle 1950.
3. Eckert F., „Über die Bestimmung von Naphtalin im Teeröle“, Gas-und Wasserfach, Ausg. Gas. **92**, 49—53 (1951).
4. Gapon I. I., Nikitin D., Laboratornyj kontrol koksochimizjeskowo proizvodstva, (1950).
5. Jäger A., Kattwinkel C., Brennstoffchemie, **31**, 71 (1951).
6. Potasznikow M. M., Z. prikl. Chim., **24**, 189 (1951).
7. Szczepanik R., „Badania nad otrzymywaniem 2-metylo-naftalenu ze smoł węglowych polskiego pochodzenia“ (komunikaty przygotowane do druku w Przem. Chem.)
8. Świętosławski W., Roczniki Chemii, **10**, 472 (1930); ibidem, **11**, 543 (1931).
9. Świętosławski W., Zięborak K., Roczniki Chemii, **25**, 88, 92, 95 (1951).
10. Świętosławski W., Orszagh A., Roczniki Chemii, **25**, 98, 381, 392 (1951).
11. Rhodes, J. Eisenhauer J., Ind. Eng. Chem., **19**, 415 (1927); Chem. Zbl. 1928, 196.

Oczyszczanie naftalenu od związków siarki

K. Zięborak

I.Ch.O. i Un. Warszawski

668.736.31:66.094.5

Opisano metody usuwania tionaftenu z naftalenu. Azeotropowa destylacja z krezolami i częściowe sulfonowanie naftalenu nie pozwalają na otrzymanie produktu zawierającego poniżej 0,04% S, nadającego się do uwodorniania na katalizatorze niklowym. Działając chlorem w ilości 2–2,5% na naftalen pozbawiony uprzednio fenoli i zasad można otrzymać produkt zawierający poniżej 0,02% S. Jednak całkowite oddzielenie powstałych chlorowcopochodnych od naftalenu na drodze destylacji następuje z trudnością.

Описаны методы разделения нафталина и тionaфтена. Азеотропной дестилляцией крезолами и частичным сульфированием не получается продукт содержащий серу ниже 0,04%. По этой причине полученный продукт является непригодным для каталитического гидрирования на Ni — контакте. Действуя на нафталин не содержащий фенолов и органических оснований хлором (в количестве от 2 до 2,5%) можно получить продукт содержащий ниже 0,02% серы. Полное удаление из нафталина полученных хлоропроизводных дестилляцией еще однако довольно затруднительно.

The removal of thionaphthene from naphthalene by partial sulphonation or azeotropic distillation with cresols as azeotropic agent has been described. The desulphurized naphthalene contains still 0.04% sulphur. This amount being too large, the product cannot be used for catalytic hydrogenation on Ni-catalyst. The partial chlorination of naphthalene (free from tar acids and bases) is more effective and the product of less than 0.02% S content can be obtained. The removal of traces of halogen derivatives as impurities of naphthalene should be considered as a difficult one.

Przegląd literatury. Sposób oczyszczania naftalenu i wymagania odnośnie czystości zależą od jego późniejszego zastosowania. Stosunkowo najmniejsze wymagania stawiane są naftalenowi, który jest przerabiany na kwas ftalowy i bezwodnik ftalowy. Tu wspomnieć należy o próbach w skali półtechnicznej przerobu wysokoprocentowego oleju naftalenowego bezpośrednio na bezwodnik ftalowy⁶⁾. Naftalen używany jako środek przeciw molom nie może zawierać trudno lotnych substancji olejowych plamiących tkaninę. Wyższe wymagania stawiane są naftalenowi używanemu do wyrobu barwników, a w szczególności naftalenowi poddawanemu uwodornianiu na tetralinę i dekalinę. Naftalen poddawany uwodornianiu na katalizatorze niklowym metodą opracowaną przez Treszczanowiczę i Ciborowskiego nie może zawierać więcej niż 0,02% S. 3, 13)

Siarka występuje w technicznym naftalenie pod postacią związku tionaftenu $C_{10}H_6S$ wyodrębnionego ze smoły w 1920 r. przez Weisserberga¹⁵⁾. W okresie I wojny światowej w związku z uruchomieniem produkcji tetraliny opracowano szereg metod oczyszczania naftalenu od związków siarki (Schroeter)⁹⁾

Najprostsza metoda usuwania tionaftenu z naftalenu polega na działaniu sodem metalicznym. Tionaften ulega przy tym rozkładowi na lotniejsze od naftalenu produkty rozpadu i powstaje ponadto siarczek sodu. Zużycie sodu wynosi około 1% w stosunku do naftalenu.¹³⁾ Całkowitego usunięcia tionaftenu z naftalenu nie da się przeprowadzić za pomocą destylacji wobec zbliżonych temperatur wrzenia obydwu składników (218 i 222°C), jakkolwiek za pomocą wysoko- i sprawnych kolumn laboratoryjnych można znacznie zmniejszyć jego zawartość w naftalenie.^{12, 4)} Również krystalizacja z rozpuszczalników nie daje pożądanych rezultatów. Można to przypisać temu, że tionaften i naftalen tworzą roztwory stałe podobnie jak benzen i tiofen.^{10, 12)} Podejmowano również próby oczyszczania naftalenu za pomocą adsorpcji^{1, 2)}, utleniania⁸⁾, częściowego chlorowania⁴⁾ i sulfonowania¹⁷⁾ oraz azeotropowej destylacji z glikolem⁴⁾. Godne uwagi są opracowane przez Świętosławskiego^{10, 11)} metody rozdzielania tionaftenu od naftalenu za pomocą destylacji azeotropowej z metylokarbitolem oraz krystalizacji z beta-naftolem. W obydwu metodach uzyskuje się rozdzielanie składników bez zniszczenia tionaftenu. Metody te zbyt kosztowne dla oczyszczania naftalenu mogą znaleźć zastosowanie do wydzielania tionaftenu z produktów wzbogaconych w ten

składnik z chwilą pojawienia się większego zapotrzebowania na tionaften. Badania nad oczyszczaniem naftalenu w Zakładzie Chem. Fizycznej U.W. (pod kierunkiem prof. W. Świętosławskiego) prowadzili m. in. T. Penkala, R. Bugaj, S. Krosnowski.⁵⁾ Wypróbowano działanie szeregu środków chemicznych, jak tlenku żelaza, żelaza piroforycznego, amalgamatu sodu. Szczególnie aktywnym okazał się nikiel Raneya, który pozwala na dokładne odsiarkowanie naftalenu. Niżej opisane badania własne autora zmierzały do usunięcia tionaftenu z naftalenu za pomocą azeotropowej destylacji z krezolami i częściowego chlorowania.

Azeotropowa destylacja. Autor niniejszego artykułu wspólnie z H. Majewską¹⁸⁾ w badaniach nad azeotropią naftalenu stwierdzili, że m- i p-krezole tworzą azeotrop prawie styczny z naftaleniem. Z uwagi na to, że krezole są stosunkowo łatwo dostępnymi produktami zakładów koksochemicznych, próbowano je wyzyskać jako czynnik azeotropujący w celu otrzymania naftalenu zawierającego zmniejszoną ilość związków siarki.

Aparatura. Do tego celu zmontowano kolumnę rektyfikacyjną adiabaticzną o $d = 24$ mm z wypełnieniem pierścieniami Raschiga 4×4 mm. Wysokość warstwy wypełnienia wynosiła 2 m. Odpowiednio zmontowana aparatura pozwalała na prowadzenie rektyfikacji pod ciśnieniem mniejszym od atmosferycznego (rys. 1). Poszczególne części głowicy kolumny i urządzenie do odbierania destylatu były ogrzewane elektrycznie, aby zapobiec krzepnięciu naftalenu.

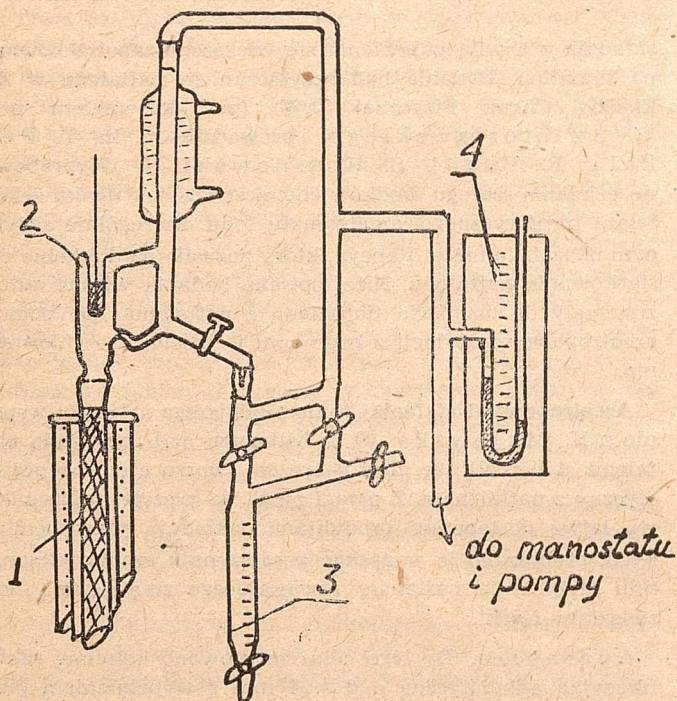
Wyniki. Przeprowadzono serię rektyfikacji mieszanin naftalenu z krezolami. Wyniki trzech typowych doświadczeń przedstawiono za pomocą wykresu (rys. 2) i tablicy I. Na rys. 2. przedstawiono przebieg destylacji naftalenu surowego (I) o temp. krzep. 69,8°C oraz naftalenu surowego po odkwaszeniu i odzasadowianiu (II) za pomocą 15% roztworu wodorotlenku sodowego i 10% kwasu solnego, (naftalen o temp. krzep. 77,2°C). Odpowiednie krzywe temperatur kondensacji uzyskano przy zastosowaniu stopnia deflegmacji 10:1. Otrzymano typowy asymetryczny rozkład zawartości naftalenu w poszczególnych frakcjach destylatu w obecności składników kwaśnych i symetryczny rozkład zawartości naftalenu w obecności tylko olejów obojętnych. Gdy poddano destylacji azeotropowej mieszaninę m- i p-krezoli z naftaleniem zawierającym jako zanieczyszczenie prawie wyłącznie

tionaften, a nie zawierającym innych olejów obojętnych, uzyskano wyniki przedstawione w skrócie w tablicy I.

Tablica I
Destylacja azeotropowa krezoli z naftalenem.
Szarża 900 g krezoli i 300 g naftalenu.

Numer frakcji	Temperatura kondensacji °C	Masa frakcji w g	% naftalenu we frakcji	% wagowy siarki w naftalenie
1	202	50,8	21,6	0,086
4	202	53,1	26,8	0,094
7	202	58,7	28,5	0,099
12	202	46,8	18,8	0,117
16	202	47,1	21,8	0,124
Pozostałość		30	71,3	0,138

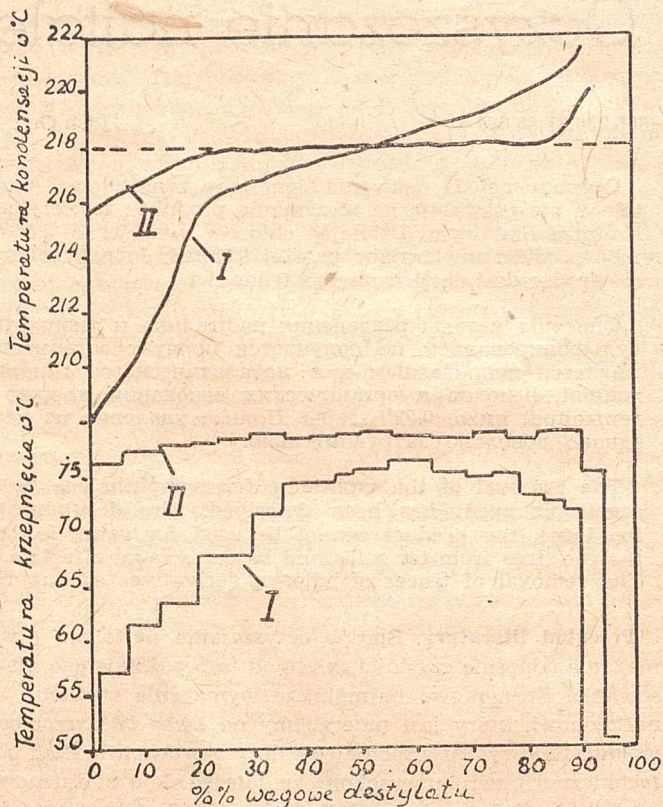
Podczas tej destylacji stosowano nieco mniejszy stopień deflegmacji 3 : 1 na skutek czego zawartość naftalenu w poszczególnych frakcjach była większa niż w azeotropie i wy-



Rys. 1 — Część aparatury rektyfikacyjnej laboratoryjnej do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

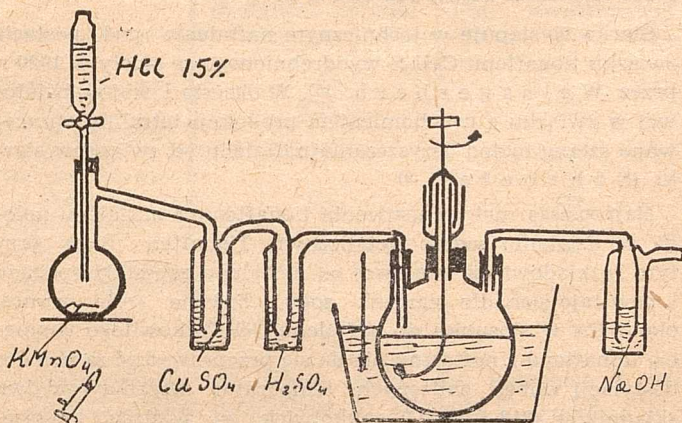
nosiła około 20%. Z kolejnych frakcji wydzielono naftalen za pomocą 15% wodorotlenku sodowego i oznaczono w nich zawartość siarki metodą opisaną przez W a c ł a w i k a.¹⁴⁾ Uzyskane w tej serii doświadczeń wyniki wskazują, że zmniejszenie zawartości siarki w pierwszych frakcjach nie jest tak wielkie, aby metoda azeotropowej destylacji z krezolami mogła być zastosowana do oczyszczania naftalenu.

Częściowe chlorowanie naftalenu. Opierając się na różnicach w szybkości, z jaką ulegają chlorowaniu naftalen i tionaften, zaproponowano⁴⁾ odsiarkowywanie naftalenu za pomocą częściowego chlorowania. Odpowiednie pochodne chlorowe tionaftenu nie są jeszcze bardziej szczegółowo opisane w literaturze, ale wiadomo, że zarówno chlorotionafteny jak i chloronaftaleny posiadają temperatury wrzenia o 42–47°C wyższe od temperatury wrzenia naftalenu. Założeniem metody jest, aby chlorowaniu uległ praktycznie cały tionaften a możliwie niewielka ilość naftalenu.



Rys. 2 — Destylacje naftalenu surowego I i surowego odkwaszonego i odzasadowanego II.

Aparatura. Zestawienie aparatury pokazane jest na rys. 3. Składa się ona z naczynia do wywiązywania chloru, płuczek z roztworem siarczanu miedzi i z kwasem siarkowym stężonym, kolby reakcyjnej zaopatrzonej w mieszadło i płuczki końcowe. Kolba Witta z naftalenem była umieszczona w łaźni ogrzewanej palnikiem.



Rys. 3 — Aparatura do chlorowania.

Chlor wywiązywano działaniem kwasu solnego na nadmanganian potasu. Reakcję prowadzono aż do odbarwienia roztworu, tak aby można było z równania stechiometrycznego obliczyć ilość wydzielonego chloru. W tym też celu płuczki z siarczanem miedzi i kwasem siarkowym były uprzednio wysyczone chlorem.

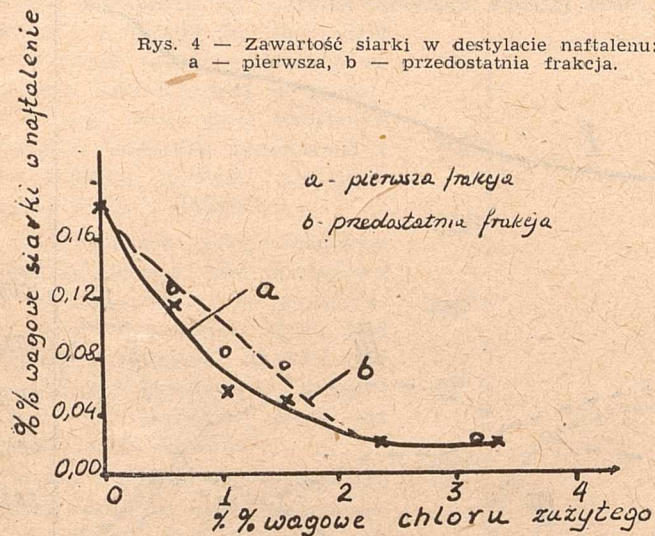
Wyniki. Już pierwsze doświadczenia wykazały, że przed chlorowaniem należy usunąć z naftalenu prasowanego fenole i zasady, tak aby nie powstawały chlorofenole, które tworzą azeotropy z naftalenem. Stosowano zmienne ilości chloru i temperaturę chlorowania około 90°, a więc nieco powyżej temperatury topnienia naftalenu. W tych warun-

kach zachodzi prawie wyłącznie reakcja podstawiania w pozycji alfa i z naftalenu powstaje alfa-chloronaftalen i 10% beta-chloronaftalenu. Do chlorowania brano naftalen zawierający około 0,18% S. Po ukończeniu reakcji w ciągu 2—3 godzin naftalen przelewano do kolby kulistodennej i poddawano rektyfikacji na wyżej opisanej aparaturze. Stosowano stopień deflegmacji 3:1, naftalen zbierano w kilku frakcjach. Oznaczano w nim zawartość siarki i chloru odpowiednio zmodyfikowaną metodą. W a c ł a w i k a 14) polegającą na spalaniu w strumieniu wodoru. Celem oznaczenia chloru po zmiareczkowaniu wobec metyloranżu powstałych kwasów siarkowego i solnego, dodawano chromianu potasu i oznaczano chlorki 0,05 n azotanem srebra. Stąd można obliczyć zawartość siarki i chloru w badanej próbce naftalenu. Wyniki zestawiono w tablicy II i na rys. 4 przedstawiono zawartość

Tablica II
Wyniki częściowego chlorowania naftalenu

Numer kolejny chlorowania	Procenty wagowe chloru w odniesieniu do naftalenu	Temperat. chlorowania w °C	Masa próbki w g	Numer frakcji w destylacji	Rozmieszczenie frakcji w destylacji od % do %	Procenty wagowe siarki we frakcji	Procenty wagowe chloru we frakcji
II	3.3	92.5	600	1	0—19.3	0.023	0.075
				8	64.2—72.5	0.049	0.169
III	2.3	86	620	1	0—22.1	0.023	0.063
				4	64.2—83.4	0.025	0.167
IV	1.6	86	750	1	0—18	0.065	0.11
				4	65.4—83.7	0.078	0.173
V	1.1	86	750	1	0—13.2	0.068	0.199
				4	57.2—75.5	0.081	0.171
VI	0.6	86	620	1	0—7.2	0.098	0.079
				4	72.0—89.1	0.125	0.114

Rys. 4 — Zawartość siarki w destylacie naftalenu:
a — pierwsza, b — przedostatnia frakcja.



siarki w destylacie w zależności od ilości użytego chloru (licząc w procentach wagowych na naftalen). Wskazują one, że przy stosowaniu około 2—2,5% wagowych chloru licząc na naftalen wyjściowy uzyskuje się po destylacji zmniejszenie zawartości siarki do 0,02% S. Odpowiada to przeprowadzeniu w chlorowcopochodne około 4% wyjściowego materiału, jeśli uwzględnić stosunki ciężarów cząsteczkowych chloru i naftalenu oraz fakt, że połowa chloru odchodzi jako chlorowódor z środowiska reakcji. Straty naftalenu nie są więc wielkie, zwłaszcza jeśli uwzględnić możliwość zastosowania pozostałości po destylacji głównie alfa-chloronaftalenu w mieszkankach do impregnacji drewna. Jest to niewątpliwą zaletą tej metody w porównaniu z sodową, gdzie po-

zostałość stanowi kłopotliwy balast i zniszczenie resztek sodu przedstawia trudności. Ujemną cechą metody jest to, że w wyniku destylacji pozostaje w destylacie 0,06—0,16% chloru, który prawdopodobnie w równej mierze jak siarka zatrzymuje katalizator niklowy. Wyniki rektyfikacji okazały się słabsze od obliczonych i można to częściowo przypisać trudnościom związanym z rektyfikacją naftalenu na kolumnach laboratoryjnych. Należałoby stosować wyższy stopień deflegmacji lub krystalizację zamiast destylacji, aby otrzymać produkt pozbawiony związków chloru.

Częściowe sulfonowanie naftalenu. Rafinację naftalenu prasowanego prowadzi się celem otrzymania wyższych gatunków naftalenu o temp. krzepn. wyższej od 76,6°C i 79,8°C. 7, 16). Proces ten, w którym istotnym elementem jest działanie na naftalen stopiony 92—95% kwasem siarkowym w ilości 2—3% wagowych licząc na naftalen w temperaturze około 90—100°C oraz 15% roztworem wodnym wodorotlenku sodowego i późniejsza destylacja, prowadzi w pierwszym rzędzie do usunięcia fenoli, zasad i związków nienasyconych. Zawartości siarki (a więc i tionaftenu) w próbkach naftalenu prasowanego oraz różnych gatunków naftalenu rafinowanego są prawie jednakowe, o czym przekonaliśmy się wykonując analizy tych produktów. Świadczy to o tym, że proces rafinacji nie prowadzi do usunięcia tionaftenu.

W serii doświadczeń wykonanych przez W. Orzechowską stwierdzono, że sulfonując naftalen większymi ilościami kwasu siarkowego (15—20% licząc na naftalen) w temperaturach powyżej 160°C do temperatury wrzenia można otrzymać naftalen o zawartości siarki od 0,08 do 0,03%. W tym celu należy po sulfonowaniu odpędzić naftalen z parą wodną i przekrystalizować z rozpuszczalnika. Powstający przy sulfonowaniu kwas beta-naftalenosulfonowy musi być przerobiony oddzielnie. W czasie reakcji stosunkowo duże ilości naftalenu ulegają zsmoleniu, straty wzrastają wraz z temperaturą reakcji.

Wnioski. Z opisanych metod jedynie metoda częściowego chlorowania mogłaby konkurować z sodową, o ile zostanie rozwiązane pozytywnie zagadnienie usuwania chlorowcopochodnych z oczyszczanego naftalenu.

Otrzymano 15. V. 53.

Literatura:

- W. Armstrong, A. Denshame, R. Griffith, P. Brit. 651154 z 14.03.1951.
- E. Bellet, P. Levert, Compt. rend., **231**, 1484 (1950).
- S. Ciborowski, Przem. Chem. (29) 6 174 (1950).
- H. Franck, Angew. Chem., **63**, 260 (1951), tenże, Brennstoff Chem., **32**, 199 (1951); D.B.P. 820137 kl 120 z 1.02.1950; Chem. Zbl., **123**, 2284 (1951).
- Prace magisterskie nie opublikowane T. Penkali i R. Bugaja, Zakład Chemii Fizycznej U.W.
- W. Pilo, Mon. Bull. Schweiz, V. V. Gas u. Wasserfach., **32**, 283 (1952).
- Poradnik koksochemika, praca zbiorowa, PWT, Katowice 1952, t. II zeszyt 2 str. 587 i dalsze.
- Rütgerswerke, A.G.P.Fr. 843111 z 29.06.1939: C.A., **33**, 7822 (1939).
- G. Schroeter, Liebigs Ann. Chem., **426**, 7 (1922).
- W. Świętosławski, „Metody oczyszczania i rozdzielania substancji”, Warszawa, 1950, PZWS.
- W. Świętosławski, J. R. Anderson, U.S.P. 2470116 z 17.05.1949; C.A., **43**, 5236 (1949).
- W. Świętosławski, prace nie ogłoszone drukiem.
- E. Treszczanowicz, S. Ciborowski, Prace G.I.Ch.P., **1951**, zeszyt 1 str. 52—64.
- J. Waclawik, Przem. Chem. (29) 6, 208 (1950).
- R. Weissgerber, O. Kruber, Ber. Chem. Ges., **53**, 1551 (1920).
- K. Wiszniowski, Przem. Chem., **30** (7) 528 (1951).
- Sherwin Williams Co, U.S.P. 1996262 z 17.12.1931; Chem. Zentr. **1935**, II, 3186.
- K. Zięborak, H. Majewska, praca w przygotowaniu do druku.

Badania oleju karbolowego jako mieszaniny poliazeotropowej

Z. Lisicki

I. Ch. O.

668.736.32:541.123.017.3

Scharakteryzowano olej karbolowy jako naturalną mieszaninę poliazeotropową zawierającą trzy szeregi homologiczne i jeden składnik główny. Podano przebieg destylacji i rozmieszczenie substancji kwaśnych, zasadowych i naftalenu dla oleju karbolowego odkwaszonego i odzasadowanego.

Дана характеристика карболового масла, рассматривая это масло как естественную полиазеотропную смесь, содержащую три гомологических ряда и нафталин, являющийся главным компонентом. Описан ход дистилляционного процесса и распределение во фракциях карболового масла (после удаления из него кислот и оснований) кислот, оснований и нафталина.

The phenol oil has been characterized as a natural polyazeotropic mixture containing three homologous series and one main component. The process of distillation and the spreading acid and basic substances and naphthalene in the deacidulated and dealkalized phenol oil have been discussed.

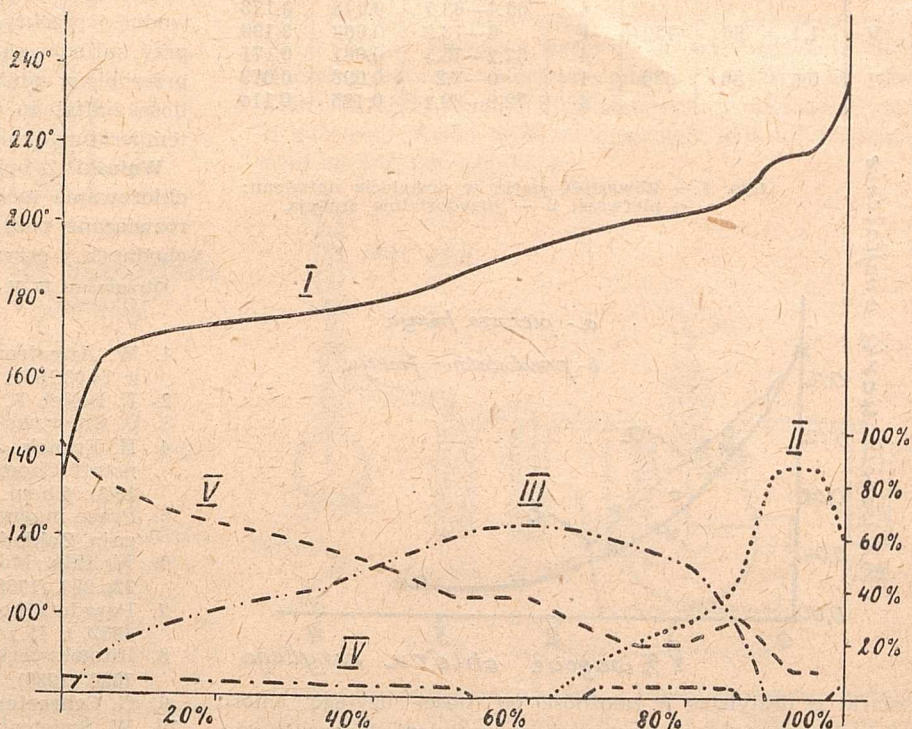
Poznanie i wyjaśnienie zjawisk zachodzących w czasie destylacji oleju karbolowego ma duże znaczenie praktyczne i teoretyczne. Olej karbolowy jest bowiem jedną z najbardziej skomplikowanych naturalnych mieszanin poliazeotropowych, z jakimi mamy do czynienia w przemyśle (1). Wyróżnić tu możemy co najmniej trzy szeregi homologiczne i, jeżeli nie dwa, to w każdym razie jeden składnik główny.

Najliczniej reprezentowany jest szereg homologiczny utworzony przez związki o charakterze kwaśnym, będące pochodnymi fenolu. Poza samym fenolem ($t_w = 181.4^\circ\text{C}$) wymienić należy (o-krezol 190.8°C), p-krezol ($t_w = 202.0^\circ\text{C}$), m-krezol ($t_w = 202.8^\circ\text{C}$) i ksylenele wrzące w zakresie temperatur od 215.5°C do 226°C . W badanym oleju karbolowym substancje kwaśne stanowiły około 40% i jak wynikało z przebiegu krzywej ich destylacji zawierały bardzo mało o-krezolu i dość fenolu w porównaniu do m-, i p-krezoli. Fenol i jego pochodne posiadają dużą skłonność do tworzenia azeotropów ze związkami zarówno zasadowymi (2, 3) jak i obojętnymi (3), zwłaszcza szeregu parafinowego. Wpływ zatem substancji kwaśnych na przebieg destylacji frakcji karbolowej, tak ze względu na ich ilość jak i własności azeotropowe, jest niewątpliwie decydujący.

Drugą serię homologiczną stanowią słabe zasady organiczne pochodne pirydyny. Oprócz pirydyny ($t_w = 115.6^\circ\text{C}$) wyróżnić tu możemy: 2-pikolinę ($t_w = 128.8^\circ\text{C}$), 3-pikolinę ($t_w = 144.0^\circ\text{C}$), 4-pikolinę ($t_w = 144.6^\circ\text{C}$), 2,6-lutydynę ($t_w = 144.4^\circ\text{C}$), wyżej wrzące lutydynę ($t_w = 157 - 165^\circ\text{C}$) i kolidynę ($t_w = 167 - 195^\circ\text{C}$). Zawartość substancji zasadowych w badanym oleju karbolowym nie przekraczała 3,5–4%. Wiadomo, że pirydyna i jej pochodne tworzą z fenolami azeotropy ujemne, wrzące powyżej temperatur wrzenia obydwu składników, a w razie obecności odpowiednich węglowodorów mogą się nawet tworzyć azeotropy trójskładnikowe dodatnio-ujemne (4), (5). Substancje zasadowe z teoretycznego punktu widzenia odgrywają zatem w czasie destylacji dość ciekawą rolę w powstawaniu złożonych układów azeotropowych.

Wreszcie wymienić należy substancje chemicznie obojętne, którymi głównie są jednopierścieniowe węglowodory

aromatyczne. Wyróżnić tu możemy różnego rodzaju metylobenzeny, jak np. ksyleny ($t_w = 139 - 144^\circ\text{C}$), trójmetylobenzeny ($t_w = 164 - 176^\circ\text{C}$), duren ($t_w = 196^\circ\text{C}$) i izoduren ($t_w = 198^\circ\text{C}$) i monoalkylobenzeny, różniące się między sobą długością łańcucha bocznego, jak np. etylobenzen ($t_w = 136.2^\circ\text{C}$), propylobenzeny ($t_w = 152.5 - 159.5^\circ\text{C}$) lub też wieloalkylobenzeny, jak np. etylotolueny ($t_w = 162 - 165^\circ\text{C}$), cymen ($t_w = 177^\circ\text{C}$), 3,4-dwumetylo-etylo-benzen ($t_w = 189^\circ\text{C}$). Jeżeli alkylobenzeny tworzą azeotropy z fenolami, to powstawanie takich azeotropów uwarunkowane jest niewielkim zasięgiem azeotropowym danego fenolu, a z zasadami pirydynowymi zasadniczo nie tworzą one azeotropów (6). Ogólnie więc biorąc alkylobenzeny są ma-



Rys. 1 — Destylacja surowego oleju karbolowego. I — krzywa destylacji. II — krzywa zawartości naftalenu. III — krzywa zawartości substancji kwaśnych. IV — krzywa zawartości substancji zasadowych. V — krzywa zawartości substancji obojętnych.

ło aktywnym czynnikiem azeotropującym w stosunku do wymienionych wyżej związków. Natomiast węglowodory alifatyczne i naftenowe, obecność których w oleju karbolowym nie jest wykluczona, odznaczają się dużymi zasięgami azeotropowymi w stosunku do substancji kwaśnych i zasadowych (6). Niewątpliwie jednak ilość tych związków w frakcji karbolowej jest znikomo mała.

Za składnik główny w oleju karbolowym uważać można naftalen. Jak wykazały badania przeprowadzone w pracowni Chemii Fizycznej U. W. naftalen pod ciśnieniem atmosferycznym tworzy z mieszaniną m — i p-krezoli (7) zeotrop prawie styczny, który pod ciśnieniem zmniejszonym przekształca się w azeotrop dodatni. Poza tym, jak stwierdzono w czasie destylacji mieszaniny krezoli, wyżej wrzących lutydyn i naftalenu powstają azeotropy trójskładnikowe dodatnio-ujemne (7). Istnieje przypuszczenie, że w momencie pojawienia się naftalenu w destylacie tworzą się jeszcze bardziej złożone mieszaniny azeotropowe.

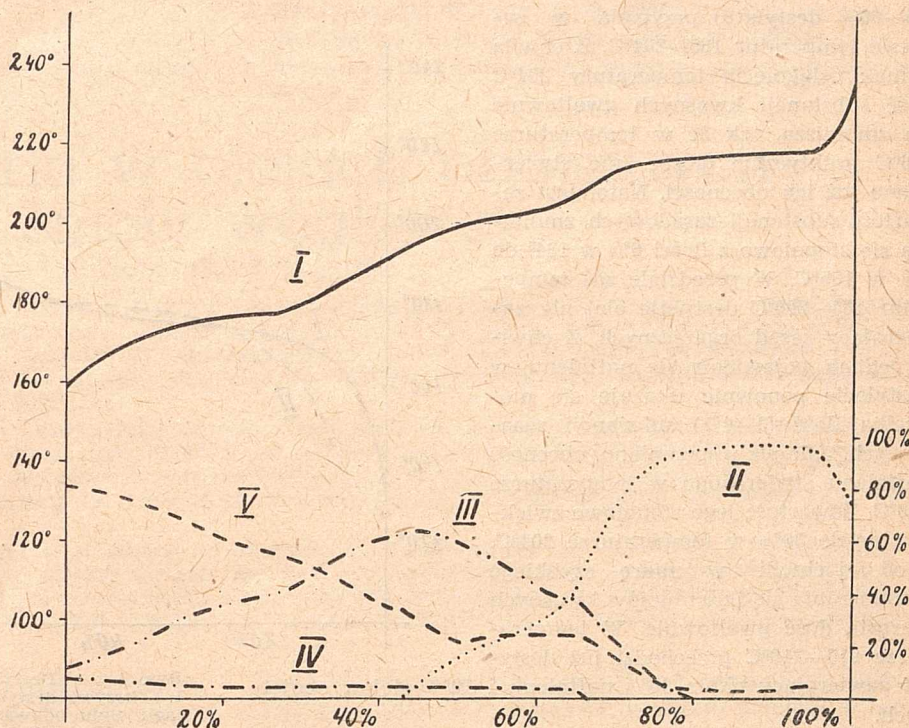
Jak więc wynika z przytoczonego materiału, olej karbolowy jest rzeczywiście nadzwyczaj skomplikowaną mieszaniną poliazeotropową i w czasie jego destylacji powstają różnorodne zespoły wszystkich trzech typów azeotropów tj. dodatnich, ujemnych i dodatnio-ujemnych, poczynając od azeotropów dwuskładnikowych a kończąc na azeotropach trójskładnikowych.

Metodyka pracy polegała głównie na usuwaniu z oleju karbolowego lub dodawaniu do niego różnych ilości całych szeregów homologicznych, względnie poszczególnych substancji, a następnie na destylacji tak spreparowanego oleju i wykonaniu odpowiednich analiz na zawartość substancji kwaśnych, zasadowych i naftalenu. Tego rodzaju postępowanie ułatwia bowiem zrozumienie wpływu poszczególnych składników na przebieg destylacji. Poniżej przedstawione są wyniki destylacji oleju karbolowego, przeprowadzonych na kolumnie laboratoryjnej, po usunięciu z tego oleju tylko substancji kwaśnych względnie zasadowych i po usunięciu zarówno substancji kwaśnych jak i zasadowych.

Materiałem dla przeprowadzania badań był typowy olej karbolowy pochodzący z destylacji okresowej. Olej ten zawierał około 40% związków kwaśnych, od 3,5% do 4% substancji zasadowych i w przybliżeniu 23% naftalenu, resztę zaś stanowiły oleje obojętne.

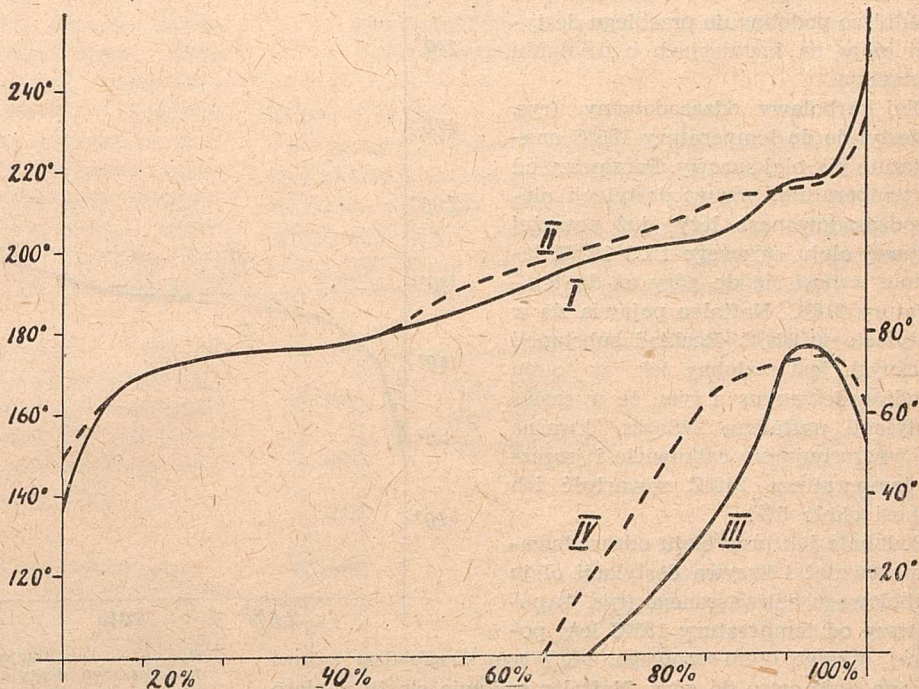
Na rys. 1 podana jest krzywa destylacji surowego oleju karbolowego. Destylacja rozpoczęła się w temperaturze 134°C i do chwili osiągnięcia temperatury 170°C, która jest właściwa dla frakcji karbolowej, zebrano 8,5% przedgonu. Przedgon ten składał się głównie z niskowrzących węglowodorów i zawierał około 10% substancji kwaśnych i 5,5% substancji zasadowych. Następnie w zakresie temperatur 170—180°C przedestylowano 33% całej frakcji i poczynając od tego momentu krzywa destylacji wznosi się bardziej stromo ku górze, tak że w przedziale temperatur 180—200°C zebrano 25% destylatu. W temperaturze 198°C pojawia się naftalen. Z tą chwilą temperatura wrzenia

utrzymuje się przez pewien czas na mniej więcej równym poziomie w granicach 200—204°C, a następnie dość szybko wzrasta do 216°C. W temperaturze 218°C krzywa de-



Rys. 2 — Destylacja oleju karbolowego pochodzącego z instalacji o działaniu ciągłym. I — krzywa destylacji. II — krzywa zawartości naftalenu. III — krzywa zawartości substancji kwaśnych. IV — krzywa zawartości substancji zasadowych. V — krzywa zawartości substancji obojętnych.

stylacji przecina poziomą odpowiadającą temperaturze wrzenia naftalenu i wznosi się stromo ku górze na skutek



Rys. 3 — Destylacja oleju karbolowego odzasadowanego. I — krzywa destylacji oleju surowego. II — krzywa destylacji oleju odzasadowanego. III — krzywa temperatur zaniku kryształów naftalenu w oleju surowym. IV — krzywa temperatur zaniku kryształów naftalenu w oleju odzasadowanym.

zeotropowej destylacji naftalenu z wyżej wrzącymi składnikami.

Substancje kwaśne występują w destylacji począwszy już od temperatury 150°C , a w 170° ilość ich dochodzi do 20%. Maksymalna zawartość związków kwaśnych (55–60% destylatu) przypada w zakresie temperatur $185\text{--}204^{\circ}\text{C}$. Z chwilą jednak osiągnięcia temperatury 204°C ilość substancji kwaśnych gwałtownie się zmniejsza, tak że w temperaturze 216°C praktycznie biorąc nie stwierdzono już ich obecności. Natomiast zawartość substancji zasadowych zmniejsza się stopniowo z ilości 6% w 134° do 3% w 185°C . W przedziale zaś temperatur $185\text{--}200^{\circ}\text{C}$ destyluje olej nie zawierający zasad organicznych. Z chwilą jednak pojawienia się naftalenu, w destylacie ponownie ukazuje się niewielka ilość (3–4%) substancji zasadowych. Jak już wspomniano, obecność naftalenu stwierdzono w temperaturze 198°C . Zawartość jego stopniowo zwiększa się do 30% w temperaturze 204°C , a od tej chwili w miarę szybkiego zmniejszania się ilości olejów kwaśnych wzrasta dość gwałtownie. W temperaturze $216\text{--}218^{\circ}\text{C}$ przechodzi już destylat zawierający około 90% naftalenu i 10% olejów obojętnych.

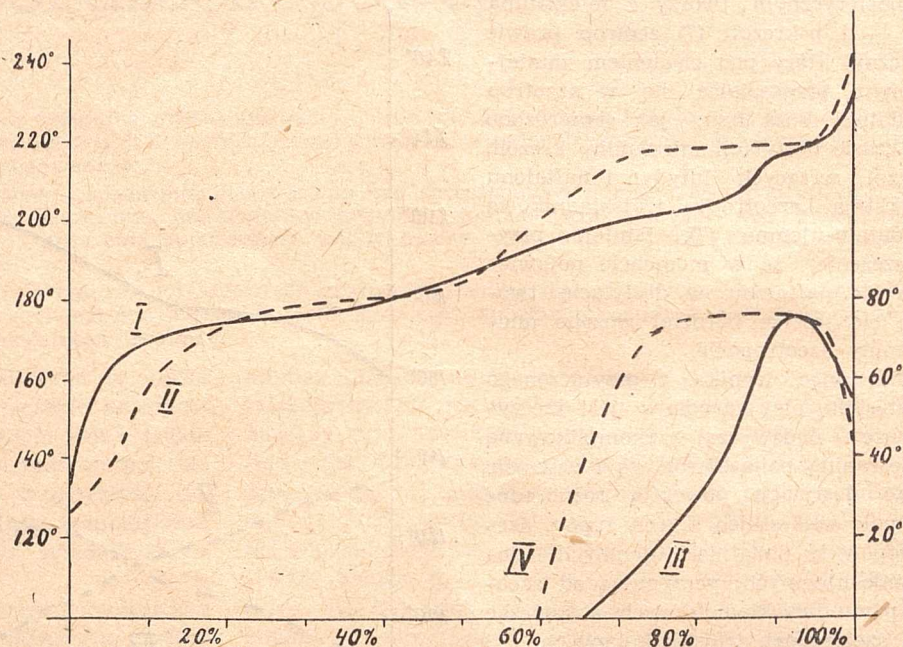
Dla porównania podano (rys. 2) krzywą destylacji frakcji karbolowej, wydzieloną z oleju średniego w czasie destylacji ciągłej. Frakcja ta zawierała 28% związków kwaśnych, 3% zasadowych i 35% naftalenu. Jak wynika jednak z załączonych wykresów, przebieg destylacji oleju karbolowego pochodzącego z instalacji o działaniu ciągłym i rozkład w nim substancji kwaśnych, zasadowych, obojętnych i naftalenu jest zasadniczo podobny do przebiegu destylacji oleju na instalacjach o działaniu nieciągłym.

Olej karbolowy odzasadowany (rys. 3) destyluje do temperatury 185°C analogicznie jak olej surowy. Począwszy od tej temperatury krzywa destylacji oleju odzasadowanego leży już powyżej krzywej oleju surowego i od 195°C łagodnie wznosi się do góry aż do temperatury 218°C . Naftalen pojawia się w destylacie w 200°C . Rozkład substancji kwaśnych jest podobny jak w oleju nieodzasadowanym, z tym, że w czasie destylacji naftalenu związki kwaśne nie wyczerpują się całkowicie i jeszcze w temperaturze 218°C zawartość ich wynosi około 5%.

Podobnie jak przy oleju odzasadowanym również i krzywa destylacji oleju karbolowego odkwaszonego (rys. 4) począwszy od temperatury 185°C leży powyżej krzywej oleju surowego, ale w tym przypadku wznosi się ona dość ostro do góry. Naftalen pojawia się tu dopiero w temperaturze 203°C , a związki zasadowe, w przeciwieństwie do oleju surowego, skupione zostały prawie całkowicie w przedgonie.

Olej karbolowy odkwaszony i odzasadowany (rys. 5) destyluje powyżej temperatury 185°C , podobnie do oleju odkwaszonego. Przebieg krzywej destylacji wyraźnie wska-

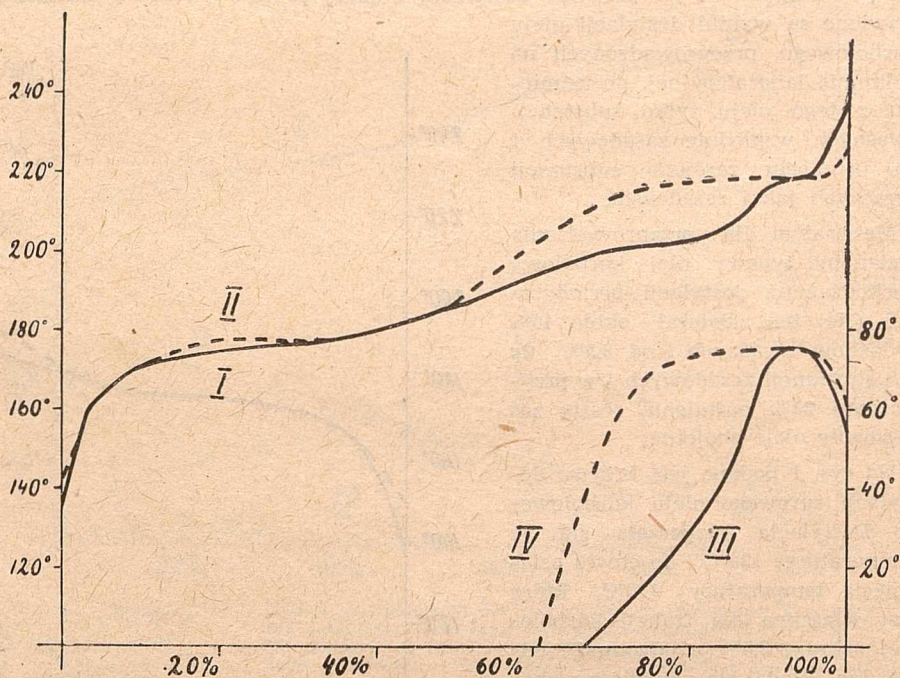
zuje na szybkie wyczerpywanie się azeotropów utworzonych przez naftalen i oleje obojętne. Obecność naftalenu w destylacie stwierdzono, podobnie jak w przypadku de-



Rys. 4 — Destylacja oleju karbolowego odkwaszonego. I — krzywa destylacji oleju surowego. II — krzywa destylacji oleju odkwaszonego. III — krzywa temperatur zaniku kryształów naftalenu w oleju surowym. IV — krzywa temperatur zaniku kryształów naftalenu w oleju odkwaszonym.

stylacji oleju odkwaszonego dopiero w temperaturze 203°C , z czego wynikałoby, że dolna część zasięgu azeotropowego wynosi około 15°C .

Jak wynika z przeprowadzonych badań zarówno związków o charakterze kwaśnym jak i zasadowym wywierają



Rys. 5 — Destylacja oleju odkwaszonego i odzasadowanego. I — krzywa destylacji oleju surowego. II — krzywa destylacji oleju odkwaszonego i odzasadowanego. III — krzywa temperatur zaniku kryształów w oleju surowym. IV — krzywa temperatur zaniku kryształów w oleju odkwaszonym i odzasadowanym.

duży wpływ na przebieg destylacji oleju karbolowego, zwłaszcza w momencie pojawienia się naftalenu. Ostateczne jednak sformułowanie wniosków dotyczących natury mieszanin azeotropowych, powstających w tym stadium desty-

lacji z udziałem substancji kwaśnych, zasadowych i obojętnych, wymagało dalszych badań, które są w toku i wyniki których podane zostaną w najbliższym czasie.

Otrzymano 15. V. 53.

Literatura

1. Świętosławski W., referat na posiedzeniu naukowym P.T.Ch, dn. 4.12.1952.

2. Mathes W., Brennstoffchem., 32, 68 (1951).
3. Prace magisterskie wykonane w Zakładzie Chemii Fizycznej U.W.
4. Świętosławski W., Bull. Acad. Sc. Polonaise, 1, 66 (1953)
5. Świętosławski W., ibid. 1, 70 (1953).
6. Rostafińska D., Przem. Chem. (32), 9, 361 (1953)
7. Majewska H., Zięborak K., praca w przygotowaniu do druku.

Związki siarki w olejach obojętnych ze smoły węglowej

K. Zięborak i T. Bogucki

668.736.1:66.094.5

Wykonano systematyczne oznaczenia zawartości siarki w poszczególnych frakcjach olejów obojętnych wydzielonych z oleju odciekowego. Stwierdzono występowanie dwóch maksimów zawartości siarki: jednego niewielkiego (0,29% S) we frakcji destylującej w temperaturze 182–186°C odpowiadającego prawdopodobnie czterometylofienowi i drugiego we frakcji 222°C odpowiadającego tionaftenowi (2,68% S). W różnych frakcjach oleju metylnaftalenowego zawartość siarki jest jednakowa i wynosi 0,50% S.

Нейтральное масло полученное из нафталинового масла подвергалось точной лабораторной ректификации. Обнаружены 2 максимума содержания серы: один (0,29% S) во фракции дистилирующей в пределах температуры 182—186°C (соответствующий по всей вероятности тетраметилтиофену) и второй во фракции 222°C соответствующий тionaфтену (2,68% S). Во фракциях метилнафталинового масла содержание серы удерживалось на одном уровне около 0,50%.

The content of sulphur in various fractions of neutral oil obtained from naphthalene oil by removing tar acids and bases has been determined. Two maxima of sulphur content: the range of temperatures 182–186°C, and the second much larger (2.68% S) corresponding to thionaphthene (the fraction boiling at 222°C) have been observed. In various fractions of methylnaphthalene oil the sulphur content remains constant (0.50% S).

Wstęp. Związki siarki występują we wszystkich olejach smołowych. Jak dotąd wydzielono ze smoły i zidentyfikowano stosunkowo niewiele związków zawierających siarkę (4). Jeśli pominąć niskowrzące składniki gazu koksowniczego, można by wymienić następujące związki organiczne zawierające siarkę (w kolejności temperatur wrzenia), których obecność stwierdzono niewątpliwie w smole koksowniczej: tiofen (o t.wrz. 84°C), tiotoleny (t.wrz. 112–114°C), siarczek dwuetylu (t. wrz. 92°C), tioksen (t. wrz. 137°C), trójmetylofien (t.wrz. 163°C), tiofenol (t.wrz. 169,5°C), tionaften (t.wrz. 222°C), metylofien (t.wrz. 240–245°C), siarczek dwufenylnu (t.wrz. 332°C), dwubenzotionaften (t.wrz. około 440°C). Ponadto w smole niskotemperaturowej stwierdzono obecność czterometylofien (t.wrz. 183°C) i tiokrezoli (t.wrz. 195°C). Nie prowadzono dotąd systematycznych oznaczeń zawartości siarki w poszczególnych frakcjach olejów otrzymywanych ze smoły węglowej wysokotemperaturowej. W ramach prac nad fizykochemią przerobu smoły węglowej¹⁾ prowadzonych w I.Ch.O. wyłoniła się potrzeba zbadania zawartości i charakteru związków organicznych siarki występujących w oleju odciekowym.

Wstępne przygotowanie próbki. Pobrano próbkę 10 kg oleju odciekowego pochodzącego z przeróbki oleju naftalenowego w okresie zimowym. Próbka pochodziła z instalacji pracującej w sposób ciągły. Część tej próbki poddano destylacji na kolumnie laboratoryjnej uzyskując dane liczbowe przytoczone w niżej zamieszczonej tablicy I.

Tablica I

Destylacja oleju odciekowego z ciągłej destylacji smoły.

Numer frakcji	Granice temp. kondensacji w °C	% wagowy destylatu	% objętość składników kwaśnych	% objętość składników zasadowych
1	171–191	16,7	35	nie ozn.
2	191–203	15,3	60	10
3	203–212	12,4	40	5
4	212–221	14,6	19	3
5	221–235	11,3	8	5
6	235–245	4,3	3	12
Pozost.	powyżej 245	25,0	nie ozn.	nie ozn.

Zawartość zasad w oleju wynosiła przeciętnie 5%, a składników kwaśnych 35% oznaczone w sposób przyjęty w normach (NP). Ponieważ olej pochodził z przeróbki w okresie zimowym zawartość w nim naftalenu była mniejsza od przeciętnej i wynosiła około 20%. Następnie większą część próbki (a mianowicie 7,76 kg) poddano wymrożeniu w temp. –20°C i wirowaniu na laboratoryjnej wirówce koszykowej. W wyniku wirowania i wymrażania rozdzielono olej odciekowy na następujące części:

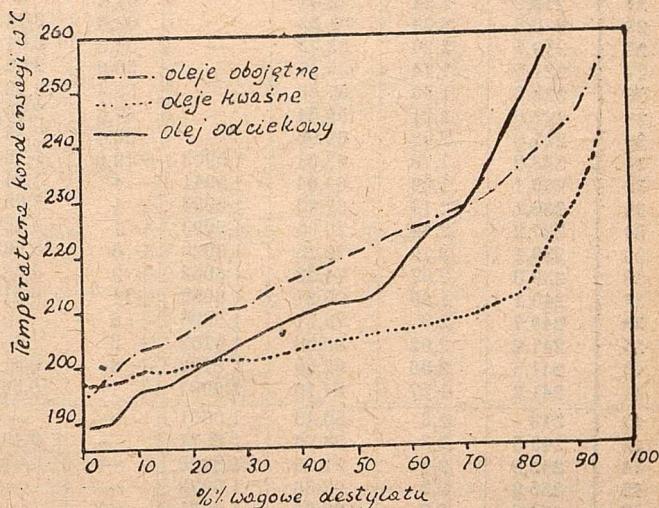
5,97 kg oleju odciekowego o zawartości 0,57% S

1,65 kg naftalenu surowego o temp. krzep. +50°C

0,14 kg warstwy wodnej

Razem 7,76 kg.

Po wymyciu kwasów i zasad za pomocą 15% roztworu wodorotlenku sodowego i 10% kwasu solnego na 100 części naftalenu surowego otrzymano 79 części naftalenu o temp. krzepnięcia 65,4°C. Zawartość siarki w tym naftalenie wynosiła 0,60% S, a więc była prawie trzykrotnie większa od zwykłej zawartości siarki w polskich naftaleniach.



Rys. 1. — Destylacje na aparacie Englera oleju odciekowego, olejów kwaśnych i olejów obojętnych.

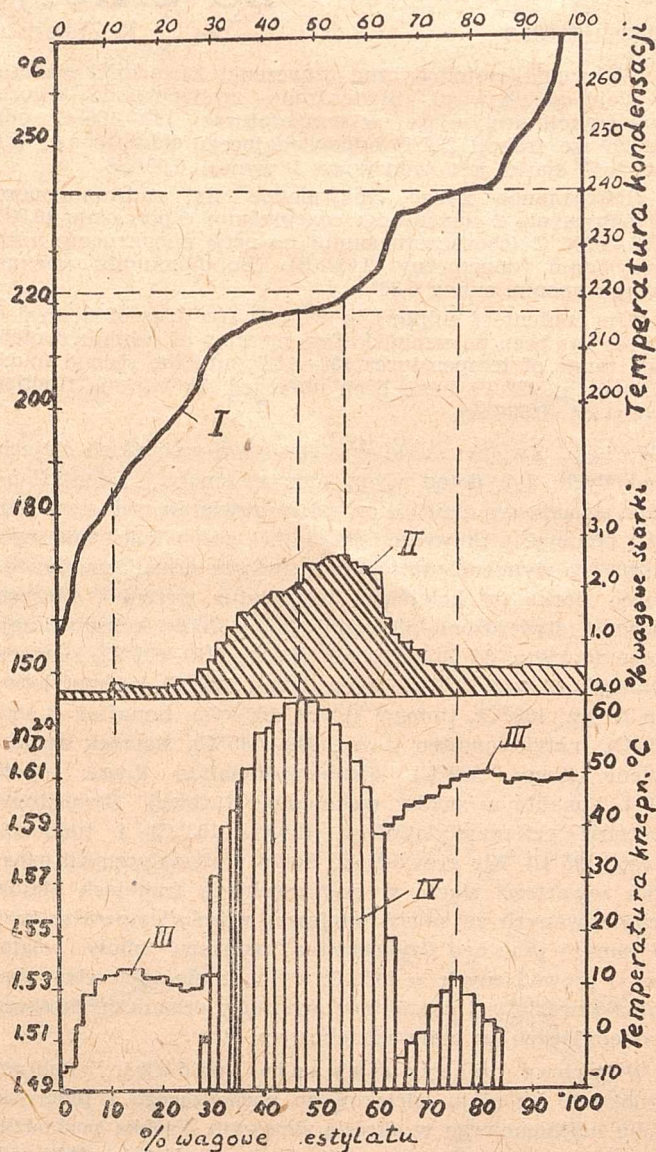
Część wymrożonego oleju odciekowego rozdzielono na składniki kwaśne, zasadowe i obojętne oleje za pomocą 10% kwasu solnego i 15% roztworu wodorotlenku sodowego. Zasad dalej nie badano z uwagi na ich niewielką ilość, natomiast oleje kwaśne wydzielono z roztworu alkalicznego działaniem stężonego kwasu solnego. Po wstępnym odwodnieniu wykonano destylację na znormalizowanym aparacie Englera oleju obojętnego, kwaśnych olejów i oleju odciekowego wymrożonego. Wyniki destylacji przedstawiono na wykresie (rys. 1).

Analityczna destylacja olejów obojętnych. Oleje obojętne poddano starannej rektyfikacji na kolumnie laboratoryjnej zaopatrzonej w dwusekcyjny płaszcz grzejny i posiadającej 2-metrową warstwę wypełnienia pierścieniami Raschiga $d=4 \times 4$ mm. Średnica kolumny wynosiła 30 mm. Do kolby destylacyjnej załadowano 860 g olejów obojętnych o oznaczonej analitycznie zawartości siarki (0,82% S). Destylację prowadzono stosując stopień deflegmacji około 15–20 : 1. Poszczególne frakcje zbierano do próbek, ważono i określano ich temperatury kon-

densacji w przeliczeniu na 760 mm Hg, współczynnik załamania światła n_{20}^D względnie temperaturę zaniku kryształów (dla frakcji, które krzepły) i zawartość siarki metodą opisaną przez Wacławika.²⁾ Destylację na kolumnie prowadzono aż do odebrania 85% szarży. Pozostałe wysockowrzące składniki wymyło z kolumny za pomocą benzenu i przelano do kolbki englerowskiej. Po odpędzeniu benzenu zważono pozostałość, a następnie poddano ją destylacji z kolbki zbierając kilka frakcji. Zestawienie wyników zamieszczono w tablicy II i przedstawiono graficznie na rys. 2.

Tablica II
Destylacja olejów obojętnych z oleju odciekowego.

Numer frakcji	Temper. kondensacji w °C	% wag. szarży	% wydestylowany z kolby	Wpółcz. załamania światła w 200°C	Temp. krzepn. w °C	% wag. siarki
1	do 157	0,65	0,65	1,4986	—	0,19
2	163	1,9	2,55	1,5057	—	0,18
3	174	2,15	4,70	1,5163	—	0,18
4	177,6	1,95	6,65	1,5278	—	0,18
5	180,1	1,9	8,55	1,5328	—	0,156
6	181,8	1,92	10,47	1,5350	—	0,18
7	185,9	1,85	12,32	1,5368	—	0,29
8	191,6	4,26	16,58	1,5368	—	0,26
9	196,9	3,56	20,14	1,5342	—	0,22
10	198,0	2,47	22,61	1,5308	—	0,24
11	200,4	2,19	24,80	1,5290	—	0,33
12	203,0	2,0	26,80	1,5295	—	0,33
13	208,0	2,04	28,84	1,5354	0–2	0,52
14	211,9	1,85	30,69	1,5503	31,0	0,73
15	212,2	1,34	32,03	—	40,3	1,02
16	213,4	1,12	33,15	—	43,5	—
17	214,6	1,65	34,80	—	48,5	1,31
18	215,6	2,29	37,09	—	51,5	—
19	215,8	1,95	39,04	—	58,0	—
20	216,6	1,57	40,61	—	59,0	—
21	217,2	2,52	43,13	—	61,2	—
22	217,6	2,15	45,28	—	63,8	1,93
23	217,8	1,95	47,23	—	64,2	2,14
24	218,2	2,24	49,47	—	63,8	—
25	228,8	2,06	51,33	—	62,5	2,48
26	219,4	2,20	53,73	—	59,8	2,64
27	221,5	1,74	55,47	—	56,0	2,68
28	222,8	1,86	57,33	—	52,4	2,52
29	223,6	2,21	59,54	—	47,5	2,43
30	225,8	2,52	62,06	—	38,4	2,35
31	233,2	1,78	63,84	1,5903	+19,0	1,48
32	236,1	1,80	65,64	1,5941	— 4	1,14
33	236,1	2,16	67,80	1,5983	— 1	1,00
34	237,2	2,25	70,05	1,5993	+ 1	0,837
35	239,1	2,10	72,15	1,6020	+ 6	0,56
36	239,8	2,07	74,22	1,6062	+ 9	0,56
37	240,1	1,99	76,21	1,6082	+11	0,51
38	240,7	2,3	78,51	1,6096	+ 8	—
39	241,2	2,02	80,53	1,6102	+ 6	—
40	241,5	2,06	82,59	1,6102	+ 3	0,51
41	241,6	1,57	84,16	1,6097	+ 1	0,50
42	248	2,3	86,46	1,6061	—	—
43	249,5	2,3	88,76	1,6077	—	0,49
44	252,5	2,3	91,06	1,6078	—	—
45	255,0	2,3	93,36	1,6078	—	—
46	262,0	2,3	95,66	1,6081	—	—
47	282,0	2,3	97,96	1,6092	—	0,56
48	288,0	1,0	98,96	1,6083	—	—



Rys. 2 — Destylacja olejów obojętnych: I — temperatury kondensacji, II — zawartość siarki w procentach wagowych, III — współczynniki załamania światła w 20°C IV — temperatury krzepnięcia w °C.

Wnioski. Charakterystyczna dla badanego oleju odciekowego jest jego znaczna zawartość związków siarki. Stężenia związków siarkowych w olejach kwaśnych i obojętnych wchodzących w skład oleju odciekowego są niejednakowe i wynoszą odpowiednio 0,44% S i 0,82% S. Zestawienie wyników (tablica II) wykazuje, że maksymalna zawartość związków siarkowych destyluje w pobliżu temperatury wrzenia tionaftenu. Sądząc z zawartości siarki stężenie tionaftenu we frakcjach naftalenowych wydestylowanych z olejów obojętnych zmienia się w granicach od 5 do 12%, tak że związek ten mógłby być wydzielony np. jedną z metod opracowanych przez Świętosławskiego³⁾.

Mimo niewielkich zawartości siarki we frakcjach solwentnafty zwraca uwagę maksimum (około 0,29% S) we frakcji destylującej w 186°C. Jak dotąd wyodrębniono jedynie ze smoły niskotemperaturowej związek siarki destylujący w tej temperaturze, a mianowicie czterometylofien (4). Sądząc z temperatur krzepnięcia i zawartości siarki maksymalne zawartości naftalenu, tionaftenu i 2-metylnaftalenu przypadają we frakcjach dokładnie odpowiadających temperaturom wrzenia tych substancji. Na podkreślenie zasługuje wreszcie fakt znacznej zawartości związków siarki w naftalenie wymrożonym z oleju odciekowego, która jest trzykrot-

nie większa niż w naftalenach produkowanych przez polskie zakłady koksochemiczne.

Otrzymano 15.V.53.

Literatura

1. W. Świętosławski, *Przem. Chem.* (32) 9, 328 (1952).
2. J. Wacławik, *Przemysł Chem.*, (29) 6, 208 (1950).
3. W. Świętosławski, „Metody rozdzielania i oczyszczania substancji”, Warszawa 1950, PZWS; oraz prace nie ogłoszone drukiem.
4. H. Lowry, „Chemistry of Coal Utilization”, New York 1945.

Otrzymywanie pseudokumenu ze smoły węglowej

J. Werle

I. Ch. O., Warszawa

668.741:547.535—032

Podano metodę wydzielania technicznego pseudokumenu z solwentnafty, która zawierała 4,33% tego produktu. Dla porównania czystości produktów technicznych opracowano metodę oczyszczania pseudokumenu. Zestawiono wyniki analizy fizyko-chemicznej otrzymanych preparatów o różnej czystości.

Описан метод выделения технического псевдокумена из сольвент-нафты, содержащей 4,33% этого продукта. Для лучшего сопоставления чистоты технических продуктов разработан метод очистки псевдокумена. Дана физико-химическая характеристика препаратов отличающихся различной степенью чистоты.

A method of separation of technical pseudocumene from solvent-naphtha has been described. The investigated solvent-naphtha contained 4.33% of pseudocumene. To compare the purity of technical products a method of purifying pseudocumene has been worked out. The results of physico-chemical analysis of samples of different purity have been given.

Wstęp

Bogactwo różnorodnych związków organicznych zawartych w smole węglowej jest źródłem bardzo cennych surowców dla przemysłu chemicznego i farmaceutycznego. Od dawna już prowadzone są badania nad wydzieleniem, zidentyfikowaniem i oczyszczeniem potrzebnych przemysłowi związków, a tym samym nad racjonalnym zużyciem produktów suchej destylacji węgla. Jednym z wielu cennych produktów zawartych w smole węglowej jest pseudokumen (1, 2, 4-trójmetrylobenzen). Ma on zastosowanie jako surowiec wyjściowy

do produkcji witaminy E (α - tokoferolu). Produkcja tej witaminy w kraju niezależni nas od zagranicy i tym samym przyczyni się do lepszego wyzyskania krajowych surowców.

Bodźcem do podjęcia niżej opisanych badań była konieczność opracowania metody otrzymywania pseudokumenu z olejów smołowych. Dane z literatury dotyczące tego zagadnienia są przeważnie bardzo stare i niewyczerpujące (1,2,3,4,5).

Głównym źródłem otrzymywania pseudokumenu ze smoły węglowej polskiej produkcji jest solwent-nafta, chociaż można wyodrębnić także ten związek z nisko wrzących frakcji oleju karbolowego.

Tablica I

Nazwa związku	t. wrzenia (760 mm Hg) °C	t. krzepnięcia °C	gęstość 20 ⁰ ₄	n ²⁰ _D	t. krzepnięcia sulfozwiązku °C
Pseudokumen (1, 2, 4-trójmetrylobenzen)	169,18 ⁶⁾ 169,5 ⁹⁾	I forma krystaliczna — 43,78 II forma krystal. — 48,97 ¹⁰⁾	0,8761 ¹⁰⁾	1,5047 ^{10,7)}	110 — 111 111 — 112
Mezitylen (1, 3, 5-trójmetrylobenzen)	164,64 ⁶⁾	I forma krystal. — 44,73 II forma krystal. — 49,82 III forma krystal. — 51,68 ¹⁰⁾	0,8653 ¹⁰⁾	1,4991 ¹⁰⁾ 1,4974 ⁷⁾	77 — 78 ⁷⁾
Hemimelitol (1, 2, 3-trójmetrylobenzen)	176,10 ⁶⁾	— 25,40 ¹⁰⁾	0,8944 ¹⁰⁾	1,5138 ¹⁰⁾	
Etylotoluen orto meta para	164,9 158—9 162,5 ¹⁰⁾	← 17 ← 20 ⁹⁾	0,882 0,869 0,862 ⁹⁾		
Dekan n izo	174,0 166,8 ⁹⁾	— 29,7 — 74,7 ⁹⁾	0,730 0,882 ⁹⁾		
Kumaron	173—5 ⁹⁾	← 18 ⁹⁾	1,0705 ⁹⁾	1,5869 ⁹⁾	

Solwent-nafta stosowana jest obecnie głównie jako rozpuszczalnik. W syntezie chemicznej nie znalazła dotychczas zastosowania. Wyodrębnienie zatem jej składników przyczyniło się do lepszego wyzyskania tego surowca.

Własności fizykochemiczne

Metoda otrzymywania czystego pseudokumenu ze smoły węglowej sprowadza się do wydzielania go z solwent-nafty i oczyszczenia od towarzyszących mu izomerów oraz innych węglowodorów. Produktami występującymi wraz z pseudokumem w tej samej frakcji solwent-nafty, a więc mogącymi stanowić jego zanieczyszczenia, są mezytylen (1, 3, 5-trójmetylobenzen), hemimelitol (1, 2, 3-trójmetylobenzen), izomery etylotoluenu, dekan, kumaron i propylobenzen. W tabelicy I zostały zestawione własności fizykochemiczne powyższych związków.

Trójmetylowe pochodne benzenu łatwo sulfonują się stężonym kwasem siarkowym. Powstają kwasy jednosulfonowe. Kwas sulfomezytylenowy i kwas sulfopseudokumenowy dobrze krystalizują z rozcieńczonego kwasu siarkowego, solnego albo wody. Jednakże rozpuszczalność sulfomezytylenu w powyższych rozpuszczalnikach jest większa niż sulfopseudokumenu. Własność tę wykorzystano przy metodzie rozdzielania obu kwasów⁷⁾.

Grupa sulfonowa w omawianych powyżej związkach ulega hydrolizie w podwyższonej temperaturze pod wpływem kwasów lub przegrzanej pary wodnej. Sulfomezytylen hydrolizuje przy tym łatwiej niż odpowiedni kwas sulfopseudokumenowy. Tak więc podczas procesu hydrolizy można częściowo oddzielić mezytylen od pseudokumenu⁷⁾.

Część doświadczalna

Surowiec stosowany do badań

Surowcem stosowanym do badań w niniejszej pracy była solwent-nafta z Z. K. „Hajduki“, której temp. kondensacji zmieniła się od 140° — 180°C. Powyższa solwent-nafta nie zawierała kwasów, zasad oraz substancji żywicyjnych się pod wpływem kwasu siarkowego.

W Instytucie Chemii Ogólnej przeprowadzono dokładną destylację frakcjonowaną tej solwent-nafty na kolumnie półtechnicznej (około -16 półkowej) przy stopniu deflegmacji 10:1 i wydzielono frakcje wzbogacone w pseudokumen:

1. od 163° do 166°C
2. od 166° do 170°C
3. od 170° do 172°C

W celu wydzielania pseudokumenu z frakcji wzbogaconych w ten związek i oddzielenia go od związków destylujących jednocześnie z nim, wybrano metodę polegającą na rozdzielaniu pochodnych sulfonowych i otrzymaniu czystego sulfopseudokumenu. Aby otrzymać pseudokumen, hydrolizowano sulfopseudokumen przegrzaną parą wodną.

Sulfonowanie

Sulfonowanie trzech frakcji, otrzymanych z destylacji solwent-nafty w skali półtechnicznej, zostało przeprowadzone w identycznych warunkach, które dobrano po uprzednim przesulfonowaniu kilkunastu prób. Najlepsze wyniki dała metoda sulfonowania opisana poniżej.

Reakcję przeprowadzono w reaktorze z chłodnicą zwrotną, mieszadłem i z urządzeniem do wkraplania kwasu siarkowego. Do sulfonowania użyto stężonego kwasu siarkowego ($d = 1,83$) mieszając jednakowe objętości kwasu siarkowego

i sulfonowanej frakcji. Taki stosunek kwasu siarkowego i frakcji węglowodorowej jest optymalny dla przeprowadzenia całkowitego sulfonowania. Mianowicie, dodano tu taki nadmiar kwasu siarkowego, by po zakończeniu reakcji pozostały kwas siarkowy rozcieńczony wodą, tworzącą się podczas reakcji, miał stężenie nie niższe od granicznego. Po przekroczeniu tego granicznego stężenia ustaje sulfonowanie się danego związku, Kwas siarkowy dodawano porcjami przy stałym mieszanin mieszaniny reagującej, która ogrzewała się samorzutnie do około 60°C. Sulfonowanie prowadzono około godziny, utrzymując temperaturę w reaktorze około 80°C. Po ochłodzeniu mieszaniny oddzielano w separatorze nieprzesulfonowany olej w którym obok węglowodorów łańcuchowych (dekan) i innych trudno ulegających sulfonowaniu znajdowała się również część mezytylenu. Z kolei do mieszaniny reagującej dodawano powoli wody w ilości odpowiadającej ilości przesulfonowanej frakcji solwent-nafty. Po ochłodzeniu roztworu w górnej warstwie wykrystalizował sulfopseudokumen, w dolnej — nagromadził się wodny roztwór nieprzereagowanego kwasu siarkowego. Ługi pokrystaliczne zawierały łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie siarkowym sulfotoluol, oraz sulfomezytylen. W tabelicy II zestawiono dane dotyczące sulfonowania w odniesieniu do 100 g poszczególnych frakcji. Dla orientacji podany został także uzysk pseudokumenu.

Tablica II

Frakcja solwent- nafty	Ilość frakcji w g	S u l f o n o w a n i e						Hydro- liza otrzy- mano pseu- doku- menu w g
		zużyto		otrzymano				
		kwas siar- kowy w g	woda w g	olej nie- prze- sulfo- nowa- ny w g	sulfokwas		ług pokry stal.	
					g	%		
163 ⁰ -166 ⁰	100	176	103	14	105	63	256,4	25
166 ⁰ -170 ⁰	100	176	105	8,8	150	90	220	52
170 ⁰ -172 ⁰	100	176	105	11	138	92	226,4	41
Pseudo- kumen (teor)	100	83,3	—	—	166	100	—	100

Hydroliza

Celem otrzymania pseudokumenu hydrolizowano sulfopseudokumen przegrzaną do 260°C parą wodną, która wprowadzana była do stopionej masy kryształów. Pod wpływem przegrzanej pary wodnej następowało odczepienie grupy $-SO_3H$, powstawał kwas siarkowy i pseudokumen. Węglowodór porwany przez przegrzaną parę wodną przechodził do odbieralnika.

Zaobserwowano, że w warunkach naszych doświadczeń przebieg hydrolizy zależał od czystości sulfopseudokumenu (tablica III).

W przypadku technicznego sulfopseudokumenu (t. krzep. 86°) pierwsze oleiste krople węglowodoru przechodziły z przegrzaną parą wodną (do chłodnicy) w temp. 100°; natomiast w przypadku chemicznie czystego sulfopseudokumenu (t. krzep. 111,7°) destylacja węglowodoru z przegrzaną parą wodną rozpoczynała się dopiero w temp. około 135°.

Wydażność procesu hydrolizy rosła w miarę zwiększania się czystości sulfopseudokumenu. Hydroliza chemicznie czystego sulfopseudokumenu przebiegała z wydajnością 83%, a technicznego sulfopseudokumenu z około 50% wydajnością.

Tablica III

Sulfopseudokumen		Destylat przeszedł z przegrzaną parą wodną:			
Ilość w g	Temp. krzepnięcia °C	w temp. °C	Ilość w g	% w odniesieniu do ilości sulfopseudokumenu	% wydajność w stosunku do wydajności teoretycznej
226,8	86	100—120 120—145	21,5 79	9,2 35	58
150	93,8	110—130 130—145	3,5 38,7	2,3 35,8	59,6
96	96	120—145	29	30	50
90	108,2	130—145	37	41	68,3
280	111,7	135—148	140	50	83

We wszystkich doświadczeniach przeprowadzonych z technicznym sulfopseudokumem zaobserwowano, że w skład oleistego destylatu przechodzącego z przegrzaną parą wodną w temp. 100° — 120° wchodzi głównie mezytylen, którego sulfozwiązek łatwiej ulega hydrolizie niż sulfopseudokumen. Dlatego też oddzielając podczas hydrolizy technicznego sulfopseudokumenu destylat przechodzący z przegrzaną parą wodną poniżej 120° można zwiększyć stopień czystości pseudokumenu.

Po ukończeniu procesu hydrolizy oddzielano pseudokumen od wody, a następnie destylowano go na kolumnie destylacyjnej. Przez oddzielenie przedgonu i pozostałości można było uzyskać czystszy preparat.

Cały przebieg procesu otrzymywania pseudokumenu z solwent-nafty przedstawiony jest na rys. 1.

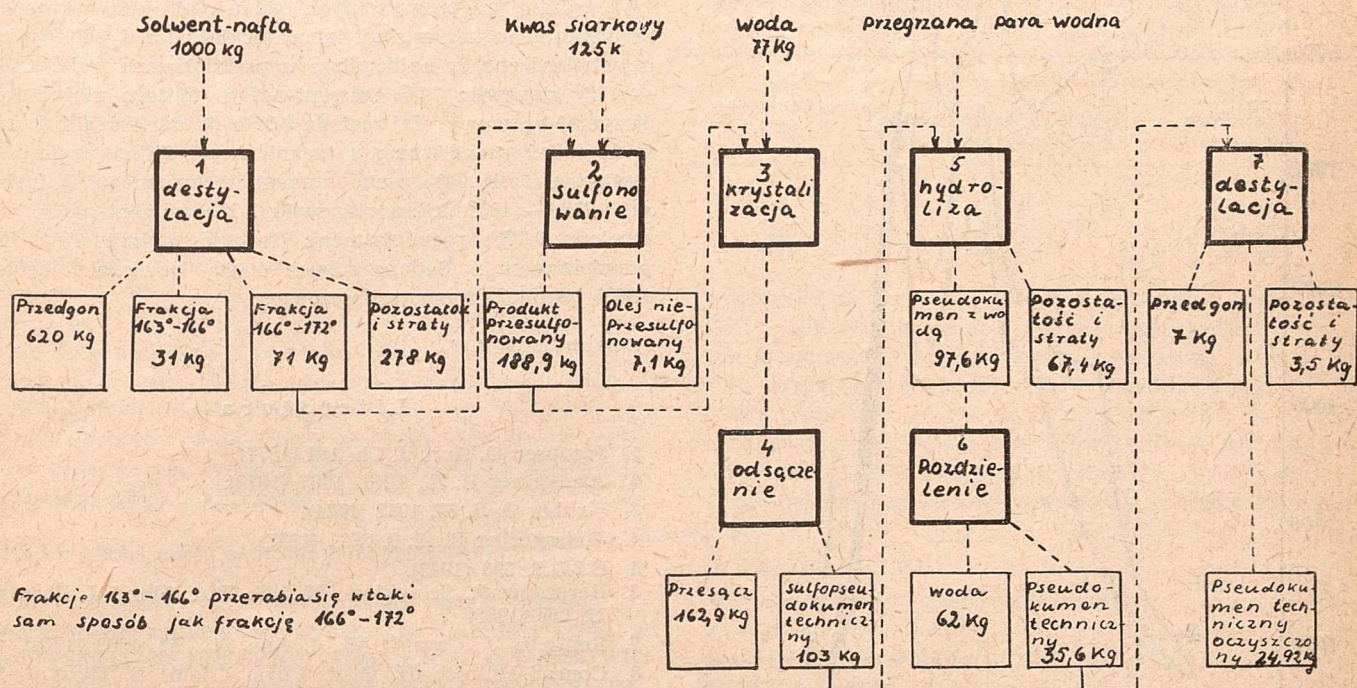
zając z rozcieńczonego kwasu siarkowego i wody, wykorzystując tutaj fakt, że sulfozwiązki zanieczyszczające sulfopseudokumen (sulfomezytylen, sulfoetylotoluen i in.) są łatwiej rozpuszczalne w tych rozpuszczalnikach. Przez przemycanie kryształów sulfopseudokumenu chloroformem oddziela się łatwo rozpuszczalny sulfomezytylen.

Najlepszą jednak okazała się metoda oczyszczania polegająca na powtórny sulfonowaniu. Tą też metodą przygotowywano wzorzec chemicznie czystego pseudokumenu.

Przygotowanie wzorcowego pseudokumenu metodą dwukrotnego sulfonowania

Techniczny sulfopseudokumen (t. krzep. około 86°) był poddawany hydrolizie przegrzaną parą wodną. Zbierano przy tym oddzielnie destylat przechodzący w warunkach naszych doświadczeń w temp. poniżej 120° (zawiera przeważnie mezytylen). Techniczny pseudokumen przechodził z przegrzaną parą wodną w temp. 120° — 145°. Po oddzieleniu go od wody sulfonowano kwasem siarkowym w ilości wynoszącej około 80% objętości technicznego pseudokumenu. Niedomiar kwasu siarkowego stosowano w tym celu, by zanieczyszczenia, które trudniej ulegają sulfonowaniu, pozostały w warstwie nieprzesulfonowanej. Po przekrystalizowaniu sulfopseudokumenu z wody otrzymano bardzo czysty preparat w postaci białych, przezroczystych kryształów o kształcie sześciątów i stałej temp. krzepnięcia 111,7° (w literaturze 110°—112° 7). Z kolei przeprowadzono hydrolizę tego preparatu. Pseudokumen przechodził z przegrzaną parą wodną w granicach temperatur 135° — 148°. Po oddzieleniu od wody, przemyciu rozcieńczonym ługiem sodowym i wodą, przedestylowano go na kolumnie destylacyjnej, zbierając oddzielnie kilka pierwszych mililitrów destylu zawierającego wodę.

Schemat otrzymywania pseudokumenu z solwent-nafty



Rys. 1.

Oczyszczanie sulfopseudokumenu

Warunkiem otrzymania chemicznie czystego pseudokumenu jest jak najdalej idąca czystość pseudokumenu. Techniczny preparat sulfopseudokumenu można oczyścić przez krystalizację

Analiza fizykochemiczna preparatów pseudokumenu

Wyniki analiz próbek pseudokumenu zestawione są w tablicy IV. Podano tam również dane z literatury.

Tablica IV

Pseudokumen	t. wrz. °C	Czystość wg skali ebuliometr.	współcz. refr.	Widmo absorpcji Położenie maksimów		Destylacja na aparacie Englera			t. krzep. sulfopseudo- kumenu °C
				λ m μ	współcz. absorpcji światła K	5%	50%	95%	
1	2	3	4	5	6	7			8
wzorzec	169,3	IV ($\Delta t S = 0,01^\circ$)	1,5039	263,2 268 276	3544 4799 5046	169,29°	169,39°	169,39°	111,7
techniczny (przedestyl.)	168,9	II ($\Delta t S = 0,07^\circ$)	1,5030	263 267,7 271 275	3836 4786 4074 5644	168,43°	168,63°	169,03°	96
techniczny	168,1	II ($\Delta t S = 0,075^\circ$)	1,5032	255,5 265 267 275	3406 4056 5624 5592	167,6°	168,0°	168,3°	86
dane z literatury	169,18° 169,5°		1,5047 ⁷⁾	263,1 ⁸⁾ 268,1 275,1					111—112 110—111

Temperatura wrzenia (kolumna 2) była wyznaczana na ebuliometrze pojedynczym W. Świątosławskiego¹¹⁾.

Różnicę między temperaturą wrzenia i kondensacji (Δt) badano na ebuliometrze różnicowym W. Świątosławskiego¹¹⁾ i oznaczono w ten sposób stopień czystości według skali ebuliometrycznej¹¹⁾ (kolumna 3).

Refrakcję mierzono na refraktometrze Abbego (kolumna 4).

Przeprowadzono również destylację poszczególnych próbek na aparacie Englera (kolumna 7).

światła pseudokumenu wzorcowego technicznego (kolumna 6), oraz widmo frakcji wzbogaconej w pseudokumen. Pomiarów dokonano w roztworze etanolu, przy stężeniu pseudokumenu 0,289 g/litr, w zakresie długości fal od $\lambda = 240$ m μ do $\lambda = 285$ m μ . Szerokość spektralna wiązki wynosiła 1,4 m μ . Wykres I ilustruje przebieg widma absorpcji preparatów pseudokumenu o różnym stopniu czystości. Obserwujemy wyraźne przesunięcie krzywych w kierunku osi współczynnika absorpcji (K). Przesunięcie to świadczy o obecności silnie absorbującego tzw. podłoża (background)^{12,13)} w próbach bardziej zanieczyszczonych.

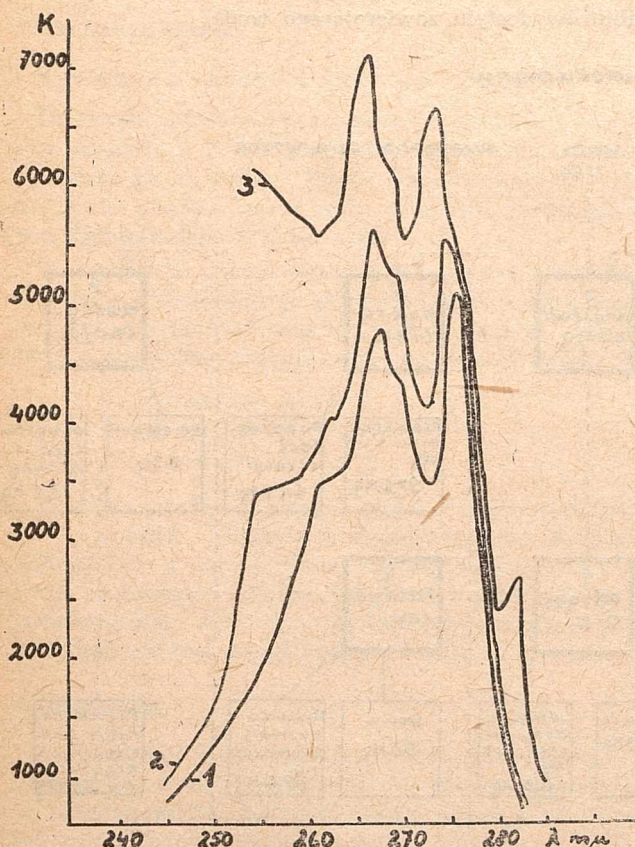
Ogólne dane liczbowe

W wyniku przeprowadzonych badań nad otrzymywaniem pseudokumenu tak w skali laboratoryjnej jak i półtechnicznej stwierdzono, że najbogatsza w pseudokumen frakcja 166° — 172° stanowiła 7,1% solwent-nafty. Z tego można było otrzymać opisaną wyżej metodą 3,56% (w odniesieniu do solwent-nafty) pseudokumenu technicznego. Zatem frakcja ta zawierała około 50% pseudokumenu technicznego. Z frakcji zaś 163° — 166°, która stanowiła 3,1% solwent-nafty, wydzielono 0,77% pseudokumenu (frakcja ta zawierała 26% pseudokumenu). Badana solwent-nafta zawierała ogółem 4,33% pseudokumenu technicznego.

Otrzymano 15. V. 53.

Literatura

1. Jacobsen O. Ann. d. Ch. **184** (1877).
2. Armstrong H. E., B.11, 1697 (1878).
3. Kruber O, B. **57**, 1012 (1924).
4. Weissgerber R., C. I, 2271 (1925).
5. B.I.O.S. 596 (1943).
6. Bererdige J., Schicktanz M. i S., Bur. Stand J. Research **11**, 665 (1933).
7. Smith L. J., Cass O. W., J. Am. Soc. **54**, 1603 (1932).
8. Conrad-Billroth H. Z. f. Phys. Chem. B, **29**, 170—171 (1935).
9. Lange's Handbook of Chemistry (1946).
10. Hirschler A. E., Fankoner W.B.M., J. Am. Chem. Soc. **68**, 210 (1946).
11. Świątosławski W. Ebuliometria. Warszawa (1935).
12. Tunnicliff D. D. Anal. Chem. **21**, 895 (1949).
13. Harlete F., Hannen R. P. Anal. Chem. **22**, 1132 (1950).



Wykres I — Widmo absorpcji światła pseudokumenu wzorcowego — krzywa 1, pseudokumenu technicznego — krzywa 2, frakcji solwent-nafty 160—170° (wzbogaconej w pseudokumen) — krzywa 3.

W dziale Fizyki Technicznej I. Ch. O. na spektrofotometrze Beckmana model D.U. zostało zbadane widmo absorpcji

Smola węglowa jako źródło zasadowych związków organicznych

A. Bylicki

668.736.36:547.82.09

I. Ch. O. Warszawa

Rozważono powstawanie związków azotowych w czasie procesu suchej destylacji węgla oraz ich rozmieszczenie w różnych produktach koksovania. Podano charakterystykę zasadowych związków organicznych powstających w procesie koksovania. Podano wyniki dotychczasowych prac nad bilansem zasad pirydynowych w różnych frakcjach smoły węglowej oraz rozważono zagadnienie związane z ich pełnym wykorzystaniem jako surowców do syntezy cennych produktów w przemyśle chemicznym.

Рассмотрены условия образования азотсодержащих органических оснований в процессе сухой дестилляции угля и их распределение в разных продуктах коксования. Дана характеристика основных органических соединений получаемых в процессе коксования. Рассмотрены результаты произведенных работ, имеющих целью установить баланс пиридиновых оснований в различных фракциях угольной смолы. Продискутирован вопрос полного использования пиридиновых оснований, являющихся богатым материалом для синтеза ценных продуктов химической промышленности.

Obtaining nitrogen compounds during the coking of coal and the content of these compounds in different coal tar products have been discussed. The basic organic compounds obtained as coke by-products have been characterized. The results of investigation of the balance of pyridine bases in different fractions of coal tar have been given and the problem connected with their complete utilization for the synthesis of precious products in chemical industry has been outlined.

Wstęp

Wszystkie kopalne paliwa stałe zawierają azot pochodzący z rozkładu ciał białkowych, chlorofilu, alkaloidów i innych substancji azotowych, występujących w faunie i florze, która dała początek danym pokładowi. Zawartość azotu waha się na ogół w granicach od 0,2 — 3,5% ²⁾ przy czym jak wykazują przeprowadzone obszernie badania występuje on w paliwach stałych na ogół w postaci heterocyklicznych związków wielopierścieniowych. W czasie procesu suchej destylacji związki te pod działaniem wysokiej temperatury oraz innych towarzyszących pierwiastków ulegają daleko idącym przemianom, wynikiem których jest ogromna różnorodność powstałych stąd związków azotowych. Charakter i ilość tych związków zależy zarówno od gatunku użytego paliwa jak i od warunków procesu jego przerobu. Ponieważ przerobem chemicznym w skali przemysłowej objęte są dziś różne rodzaje paliw stałych, a obok destylacji wysokotemperaturowej coraz większe znaczenie zyskuje proces wytłewania węgla, zagadnienie badania i oceny produktów przerobu paliw stałych jako źródła związków azotowych jest zagadnieniem bardzo obszernym. Zagadnienie to łącznie z ogólnym problemem wykorzystania węglowodnorodnych jako cennego źródła surowców dla przemysłu chemicznego powinno znaleźć wszechstronne opracowanie. W niniejszym artykule zajęto się jedynie fragmentem tego zagadnienia i ograniczono się do krótkiego omówienia dotychczasowych wyników prac nad bilansem i wyodrębnianiem związków azotowych z produktów wysokotemperaturowej destylacji węgla kamiennego. Fragment ten w chwili obecnej posiada jednak szczególne znaczenie ze względu na skalę przemysłową w jakiej prowadzony jest proces koksovania węgla kamiennego.

Ogólny bilans azotu w produktach koksovania

Z przeprowadzonych w wielu krajach analiz różnych gatunków węgla kamiennego wynika, że zawartość azotu w węglu waha się w granicach 1 — 2% przy czym na ogół niewiele odbiega od 1,5. Drehschmidt ¹⁾ podaje dla węgla śląskich przeciętnie 1,4%. W czasie procesu koksovania azot zawarty w węglu rozdziela się na wszystkie produkty koksovania, a więc: koks, smołę, wodę pogazową i gaz w rozmaitym stosunku procentowym, zależnym przede wszystkim od gatunku węgla, temperatury koksovania, szybkości ogrzewania, stopnia rozdrobnienia węgla i od innych mniej waż-

nych czynników. Od wszystkich wymienionych czynników zależy zarazem charakter i procentowa zawartość poszczególnych związków azotowych powstałych w czasie koksovania. Największą wydajność użytecznych związków azotowych osiąga się przy temperaturze koksovania ok. 900°C. Przy półkoksovaniu wydajność ta dla niektórych związków azotowych zmniejsza się nawet dziesięciokrotnie. Interesujące jest, że również czas ogrzewania wpływa bardzo wydatnie na zwiększenie wydajności związków azotowych. W tablicy 1 przytoczono przykład, który ilustruje zmianę wydajności związków azotowych w zależności od czasu ogrzewania do tej samej temperatury końcowej.

Tabela 1

Wydajność związków azotowych w procesie koksovania zależnie od czasu ogrzewania ³⁾.

Czas ogrzewania min.	Zawartość azotu w %	
	otrzymanego w postaci związków azotowych	pozostałego w koksie
12	33,58	66,42
80	43,8	56,92
170	62,65	37,35

Z powyższego wynika, że trudno jest podać szczegółowe ogólnie obowiązujące dane dotyczące ilości związków azotowych otrzymywanych w procesach koksovania, gdyż wchodzi tu w grę zbyt wiele czynników zmiennych dających się dokładnie określić jedynie w każdym indywidualnym przypadku. Dlatego też podane niżej rozmieszczenie azotu w produktach koksovania ma jedynie charakter orientacyjny.

Z ogólnej ilości azotu znajdującego się w węglu otrzymuje się: ⁴⁾

w koksie	50 %
w smole w postaci zasad organicznych	3,3%
w wodzie amoniakalnej	18 %
jako związki cyjanowe	1,2%
w gazie	27,5%

Jak z powyższego zestawienia wynika, głównym produktem przemiany związków azotu w czasie suchej destylacji jest amoniak zawarty w wodzie pogazowej i gazie. Obok amoniaku produkty te zawierają również pewną stosunkowo nieznaczną ilość zasad organicznych, głównie nisko wrzących zasad pirydynowych.

Jedynie niewielki procent azotu otrzymuje się w postaci zasad organicznych wchodzących w skład smoły węglowej. Ilość ta jest jednakże wystarczająca by smołę węglową uczynić poważnym źródłem cennych surowców zasadowych o dużym znaczeniu przemysłowym.

Charakterystyka zasad organicznych w produktach koksovania

Zasady organiczne występujące w produktach koksovania podzielić można pod względem chemicznym na kilka zasadniczych grup.

I. Aminy aromatyczne pierwszorzędowe tj. przede wszystkim anilina i jej homologi, a dalej izomeryczne naftyłaminy.

II. Zasady w których azot związany jest w heterocyklicznym pierścieniu pirolowym, przy czym wyróżnić tu można analogicznie jak w przypadku pirydyny trzy podgrupy, choć mniej licznie reprezentowane, a mianowicie:

- a) pirol;
- b) ortobenzopirol czyli indol i jego homologi;
- c) dwubenzopirol czyli karbazol i jego homologi.

III. Zasady, w których azot związany jest heterocyklicznie w pierścieniu pirydynowym, przy czym w grupie tej wyróżnić należy:

- a) pirydynę i jej alkilopochodne, głównie pikoliny, lutydyny i kolidyny stanowiące łącznie tzw. zasady pirydynowe;
- b) benzopirydyny czyli chinolinę i izochinolinę oraz ich metylpochodne tzw. zasady chinolinowe;
- c) dwubenzopirydynę czyli akrydynę i jej pochodne.

Zagadnienie pełnego wykorzystania zasad organicznych z produktów koksovania

Poważną trudnością przy wyodrębnieniu i wykorzystaniu wszystkich wyżej wymienionych zasad jest ich znaczne rozproszenie w produktach destylacji smoły i innych produktach koksovania. Przyczyną tego są nie tylko szerokie granice temperatur wrzenia wymienionych zasad sięgające od 115—350°C, lecz przede wszystkim fakt tworzenia przez wszystkie wymienione zasady homo- względnie heteroazeotropów dodatnich z wodą, a dalej azeotropów ujemnych ze składnikami kwaśnymi smoły. Wskutek tego część zasad nawet wysoko wrzących destyluje poniżej 100°C przechodząc do wody amonikalnej a nawet i dalej z gazem, i na odwrót nisko wrzące zasady np. pirydyna przechodzą w czasie destylacji smoły do znacznie wyżej wrzących frakcji olejów wraz z odpowiednimi składnikami kwaśnymi.

Z tych względów pełne wykorzystanie zasad wymagałoby kłopotliwego wymywania szerokich frakcji olejów, co stosowane jest jak dotychczas jedynie w tych przypadkach, gdy odzasadowanie konieczne jest z uwagi na dalszy przerób pozostałych składników frakcji.

Rozwój przemysłu chemicznego i farmaceutycznego stał się przyczyną tak znacznego głodu niektórych surowców jak np. zasad pirydynowych, że do czasu opracowania i upowszechnienia nowych opłacalnych metod syntetycznych — wymaga to zmiany dotychczasowego nastawienia i rozważenia możliwości wyodrębniania zasad z tych frakcji olejów, z których dotychczas one nie były wydzielane.

Właściwe rozwiązanie tego problemu może dać opracowanie nowych metod destylacji, które uwzględniając charakter smoły węglowej jako mieszaniny poliazeotropowej⁷⁾ pozwoliłyby na otrzymanie wąskich frakcji olejów o znacznej zawartości szczególnie cennych składników. Metoda taka w odniesieniu do zasad chinolinowych, które występują częściowo w oleju naftalenowym, a głównie w oleju płuczkowym i dotychczas na ogół wyodrębniane nie były, została opaco-

wana przez W. Świętosławskiego, R. Szczepaniaka i T. Gruberskiego⁸⁾.

Dalszą przeszkodą utrudniającą w ciągu dłuższego czasu w znacznym stopniu należyte wykorzystanie zasad ze smoły węglowej jest fakt występowania izomerów o tak bliskich temperaturach wrzenia, że ich rozdzielenie na drodze normalnej destylacji jest trudne lub wręcz nieosiągalne. Trudności wyodrębniania poszczególnych izomerów z odpowiednich frakcji zasad zostały dziś w znacznym stopniu przezwyciężone dzięki zastosowaniu nowych metod fizykochemicznych⁹⁾.

O celowości i możliwości wykorzystania związków zasadowych występujących w produktach koksovania decyduje obok podkreślonych wyżej momentów również ich znaczenie dla przemysłu, skala zapotrzebowania oraz możliwość zastosowania innych np. syntetycznych metod otrzymywania, co rozważyć należy oddzielnie dla każdej z wyżej wymienionych grup.

Zasady anilinowe

I. Aminy pierwszorzędowe aromatyczne występują w produktach koksovania w ilościach stosunkowo nieznacznych. Poniżej podano zestawienie amin aromatycznych, których obecność stwierdzono w produktach koksovania⁵⁾.

Tabela 2
Aminy aromatyczne pierwszorzędowe występujące w produktach koksovania węgla.

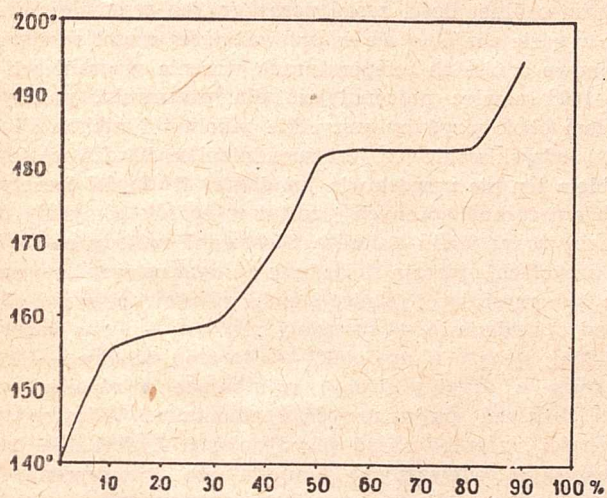
Nazwa zasady	Temp. wrzenia	Temp. topnienia
anilina	184	— 8
dwumetyloanilina	193	+ 2,5
p-toluidyna	200,4	+ 45
o-toluidyna	200,7	— 24,4
m-toluidyna	203,3	— 31,5
2,4-ksylidyna	212	
2,5-ksylidyna	215	+ 15,5
3,5-ksylidyna	221	
2,3-ksylidyna	223	— 15 sublim.
1-naftyłamina	301	+ 50
2-naftyłamina	306	+ 111

Ze względu na zakres temperatur wrzenia największe zagęszczenie tych zasad z wyjątkiem dwóch ostatnich występuje w olejach karbolowym i naftalenowym. Charakterystykę zasad wydzielonych z oleju naftalenowego podano na rys. 3. Wynika z niej, że w zasadach tych brak wyraźnej frakcji anilinowej. Przyczyną tego zdaje się być fakt, że anilina tworzy azeotrop ujemny z fenolem o niewielkim podwyższeniu temperatury wrzenia, wskutek czego przechodzi w przeważającej części do oleju karbolowego. Jak wykazały badania wykonane w I. Ch. O. zasady wydzielone z oleju karbolowego zawierają poniżej 10% frakcji anilinowej, przy czym prawdopodobnie na skutek powstawania frakcji pośrednich z niżej wrzącymi lutydynami i kolidynami anilina pojawia się już we frakcji zasad destylującej począwszy już od 170°C.

Rysunek 1 przedstawia krzywą redestylacji tzw. zasad wysoko wrzących zebranych w czasie destylacji surowych zasad wydzielonych z oleju karbolowego, których stanowią około 14%. Jak wynika z wykresu zawartość aniliny we frakcji tej wynosi około 20%. Na podstawie powyższych wyników określić można zawartość aniliny w zasadach wydzielonych z oleju karbolowego na około 3% czyli około 0,08% w stosunku do oleju karbolowego. Pozostałość w kolbie tj. około 11% przedestyloowało na aparacie Englera w granicach 196—202°C, co odpowiada granicom wrzenia toluidyn.

Ilości zasad anilinowych zawarte w oleju karbolowym są jednakże tak nieznaczne w stosunku do zapotrzebowania na

nie przez przemysł chemiczny i wobec tanich metod syntetycznych, że zagadnienie wyodrębniania zasad tych ze smoły nie ma poważniejszego praktycznego znaczenia.



Rys. 1 — Krzywa destylacji zasad wysokowrzących z oleju karbolowego.

Zasady pochodne pirolu

II. Zasady o pierścieniu pirolowym są słabymi zasadami. Sole ich hydrolizują łatwo, toteż przemycanie olejów rozcieńczonymi kwasami nie prowadzi do ich wyodrębnienia, które przeprowadzane jest na innej drodze w oparciu o amfoteryczny charakter pochodnych pirolu. W tabeli 3 podano zestawienie zasad wyodrębnionych dotychczas ze smoły.

Tabela 3

Zasady o pierścieniu pirolowym wyodrębnione ze smoły węglowej.^{12,5)}

Nazwa zasady	Temp. wrzenia	Temp. topnienia
pirol	131	
indol	253	+ 52,5
3-metyloindol	265	+ 95
7-metyloindol	266	+ 85
4-metyloindol	267	+ 5
5-metyloindol	267	+ 60
2-metyloindol	271	
karbazol	352	+245
benzokarbazol	450	+340

Pirol ze względu na swoją temperaturę wrzenia występuje (zwykle w bardzo niewielkich ilościach) we frakcji zasad pikolinowych i traktować go należy raczej jako zanieczyszczenie utrudniające rozdzielanie frakcji pośredniej między 2-pikoliną i frakcją 3^o.¹⁰⁾ Jak wykazały jednak badania w Zakładzie Fizyki Technicznej I.Ch.O. zasady wydzielone z polskiej smoły węglowej nie zawierają pirolu.¹¹⁾ Indol oraz jego metylo pochodne występują zwykle w dość znacznych ilościach w oleju płuczkowym. Weissgerber²³⁾ podaje, że zawartość indolu we frakcji oleju wrzącej w granicach 220—260°C wynosi od 3 do 5%. Znany jest szereg metod wyodrębniania indolu i jego metylo pochodnych z odpowiednich frakcji olejów. W tym celu frakcje olejów wzbogacone w indol poddaje się odkwaszeniu przy pomocy rozcieńczonego roztworu sodowego oraz odzasadowaniu rozcieńczonym kwasem siarkowym. Ze względu na amfoteryczny charakter indolu i łatwość hydrolizy jego soli pozostaje on w tych warunkach w oleju, skąd wyodrębnia się go zazwyczaj przez stopienie z alkaliem.^{24,25)}

Zbadanie zawartości indolu i jego pochodnych w polskiej smoły węglowej, opracowanie racjonalnych metod ich wyodrębniania a dalej rozdzielanie mieszaniny izomerycznych metyloindoli jest zagadnieniem ciekawym zarówno ze względów teoretycznych jak i praktycznych wobec stosunkowo znacznych ilości zasad tych występujących zazwyczaj w produktach koksowania.

W jeszcze poważniejszych ilościach występuje w smoły karbazol, którego zawartość określana jest na 2,3%^{14,3)} i jest równa lub nawet większa niż wszystkich pozostałych zasad razem wziętych. Karbazol stanowi obok antracenu i fenantrenu jeden z głównych składników oleju antracenowego. Opracowano wiele metod wydzielania karbazolu z oleju antracenowego, przy czym ponieważ karbazol jest bardzo słabą zasadą i atom wodoru przy azocie zostaje łatwo zastąpiony inną grupą np. alkaliem, najczęściej stosuje się wydzielanie karbazolu w postaci karbazolanu potasu, z którego odzyskuje się wolny karbazol na drodze hydrolizy. Inne metody opierają się na różnicy rozpuszczalności karbazolu i antracenu w zasadach pirydynowych lub innych rozpuszczalnikach. Nową metodę rozdzielania antracenu, fenantrenu i karbazolu opracowali W. Świątosławski, J. Filipowska i M. Wnęk.¹⁵⁾

Ze względu na zastosowanie karbazolu do syntezy barwników a dalej mas plastycznych itp. oraz ze względu na znaczne ilości jego w smoły pełne wykorzystanie karbazolu w przemyśle chemicznym jest zagadnieniem godnym uwagi.

Zasady pochodne pirydyny

III. Największe znaczenie spośród zasad organicznych powstających w procesie koksowania węgla posiadają w chwili

Tabela 4

Zasady pochodne pirydyny występujące w produktach koksowni węgla.^{5,16,6)}

Lp.	Nazwa	Temp. wrzenia	Temp. topn.
1	pirydyna	115°C	— 42°C
2	2-pikolina	129,41°C	— 66 „
3	2,6-lutydyna	143,00 „	+ 3,6°C
4	3-pikolina	144,00 „	— 18,3 „
5	4-pikolina	144,40 „	— 6,0 „
6	2,4-lutydyna	157,00 „	
7	2,5-lutydyna	159,50 „	
8	2,3-lutydyna	160,80 „	
9	6-etylo-2-metylopirydyna	160,0—161,0°C	
10	3,4-lutydyna	162,0—163,0 „	
11	4-etylopirydyna	165,00°C	
12	3-etylopirydyna	165,5—166,0°C	
13	2,4,5-kolidyna	167,00°C	
14	2,3,4-kolidyna	168,00 „	
15	3,5-lutydyna	169,50 „	
16	2,4,6-kolidyna	171,00 „	
17	2,3,6-kolidyna	173—174°C	
18	2,3,4,5-czterometylopirydyna	233,00°C	
19	chinolina	238,00 „	— 15°C
20	izochinolina	243,20 „	+ 28 „
21	2-metylochinolina	247,30 „	— 2 „
22	8-metylochinolina	247,75 „	
23	2-metyloizochinolina	252,25 „	+ 64,7°C
24	1-metyloizochinolina	255,25 „	+ 10,1 „
25	2,8-dwumetylochinolina	255,25 „	+ 23,2 „
26	7-metylochinolina	257,60 „	+ 39,0 „
27	6-metylochinolina	258,60 „	— 22,0 „
28	3-metylochinolina	259,55 „	+ 17,0 „
29	1,3-dwumetyloizochinolina	262,40 „	+ 30,0 „
30	5-metylochinolina	262,70 „	+ 19,0 „
31	4-metylochinolina	264,20 „	+ 10,0 „
32	5,8-dwumetylochinolina	270,00 „	
33	2,4,6-trójmetylochinolina	288,00 „	
34	hydroakrydyna	300,00 „	+107,0 „
35	akrydyna	346,00 „	110

obecnej zasady pirydynowe, zarówno ze względu na ważne zastosowanie w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym jak i na stosunkowo znaczną zawartość w produktach koksowania węgla. Zestawienie zasad pirydynowych wyodrębnionych dotychczas ze smoły węglowej podano w tabeli 4.

Zakresie temperatur wrzenia zasad tych jest jak widać bardzo obszerny. Największą wartość dla przemysłu przedstawiają w chwili obecnej nisko wrzące zasady pirydynowe, toteż wyodrębnieniu ich poświęcono jak dotąd najwięcej uwagi. Z przyczyn wspomnianych wyżej zasady te znajdują się w różnych produktach koksowania począwszy od gazu aż do oleju naftalenowego, co utrudnia ich ilościowe wydobycie.

Bilans zasad pirydynowych w produktach koksowania

Prace nad bilansem zasad pirydynowych w różnych produktach koksowania wykonane były przez różnych autorów, ponieważ jednak jak już wspomniano, skład zasad zależny jest w wysokim stopniu od zmiennych parametrów, dane z literatury nie mogły być uważane za obowiązujące dla polskiej smoły węglowej. W pracowni fizykochemicznej I.Ch.O. kierowanej przez prof. dr W. Świątosławskiego oraz w zakładzie Chemicznej Przeróbki Węgla G.I.G. kierowanym przez prof. dr B. Rogę podjęto systematyczne badania nad bilansem związków azotowych a w szczególności zasad pirydynowych w produktach koksowania. Badania te mają charakter długofalowy jednakże ukończone dotąd etapy stały się podstawą prac nad zwiększeniem uzysku zasad pirydynowych, w których osiągnięto poważne wyniki praktyczne.

Poniżej omówione będzie zagadnienie wyodrębniania zasad pirydynowych z produktów koksowania na podstawie wykonanych prac nad ich bilansem. Przy produktach, dla których prace te nie zostały ukończone, oparto się z konieczności na danych orientacyjnych zaczerpniętych z literatury.

a) W gazie koksowniczym

Według Klempta i Röbera¹⁷⁾ z ogólnej ilości zasad pirydynowych znajdujących się w surowym gazie wychodzącym z pieca koksowniczego (wynoszącej 0,224 g w jednym m³ gazu) około 59% skrapla się w chłodnikach z czego 35% pozostaje w smole, a 24% w wodzie pogazowej. Pozostałe 41% przechodzi dalej wraz z gazem, z czego 35,2% zostaje pochłonięte w saturatorach, 2,9% w skrubierach oleju lekkiego, a 2% pozostaje w gazie.

Klempt i Röber¹⁷⁾ podają następujący skład zasad pirydynowych w gazie koksowniczym wchodzącym do saturatorów:

pirydyny	69 %
2-pikoliny	3 %
3-pikoliny i 2,6-lutydyny	3,5%
4-pikoliny	1 %
2, 4, 6-kolidyny	0,6%
chinoliny	12 %

Litwinienko¹⁸⁾ podaje, że wartość zasad pirydynowych w gazie wchodzącym do saturatora dla węgla amerykańskich wynosi 70—90 g na 1 tonę węgla, w tym pirydyny 20—30 g.

Typowy skład zasad pirydynowych otrzymanych z gazu w urządzeniach saturacyjnych systemu Koppersa przedstawia się według Litwinienki następująco:

pirydyny	50%
2-pikoliny	15%
frakcji wrzącej od 142—145°C	11%
innych zasad wrzących poniżej 160°C	8%
zasad wrzących powyżej 160°C	16%

Jak wynika z zestawienia Klempta i Röbera, ilość zasad pochłoniętych w saturatorach czyli znajdujących się w tzw. ługach posytnikowych w koksowniach jest bardzo znaczna i równa ogólnej ilości zasad pozostających w smole. Ponieważ w gazie znajdują się w przeważającej części zasady pirydynowe o niskich temperaturach wrzenia w granicach od 115—160° (a więc najcenniejsze dla przemysłu, należą tu bowiem obok pirydyny wszystkie pikoliny i niektóre lutydyny) odzyskiwanie ich jest zagadnieniem bardzo istotnym. Problem ten nie przedstawia już dzisiaj trudności teoretycznych ani technologicznych i został w sposób pomyślny rozwiązany przez wielu autorów. Stosowane metody różnią się w szczegółach, opierają się jednak na ogół na wspólnej zasadzie wykorzystującej różnicę stanów równowagi w układach, (zasady pirydynowe — siarczan pirydyn — kwas siarkowy z jednej strony, a amoniak — siarczan amonu — kwas siarkowy z drugiej strony) wynikające z różnicy zasadowości zasad pirydynowych i amoniaku. Wskutek tych własności siarczany zasad pirydynowych hydrolizują łatwo zwłaszcza w podwyższonej temperaturze i wysycenie ich amoniakiem uwalnia wolne zasady, przy czym amoniak zostaje związany w postaci soli.

W Polsce dotychczas odzyskiwanie zasad pirydynowych z gazu nie zostało zrealizowane, niemniej wobec znaczenia zasad pirydynowych dla przemysłu chemicznego zagadnienie to powinno wejść jak najszybciej na drogę pełnej realizacji. Pewną trudność stanowi tu jedynie znaczna ilość koksowni i konieczność instalowania w każdej z nich odpowiednich urządzeń.

b) W wodzie amoniakalnej

Dalszym poważnym źródłem zasad pirydynowych może być woda amoniakalna zawierająca według zestawienia Klempta i Röbera blisko 4-tą część całej zawartości zasad pirydynowych powstających w procesie koksowania, jednakże bardzo małe stężenie tych zasad, bo zaledwie 0,2—0,4 w litrze, jest przyczyną faktu, że odzyskiwanie zasad pirydynowych z wody amoniakalnej w sposób opłacalny napotyka wciąż na trudności i do dnia dzisiejszego nie zostało należycie rozwiązane.

c) W smole węglowej

Pozostała część nisko wrzących zasad pirydynowych, a przede wszystkim zasady wyżej wrzące, znajdują się w smole węglowej stanowiąc łącznie ok. 2,3% smoły.³⁾ Stąd w czasie destylacji smoły przechodzą obok innych jej składników do odpowiednich frakcji olejów. Ponieważ jednak zasady pirydynowe do niedawna nie znajdowały poważniejszego zastosowania, wyodrębnianie ich ze smoły stosowane było w bardzo ograniczonych rozmiarach i obejmowało nieomal wyłącznie wyodrębnianie zasad z oleju lekkiego względnie z oleju karbolowego, to jest tych frakcji olejów, których odzasadowanie konieczne było ze względu na przerób pozostałych składników. Proces wymywania zasad prowadzony był przy tym zwykle jedynie pod kątem otrzymywania czystych produktów odzasadowanych bez uwzględnienia warunków umożliwiających racjonalny przerób wydzielonych zasad. Ilościowe wymycie zasad utrudnia przede wszystkim w olejach obecność składników kwaśnych, które tworzą z zasadami pirydynowymi związki o różnym składzie. Kulew¹⁹⁾ stwierdził na przykład powstawanie kompleksów złożonych z jednej cząsteczki fenolu i trzech cząsteczek pirydyny. Ponieważ w dodatku zawartość składników kwaśnych w niżej wrzących olejach jest znacznie większa aniżeli zasadowych, odkwaszenie oleju powinno być stosowane przed wymywaniem składników zasadowych. Poza tym wymywanie zasad powinno być prowadzone kwasem siarkowym, którego stężenie nie powinno przekraczać 40%. Często

jednak względy praktyczne dyktują inny bieg procesu. Tak na przykład rafinacja oleju lekkiego i benzolu surowego w nowoczesnych urządzeniach pracujących systemem ciągłym polega na równoczesnym usunięciu zasad, olefinów, substancji żywicyjowych itp. przy pomocy nadmiaru stężonego kwasu siarkowego, co znacznie utrudnia odzyskanie zasad z produktów odpadkowych po rafinacji.

Należyte wykorzystanie zasad z benzolu surowego i oleju karbolowego ważne jest jednak z dwóch względów: po pierwsze frakcje te skupiają nieomal całą ilość niskowrzących zasad pirydynowych w smole, po drugie wydzielanie zasad z tych frakcji stosowane jest ze względu na dalszy przerób pozostałych składników, toteż nie wymaga wprowadzania nowej technologii przerobu, lecz jedynie racjonalizacji procesu już prowadzonego w celu pełnego wyzyskania wydzielonych zasad. Problem ten w skali technicznej rozwiązany został skutecznie przez zespół pracowników I.Ch.O. i przemysł koksochemiczny, co znacznie zwiększyło możliwości produkcyjne zasad pirydynowych.

Jak wykazały badania przeprowadzone w I.Ch.O. nad bilansem zasad w polskiej smole węglowej, benzol surowy zawiera średnio 0,564% zasad, natomiast olej karbolowy — 2,72%. Ze względu jednak na stosunek procentowy obu tych frakcji ilości zasad, jakie mogą być odzyskane z benzolu surowego i oleju karbolowego, są w przybliżeniu równe.

przerobu oleju naftalenowego otrzymuje się surowy naftalen (poddawany następnie m. in. rafinacji przy pomocy stężonego kwasu siarkowego) oraz tzw. olej odciekowy, zagadnienie wydobycia zasad z oleju naftalenowego sprowadza się do dwóch problemów:

1. Odzyskanie zasad z kwasu odpadkowego po rafinacji surowego naftalenu.

2. Wyzdolenie zasad z oleju odciekowego.

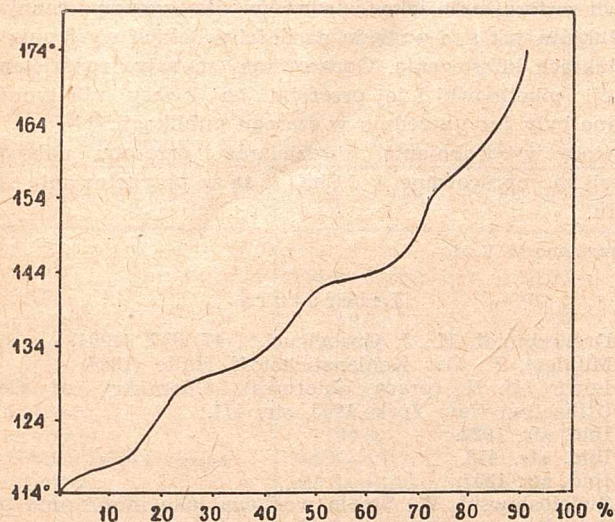
Proces pierwszy znacznie łatwiejszy do zrealizowania nie posiada większego praktycznego znaczenia wobec małych ilości zasad możliwych do uzyskania na tej drodze, jednakże racjonalne wykorzystanie kwasu odpadkowego ważne jest chociażby ze względu na zawarty w nim kwas siarkowy.

Tabela 5

Skład zasad pirydynowych wydzielonych z oleju karbolowego, oleju lekkiego i gazu koksowniczego.

Składnik	Olej karbolowy	Olej lekki	Gaz koksowniczy pochłonięty w saturatorze
pirydyna	17,5%	25%	40%
2-pikolina	27,5%	20%	15%
Frakcja 3 ^o	25,0%	15%	20%
Frakcja lutydynowa	16,5%	zasady wyżej wrzące łącznie	
Frakcja kolidynowa i anilina	13,5%		
		40%	25%

Wydobycie zasad z oleju odciekowego jest zagadnieniem godnym uwagi. Ponieważ górna granica wrzenia oleju naftalenowego pokrywa się zazwyczaj z początkiem wrzenia zasad chinolinowych, olej odciekowy jak to potwierdziły wstępne badania wykonane w I.Ch.O. (rys. 3) zawiera niskowrzące



Rys. 2 — Krzywa destylacji zasad wydzielonych z oleju karbolowego.

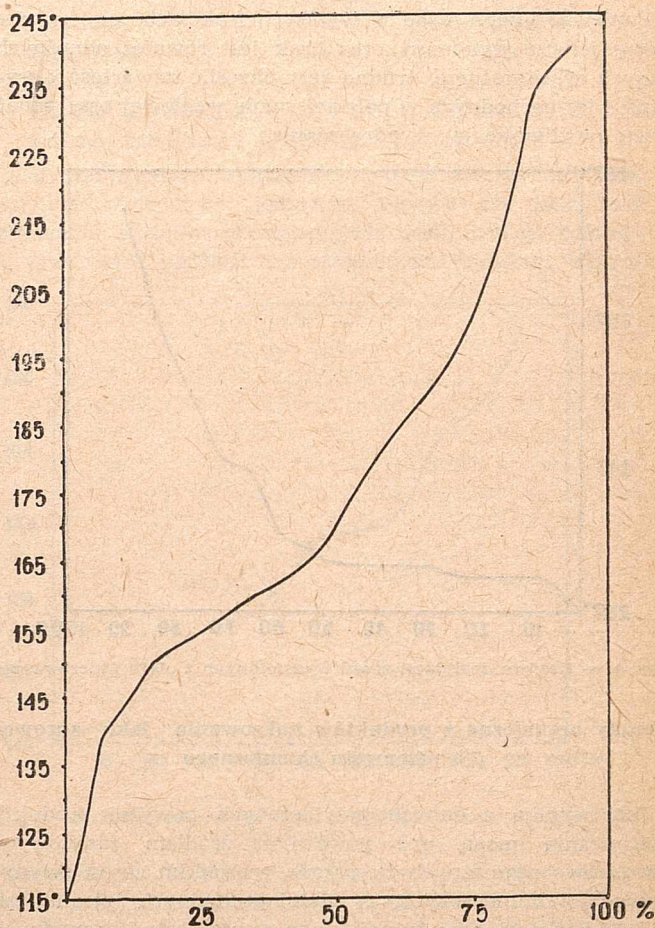
Na rys. 2 podano krzywą wrzenia zasad wydzielonych ze średniej próby oleju karbolowego.

W tabelicy 5 podano skład zasad pirydynowych w oleju karbolowym określony na podstawie powyższego przebiegu destylacji w porównaniu ze składem zasad podanym przez Litwinienkę¹⁸⁾ dla oleju lekkiego oraz z saturatorów gazu koksowniczego.

Jak wynika z tabeli 5 skład zasad z oleju karbolowego charakteryzuje zmniejszenie zawartości pirydyny na korzyść 2-pikoliny oraz stosunkowo znaczna zawartość frakcji 3^o i lutydynowej, cennych dla przemysłu farmaceutycznego.

Jak wynika z tabeli 4, w której zestawiono zasady pochodne pirydyny znalezione dotychczas w produktach koksowania węgla, różnica temperatur wrzenia między najwyższą wrzącą kolidyną a początkiem frakcji chinolinowej wynosi ok. 60°C. Zakres ten odpowiada w przybliżeniu granicom wrzenia oleju naftalenowego, toteż zawartość zasad w oleju tym jest znacznie niższa aniżeli w sąsiednich frakcjach to znaczy oleju karbolowym i oleju płuczkowym.

Wyodrębnianie zasad z oleju naftalenowego nie jest na ogół stosowane w Polsce i za granicą. Ponieważ w wyniku



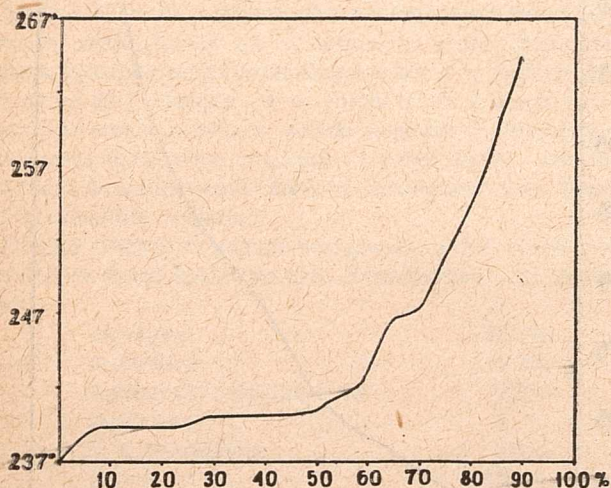
Rys. 3. — Krzywa destylacji zasad wydzielonych z oleju naftalenowego.

zasady chinolinowe przede wszystkim najcenniejszą z nich to jest chinolinę. Poza tym w oleju naftalenowym stwierdzono obecność nisko wrzących zasad pirydynowych, których obecność przypisać należy tworzeniu się w czasie destylacji mieszanin azeotropowych ujemnych złożonych z zasad i składników kwaśnych, względnie dodatnio-ujemnych złożonych z zasad, składników kwaśnych i obojętnych. Fakt destylacji mieszanin fenoli z zasadami pirydynowymi w temperaturach wyższych od temperatur wrzenia poszczególnych składników mieszanin znany był już od dawna, nie łączono tego jednakże do roku 1950 ze zjawiskiem azeotropii. Tworzenie się azeotropów dodatnio-ujemnych o składzie krezole-lutydyny-naftalen wykrył K. Zięborak i H. Majewska w roku 1952²¹). Opracowanie racjonalnej metody wykorzystania zasad z oleju odciekowego związane jest z ogólnym zagadnieniem nowych metod przerobu oleju naftalenowego i płuczkowego, o którym była mowa poniżej.

W dalszych badaniach nad bilansem zasad zwrócono przede wszystkim uwagę na olej płuczkowy, którego granice wrzenia pokrywają się na ogół dosyć ściśle z zakresem temperatur wrzenia zasad chinolinowych (patrz tabela 4). Badanie te wykazały, że zawartość zasad chinolinowych w oleju płuczkowym wrzącym w granicach 230—280°C wynosi ok. 6% i jest większa od łącznej zawartości wszystkich pozostałych zasad pirydynowych w innych frakcjach smoły, przy czym stwierdzono, że głównym składnikiem (ok. 50%) wydzielonych zasad jest chinolina. Poniżej podano krzywą wrzenia charakteryzującą skład zasad wydzielonych z oleju płuczkowego (rys. 3).

Zagadnieniu zasad chinolinowych ze smoły węglowej poświęcony jest oddzielny artykuł, w którym omówiono szczegółowo wyniki przeprowadzonych badań¹³).

Ponieważ bilans zasad w wyższych frakcjach olejów nie został jeszcze wykonany oraz brak jest również odnośnych danych w literaturze, trudno jest określić zawartość akrydyny i jej pochodnych w polskiej smole węglowej oraz podać ocenę możliwości jej wyodrębniania.



Rys. 4. — Krzywa destylacji zasad wydzielonych z oleju płuczkowego.

Zasady organiczne z produktów koksowania jako surowce dla przemysłu chemicznego

Jak wynika z danych przytoczonych powyżej produkty koksowania mogą być poważnym źródłem zasadowych związków organicznych tj. przede wszystkim zasad pirydynowych i chinolinowych, a dalej pochodnych pirolu jak indol i karbazol, oraz w mniejszym stopniu zasad pochodnych aniliny.

Jednakże, jak już wspomniano powyżej, zagadnienie udostępnienia dla przemysłu chemicznego surowców zasadowych z produktów koksowania nie ogranicza się jedynie do ich wyodrębnienia. Surowe zasady stanowią wieloskładnikową mieszaninę, z której wyodrębnienie w stanie czystym na drodze destylacji nawet składników różniących się znacznie temperaturami wrzenia (jak np. pirydyna i 2-pikolina) przedstawia trudności wskutek tworzenia się szerokich frakcji pośrednich.¹¹) Składniki o małych różnicach temperatur wrzenia jak 3- i 4-pikolina i 2,6-lutydyna, a dalej wrzące lutydyny itd. otrzymać można jedynie w mieszaninach, co przez dłuższy czas utrudniało należyte wykorzystanie zasad pirydynowych w przemyśle chemicznym i było przyczyną używania ich w postaci nierozdzielonych mieszanin jako rozpuszczalników czy też do skażania alkoholu.

Wykorzystanie w przemyśle chemicznym a zwłaszcza farmaceutycznym mieszanin tych uwarunkowane jest opracowaniem metod ich rozdzielania względnie metod pozwalających na łączny przerób chemiczny i rozdzielanie mieszaniny otrzymanych produktów na czyste składniki. Prace nad tym zagadnieniem podjęto między innymi w zakładzie fizykochemicznym I.Ch.O., kierowanym przez prof. dr W. Świętosławskiego. Zwrócono przede wszystkim uwagę na zasady pikolinowe, lutydynowe i chinolinowe, które posiadają szczególne znaczenie dla przemysłu chemicznego tak ze względu na ich zastosowanie jako surowców dla syntezy cennych produktów, jak i ze względu na ilości w jakich występują w produktach koksowania. Opracowane metody rozdzielania frakcji pikolinowej i jej przerobu na kwasy nikotynowe podane były już uprzednio w szeregu publikacji.^{21,22})

Metody wyodrębniania, rozdzielania i przerobu dalszych frakcji są opracowane w I.Ch.O. i są w przygotowaniu do druku.

Otrzymano 15. V. 53.

Literatura

1. Drehschmidt, H., J. Gasbeleucht., **47**, 677, (1904)
2. Muhlar, F., Der Kohlenstickstoff Halle (1934)
3. Lowry, H. H., (praca zbiorowa), Chemistry of Coal Utilization New York, 1945, str. 471.
4. Ibid. str. 1022.
5. Ibid. str. 473.
6. Ibid. str. 1357.
7. Świętosławski W., Smoła węglowa jako mieszanina poliazotropowa, praca w druku.
8. Świętosławski W., Szczepanik R., Gruberski T., praca w druku.
9. Świętosławski W., Metody rozdzielania i oczyszczania substancji, Warszawa, P.Z.W.S., (1950)
10. Coulson E. A., Jones I. J., J. Soc. Chem. Ind. **65**, 169 (1946)
11. Rostafińska, D., Własności fizykochemiczne zasad pirydynowych p. str. 357
12. Kruber, Ber. **62 B**, 2877—80 (1929)
13. Eylicki, A., Rostafińska, D. praca w druku.
14. Weiss, J. M., Downs, C.R., Ind. Eng. Chem., **15**, 1022—3 (1923)
15. W. Świętosławski, Filipowska J., praca w przygotowaniu do druku
16. Coulson, E. A., Hales, J. L., Holt, E. C., Ditcham, J. B., J. of applied Chem., **2**, 71 (1952)
17. Klempt W., Röber, R., Ind. Chemist., **16**, 159 (1940)
18. Litwinienko, M., C., Koksochemicheskaja promyshlennost' S.Sz.A. Charków, Moskwa (1947).
19. Kulew, L., P., Ż. Obszcz. Chim., **5**, 1566, (1935)
20. Zięborak K., Majewska, H., praca nie opublikowana.
21. Świętosławski W., Penkala B., Kulczycka H., Przem. Chem. (29)6, 591, (1950)
22. Bylicki, A., Lisicki, Z., Prace placówek naukowo badawczych M. P. Chem. **2**, 3—38 (1952)
23. Weissgerber B., Ber **43**, 3520 (1910)
24. D.R.P. 223304.
25. Kota Shoji and Usaichi Inone, Coal Tar (J. Japan Ind. Assoc.) **3**, 189, (1951); Chem. Abstr. **46**, 7741 (1952)

Własności fizykochemiczne zasad pirydynowych

D. Rostańska

I. Ch. O., Warszawa.

547.82.03/04:542.48:541.123.017.3

Podano przegląd własności fizykochemicznych zasad pirydynowych umożliwiających ich rozdzielanie na poszczególne frakcje nadające się do dalszego przerobu. Omówiono procesy destylacji i metody rozdzielania frakcji pośrednich, odwadnianie zasad i powstawanie niektórych ujemnych azeotropów zasad pirydynowych.

Дан обзор физико-химических свойств пиридиновых оснований, которые позволяют разделить на определенные фракции эти основания для дальнейшей их химической переработки. Рассмотрены процессы дестилляции, методы переработки промежуточных фракций, обезвоживание их и образование некоторых отрицательных азеотропов пиридиновых оснований.

A survey of those physico-chemical properties of pyridine bases which enable their separation into fractions for further chemical treatment has been given. From this point of view the process of distilling, the methods of separating the intermediate fractions, the problem of dehydrating and forming some negative azeotropes of pyridine bases have been discussed.

Wstęp

Zasadami pirydynowymi nazywamy pirydynę i jej alkiłopochodne. Niniejszy artykuł jest przeglądem przede wszystkim tych własności fizykochemicznych zasad pirydynowych, które mają znaczenie dla przerobu tych zasad w zakładach koksowniczych. W tabeli 1 zestawiono wszystkie możliwe wykryte dotychczas w smołe węglowej homologi pirydyny z podaniem takich ich własności, jak temperatura wrzenia i krzepnięcia.

Tabela 1

Zasady pirydynowe występujące w smołe węglowej.

Nazwa zasady	Temp. wrzenia	Temp. krzepn.
Pirydyna	114,5—115°C	— 42°C
2-pikolina	129,44°C	— 66 „
2,6-lutydyna	143,00 „	+ 3,8°C
3-pikolina	144,00 „	— 18,3 „
4-pikolina	144,40 „	— 6,0 „
2,4-lutydyna	157,00 „	
2,5-lutydyna	159,50 „	
2,3-lutydyna	160,80 „	
6-etylo-2-metylopirydyna	160,0—161,0°C	
3,4-lutydyna	162,0—163,0 „	
4-etylopirydyna	165,00°C	
3-etylopirydyna	165,5—166,0°C	
2,4,6-kolidyna	170,5°C	
2,3,4-kolidyna	168,0 „	
3,5-lutydyna	169,5 „	
2,3,6-kolidyna	172,8 „	
Anilina	184,0 „	
2,3,5-kolidyna	186,8 „	

Zasady pirydynowe są to ciecze o silnym nieprzyjemnym zapachu. Po raz pierwszy zostały wyodrębnione z oleju koksowego przez Andersona w 1851 r., a następnie stwierdzono ich obecność w smołe z węgla kamiennego, węgla brunatnego, w oleju otrzymywanym z suchej destylacji łupków bitumicznych, w smołe z suchej destylacji drewna. Zasady pirydynowe powstają w małej ilości podczas fermentacji alkoholowej, przy czym podczas rektyfikacji alkoholu gromadzą się przeważnie w technicznym alkoholu amyłowym.

Znany jest cały szereg metod syntezy pirydyny i jej metylowych pochodnych, trudno jednak o nich w tym miejscu pisać, wspomnę tylko o obecnie stosowanej w skali przemysłowej na zachodzie metodzie otrzymywania mieszaniny zasad pirydynowych z acetyleniu i amoniaku.

Głównym źródłem zasad pirydynowych są produkty koksowania węgla, przy czym zasady pirydynowe znajdują się

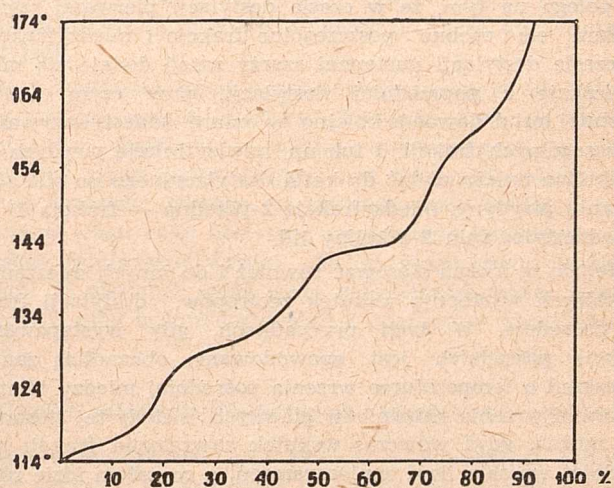
zarówno w gazie koksowniczym jak i w wodzie pogazowej i smołe węglowej. W Polsce zasady pirydynowe były produkowane jedynie ze smoły węglowej i to głównie z oleju karbolowego.⁴⁾

Przebieg destylacji mieszaniny zasad pirydynowych — frakcje pośrednie

Charakterystyczną cechą zasad pirydynowych jest fakt, że z wyjątkiem pirydyny i 2-pikoliny (jak to było pokazane w tabeli 1) temperatury wrzenia pozostałych homologów różnią się między sobą stosunkowo mało. Na drodze destylacji można więc wyodrębniać z wyjątkiem dwóch wspomnianych wyżej zasad, tylko frakcje zawierające po kilka składników. Frakcje te są następujące:

pirydyna	114,5 — 115°C
2-pikolina	129,44°C
frakcja 3°	142 — 145°C
frakcja lutydynowa	157 — 165°C
frakcja kolidynowa i anilina	170 — 186°C

Zasady pirydynowe w czasie destylacji tworzą ze sobą mieszaniny zeotropowe, jednakże typowe dla nich jest powstawanie stosunkowo znacznych ilości frakcji pośrednich, przy czym na ilość ich stosunkowo niewielki wpływ



Rys. 1. — Krzywa destylacji zasad wyodrębnionych z oleju karbolowego.

ma selektywność kolumn rektyfikacyjnych. I tak Coulson i Jones⁵⁾ podają, że w czasie destylacji mieszaniny 2-pikoliny i frakcji 3° na kolumnie o około 72 półkach otrzymywali około 20% frakcji pośredniej. W I.Ch.O. przy użyciu

kolumny o około 18 półkach ilość tej frakcji wynosiła około 25%.

Na rysunku 1 podana jest krzywa destylacji zasad wyodrębnionych z oleju karbolowego. Destylacja ta była wykonana na szklanej kolumnie laboratoryjnej z płaszczem adiabatycznym o około 18 półkach teoretycznych zaopatrzonej w głowicę ebulliometryczną W. Świętosławskiego.⁶⁾ Na osi odciętych odłożono procenty odbieranego destylatu przy przyjęciu za 100% wsadu, a na osi rzędnych temperatury destylacji po uwzględnieniu poprawek termometrycznych i poprawki dt/dp . Jak widać z przebiegu krzywej ilości frakcji pośrednich są dosyć znaczne.

Wyżej wspomniani autorowie angielscy⁵⁾ przypisywali powstawanie frakcji pośredniej między 2-pikoliną i frakcją 3° zanieczyszczeniom pirolem. Jak stwierdzono w I. Ch. O. metodą spektrofotometryczną zasady pirydynowe otrzymywane z koksowania polskich węgli nie zawierają pirolu. Poza tym poddawano destylacji mieszaninę czystej 2-pikoliny otrzymanej na drodze kilkakrotnej destylacji z frakcją 3° również starannie wyrektyfikowaną oraz mieszaninę czystej pirydyny i 2-pikoliny i za każdym razem stwierdzono powstawanie tej samej dla danej mieszaniny i przy użyciu tej samej kolumny ilości frakcji pośredniej.

Ponieważ, jak już powiedziano, ilości frakcji pośrednich są stosunkowo bardzo znaczne w porównaniu z ilością odbieranego destylatu, zagadnienie rozdzielania frakcji pośrednich było problemem ważnym dla racjonalnego przerobu zasad pirydynowych. W I. Ch. O. podjęto prace mające na celu rozdzielanie frakcji pośrednich zasad pirydynowych, w wyniku których opracowano następujące dwie metody⁷⁾.

1. Metoda rozdzielania frakcji pośredniej polegająca na zawracaniu jej do destylacji następnej szarży.

Ilość frakcji pośredniej dla danej mieszaniny jest wynikiem pewnego stanu równowagi w kolumnie rektyfikacyjnej, niezależnie od procentowego składu danej mieszaniny wyjściowej. Jeżeli zatem frakcję pośrednią dodać do następnej szarży danej mieszaniny, zostanie ona rozdzielona, gdyż w wyniku następnej destylacji ilość frakcji pośredniej będzie znowu taka sama jak poprzednio.

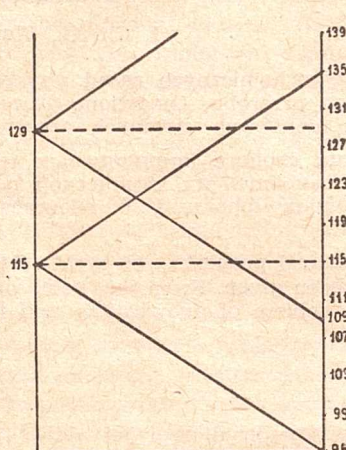
Metoda ta została wypróbowana w skali półtechnicznej i technicznej i dała zadowalające wyniki. Zasada tej metody polega na tym, że w czasie destylacji pierwszej szarży odbiera się osobno poszczególne frakcje i międzyfrakcje. W czasie destylacji następnej szarży zasad dodaje się międzyfrakcje z poprzedniej destylacji, przy czym najkorzystniej jest dodawać je kolejno w miarę oddestylowywania poszczególnych frakcji. I tak np. międzyfrakcję pirydyna — 2-pikolina należy dodać do kotła destylacyjnego po oddestylowaniu pirydyny, międzyfrakcję 2-pikolina — frakcja 3° — po oddestylowaniu 2-pikoliny itd.

Metodę tę można stosować również i do innych mieszanin, w których występują wskutek zeotropowej destylacji frakcje pośrednie. W tych przypadkach, gdy występowanie frakcji pośrednich jest spowodowane obecnością zanieczyszczeń o temperaturze wrzenia pośredniej między temperaturami wrzenia składników głównych, metody tej stosować nie można, gdyż wówczas wskutek zawracania frakcji pośredniej wzrasta ilość zanieczyszczeń, a co zatem idzie również ilość międzyfrakcji.

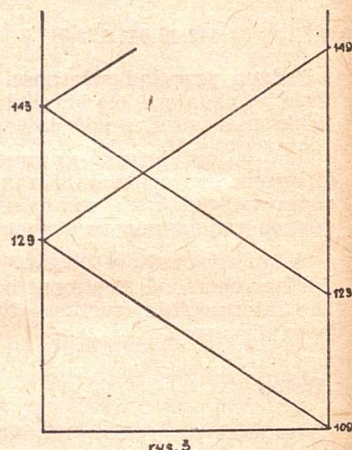
2. Metoda rozdzielania frakcji pośredniej polegająca na destylacji jej z czynnikiem azeotropującym.

Stwierdzono mianowicie, że zasady pirydynowe tworzą mieszaniny azeotropowe z węglowodorami parafinowymi i naftenami. Badania wykazały, że zasięgi azeotropowe poszczególnych zasad pirydynowych względem szeregu homo-

logicznego węglowodorów parafinowych i naftenów wynosi ok. 40°C⁸⁾. Zasięgi te są więc skrzyżowane, przy czym odcinek wspólny dla 2-pikoliny i pirydyny wynosi ok. 16°, dla 2-pikoliny i składników frakcji 3° ok. 27° itd. Zasięgi te są przedstawione na rys. 2 i 3.



Rys. 2. — Zasięgi azeotropowe pirydyny i 2-pikoliny względem szeregu homologicznego węglowodorów parafinowych i naftenów.



Rys. 3. — Zasięgi azeotropowe 2-pikoliny i składników frakcji 3° względem szeregu homologicznego węglowodorów parafinowych i naftenów.

Jeżeli zatem wziąć mieszaninę węglowodorów o temperaturach wrzenia poniżej zasięgu wspólnego i wchodzących w obszar zasięgu niższej wrzącego składnika (np. dla mieszaniny pirydyny i 2-pikoliny należy użyć węglowodorów wrzących w granicach temperatur 95 — 119°C), to w czasie destylacji tej mieszaniny, jeżeli ilość węglowodorów była wystarczająca względnie w nadmiarze w stosunku do składu mieszanin azeotropowych, oddestylują najpierw mieszaniny azeotropowe pirydyny z węglowodorami w temperaturze poniżej 115° C, a następnie ewentualny nadmiar węglowodorów i potem 2-pikolina. Analogicznie można rozdzielić frakcję pośrednią destylującą między frakcją 2-pikoliny i frakcją 3°.

Zasady pirydynowe wydestylowane jako mieszaniny azeotropowe z węglowodorami oddziela się od tych ostatnich przez wymycie wodą, węglowodory zaś można użyć do następnej destylacji.

Metoda ta przy użyciu odpowiedniego czynnika azeotropującego może być stosowana ogólnie do rozdzielania również takich frakcji pośrednich, które powstają wskutek występowania zanieczyszczeń.

Jeżeli w przypadku zasad pirydynowych jako czynnik azeotropujący stosuje się węglowodory występujące w odpowiednich frakcjach benzyny, pewną komplikację stanowią znajdujące się w niej zawsze węglowodory aromatyczne.

Jak wiadomo zasady pirydynowe nie tworzą mieszanin azeotropowych z węglowodorami aromatycznymi i nie tworzą mieszanin azeotropowych trójskładnikowych z węglowodorami aromatycznymi i węglowodorami parafinowymi wzgl. naftenowymi.⁸⁾

Otóż w czasie destylacji mieszaniny pirydyny z benzyną wrzącą w granicach temperatur 95—125°C zauważono, że krzywa destylacji mieszaniny nie leży, jak to zwykle ma miejsce przy destylacji azeotropowej, poniżej krzywej destylacji czystej benzyny, a początkowo leży powyżej jej. Przyczyną tego zjawiska jest obecność w tej frakcji benzyny toluenu, który tworząc mieszaniny dwuskładnikowe z węglowodorami parafinowymi, nie tworzy mieszanin azeotropowych trójskładnikowych z pirydyną. Ponieważ pirydyna, jak już powiedziano wyżej, również tworzy mieszaniny aze-

otopowe z węglowodorami parafinowymi, więc w czasie destylacji tego układu obserwuje się zeotropową destylację mieszanin azeotropowych: pirydyna — węglowodory parafinowe i węglowodory parafinowe — węglowodory aromatyczne.⁸⁾ W przypadku rozdzielania frakcji pośredniej między 2-pikoliną i frakcją 3° przy użyciu frakcji benzyny 110—120°C jako czynnika azeotropującego, komplikacją są występujące tam ksyleny. Jednakże ponieważ ich temperatury wrzenia są wyższe niż 2-pikoliny, w czasie destylacji tej mieszaniny oddestylowują najpierw mieszaniny azeotropowe 2 - pikolina — węglowodory parafinowe, a potem destylują zeotropowo mieszaniny ksylenów z węglowodorami parafinowymi i składnikami frakcji 3° tworząc międzyfrakcję destylującą w granicach temperatur 129—142°C. Międzyfrakcję tę należy oddzielić, zasady pirydynowe wyemyte z niej zawrócić do następnej destylacji, a węglowodory usunąć. W ten sposób po kilku destylacjach frakcja benzyny 110—120°C będzie zupełnie odaromatyzowana i zjawisko to nie wystąpi. Jest to jeden z przykładów samoudoskonalania się czynnika azeotropującego, które to zjawisko zaobserwował K. Zięborak w pracy nad azeotropowym odwadnianiem etanolu.⁹⁾

Schemat rozdzielania frakcji pośredniej 2-pikolina- frakcja 3° na drodze azeotropowej destylacji z frakcją benzyny 110—120°C jest pokazany na rys. 4.

Odwadnianie zasad pirydynowych

Zasady pirydynowe na ogół mieszają się z wodą, przy czym w miarę wzrostu temperatury wrzenia poszczególnych homologów mieszalność ich z wodą maleje.

Poza tym zasady pirydynowe odznaczają się bardzo znaczną higroskopijnością. Tworzą z wodą mieszaniny dodatnie azeotropowe o temperaturze wrzenia i składzie następującym:^{10,11)}

Tabela 2.

Skład i temperatury wrzenia niektórych mieszanin azeotropowych zasad pirydynowych z wodą^{5,10,11)}

mieszanina azeotropowa	temp. wrzenia	zawartość wody w %
pirydyna — woda	93 °C	43 %
2-pikolina — woda	93,5°C	48 %
3-pikolina — woda	94,1°C	61,4%
4-pikolina — woda	94,6°C	63,5%
2,6-lutydyna — woda	93,3°C	51,5%

Zarówno higroskopijność jak i powstawanie mieszanin azeotropowych z wodą mają duży wpływ na destylację zasad pirydynowych i kontrolę biegu kolumny przy pomocy aparatu Englera. Jak wiadomo zasady pirydynowe ze względu na sposób ich wydzielania ze smoły węglowej¹²⁾ zawierają zawsze pewną ilość wody. Z powodu niewielkich różnic temperatury destylacji mieszanin azeotropowych i wody, podczas destylacji mieszaniny zasad zawierających wodę początkowo oddestylowują mieszaniny azeotropowe praktycznie biorąc wszystkich zasad z wodą. Właściwe rozfrakcjonowywanie zasad zaczyna się dopiero po usunięciu wody. Odwadnianie zasad można prowadzić kilkoma drogami. Jednym ze sposobów odwadniania jest odwadnianie przy pomocy czynnika higroskopijnego, który rozpuszczając się w wodzie zmniejsza jednocześnie rozpuszczalność w niej zasad pirydynowych, więc np. stałego ługu sodowego lub potasowego względnie ich stężonych roztworów albo soli kuchennej. Należy zauważyć, że nie można tu stosować jako

środku odwadniającego, używanego zwykle w innych przypadkach, chlorku wapnia, gdyż tworzy on połączenia addycyjne z 4-pikoliną powodując w ten sposób znaczne straty w zasadach.

Inna metoda odwadniania zasad pirydynowych polega na azeotropowej destylacji:

1. Jeżeli wody nie jest zbyt dużo, można ją oddestylować wprost jako mieszaninę azeotropową z zasadami pirydynowymi, po czym mieszaninę tę odvodnić innym sposobem np. ługiem i zasady w niej zawarte zawrócić do następnej destylacji. Sposób ten jest o tyle dobry, że, jak było pokazane w tabeli 2, mieszaniny azeotropowe zasad pirydynowych z wodą mają korzystny skład, gdyż zawierają do 60% wody, tak że odwadnianie zachodzi dość szybko. Ujemną stroną tej metody jest fakt, że zasady pirydynowe wchodzące w skład mieszanin azeotropowych z wodą należy ponownie redestylować.

2. Drugim sposobem jest odwadnianie na drodze azeotropowej destylacji z benzenem. Jak już było wspomniane poprzednio zasady pirydynowe z reguły nie tworzą mieszanin azeotropowych dwuskładnikowych z węglowodorami aromatycznymi, ani mieszanin azeotropowych trójskładnikowych z węglowodorami aromatycznymi i wodą. Podczas więc destylacji mieszaniny zasad pirydynowych z wodą i benzenem oddestyluje najpierw heteroazeotropowa mieszanina woda - benzen w temperaturze około 69°C, następnie ewentualny nadmiar benzenu w temperaturze 80,1°C i wreszcie najniżej wrząca w odwadnianej mieszaninie zasada. Metoda ta jest szczególnie korzystna, gdy stosuje się odwadnianie ciągłe polegające na tym, że odbieralnik jest jednocześnie separatorem i dolną warstwę wodną odprowadza się, a górną — benzenową zawraca stale na kolumnę. W tym przypadku używając stosunkowo niewielkiej ilości benzenu można usunąć znaczne ilości wody. Ujemną stroną tej metody jest skład mieszaniny azeotropowej woda - benzen, bowiem stosunek wody do benzenu w niej wynosi wagowo 1:10. Odwadnianie to więc trwa bardzo długo, poza tym przy stosowaniu odwadniania benzenu bez urządzenia do odwadniania ciągłego trzeba użyć bardzo dużych ilości benzenu, co zmniejsza znacznie pojemność kotła destylacyjnego.

Dzięki łatwości tworzenia frakcji pośrednich przez zasady pirydynowe, powstaje tu zawsze pełna frakcja pośrednia z benzenem, którą oczywiście należy zawracać do następnej destylacji.

Higroskopijność zasad pirydynowych utrudnia ich analizę przy pomocy aparatu Englera. Pomimo znacznej różnicy temperatur destylacji mieszanin azeotropowych z wodą i czystych zasad aparat Englera jest zbyt mało selektywny, aby je rozdzielić. Dlatego też obecność wody obniża temperaturę w ciągu całej destylacji na aparacie Englera i może zupełnie zafałszować wyniki. Na przykład przy badaniu frakcji 3° obecność wody może zamaskować wyżej wrzące lutydyny, albo wykazać obecność 2-pikoliny w czystej frakcji 3°.

Ujemne mieszaniny azeotropowe zasad pirydynowych

Zasady pirydynowe jako związki o charakterze słabych zasad tworzą z substancjami o charakterze słabych lub silnych kwasów mieszaniny azeotropowe ujemne, należące według klasyfikacji W. Świętosławskiego¹³⁾ do klasy II i III azeotropów ujemnych. Zbadano dość dużo tego rodzaju mieszanin przy czym badania te prowadzono głównie pod kątem rozdzielania składników frakcji 3°. Stwierdzono mianowicie, że temperatury wrzenia azeotropów ujemnych poszczególnych składników frakcji 3° z kwasami organicznymi

różnią się między sobą wystarczająco, aby je można było przy dostatecznie selektywnych kolumnach rozdestylować, co ze względu na bliskie temperatury wrzenia tych składników nie jest możliwe na drodze zwykłej destylacji.

Pod tym kątem widzenia zbadano układy: zasady pirydynowe- kwas octowy, kwas mrówkowy, kwas propionowy itp.¹⁴⁾ W tabeli 3 zestawiono niektóre mieszaniny azeotropowe ujemne zasad pirydynowych z podaniem temperatury wrzenia tych mieszanin i ich składu.

Tabela 3

Mieszaniny azeotropowe kwasów tłuszczowych z zasadami pirydynowymi

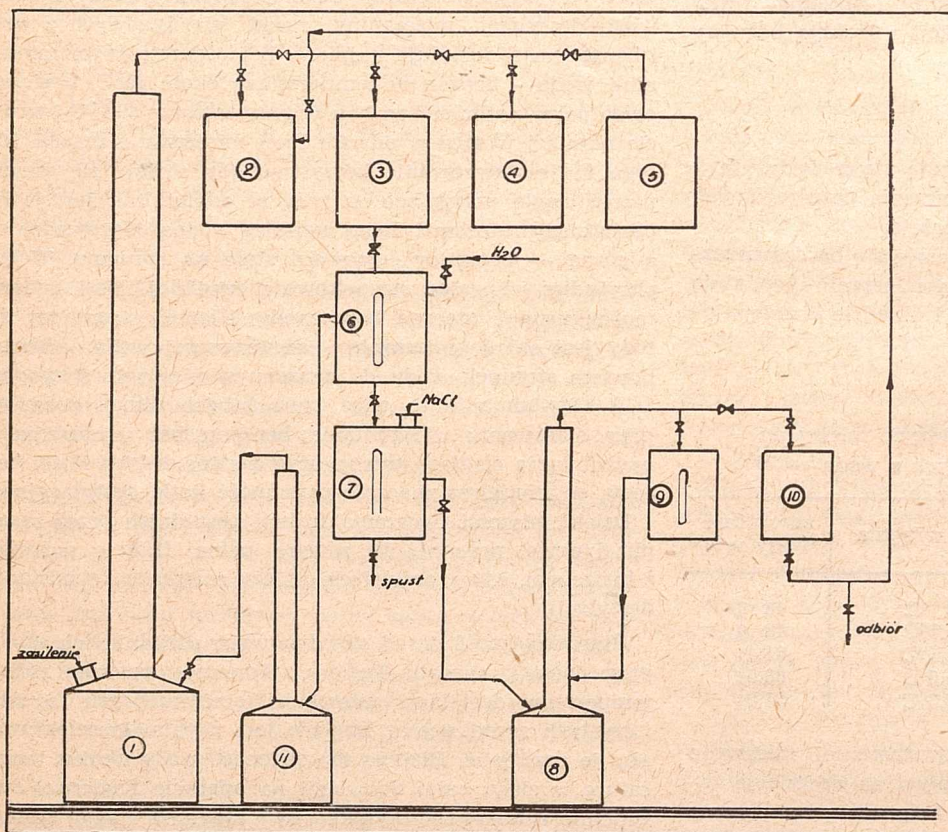
Mieszanina azeotropowa	temp. wrzenia	zawartość kwasu w %
kwas octowy—2-pikolina *)	144,5°C/753,8mmHg	—
„ „ —2,6-lutydyna	148 °C	27,8%
„ „ —3-pikolina	152,5°C	30,4%
„ „ —4-pikolina	154,3°C	30,4%
kwas propionowy—3-pikolina	122/212 mmHg	48,5%
„ „ —4-pikolina	124/212 „ „	48,1%
„ „ —2,6-lutydyna	119/2,2 „ „	48,8%

a mianowicie na tzw. azeotropy dodatnio-ujemne. Zbadano szereg takich układów typu kwas - zasada i węglowodór,¹⁶⁾ w których składnikiem zasadowym były odpowiednie homologi pirydyny. Układy te mają niewątpliwie poważny wpływ na przebieg destylacji takiej mieszaniny poliazeotropowej¹⁷⁾, jaką jest smoła węglowa.

Otrzymano 15. V. 53.

Literatura

1. H. H. Lowry, Chemistry of Coal Utilisation, T. II., 1357 New York (1945).
2. E. A. Coulson, J. L. Hales, E. C. Holt i J. B. Ditcham, J. of. Applied Chem., 2, 71 (1952).
3. H. Freiser i W. L. Głowacki, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2575 (1948).
4. D. Rostańska i A. Bylicki, praca nie opublikowana.
5. E. A. Coulson i I. J. Jones, J. Soc. Chem. Ind. 65, 169 (1946).
6. W. Świętosławski, Ebulliometric Measurements, Reinhold Publ. Corp., New York, 1945.
7. D. Rostańska, praca nie opublikowana.
8. D. Rostańska, Odaromatyzowanie benzyny na drodze azeotropowej destylacji z zasadami pirydynowymi, p. str. 361.



Rys. 4. — Schemat rozdzielania frakcji pośredniej 2-pikolina -- składniki frakcji 3°-wej na drodze azeotropowej destylacji z frakcją benzyny 110–120°C.

W. Świętosławski¹⁵⁾ stwierdził, że sole chlorowodorowe 4-pikoliny i 3-pikoliny, destylują bez rozkładu w temperaturach różniących się od siebie o 8° i zaproponował destylację ich jako metodę rozdzielania tych zasad po wydzieleniu z frakcji 3° 2,6-lutydyny.

W związku z prowadzonymi ostatnio przez W. Świętosławskiego pracami nad fizykochemią smoły węglowej zwrócono uwagę na nowy typ mieszanin azeotropowych,

*) Temperaturę tę oznaczono w I.Ch.O. 7) Według Gardnera, wynosi ona 146°C, według Zawadzkiego — 145°C,¹⁶⁾ jednakże zaznaczyć należy, że autorowie ci nie rozporządzali dostatecznie czystą 2-pikoliną.

9. K. Zięborak, prace G. I. Ch. P., 1951, zesz. 1, str. 1—43.
10. Lecat, Azeotropisme, Brussels, 1918.
11. Barret, Chem. Ind., 33, 513 (1933).
12. A. Bylicki, Smoła węglowa jako źródło zasadowych związków organicznych, p. str. 351.
13. W. Świętosławski, Roczniki Chem. 26, 632 (1952)
14. E. A. Coulson, Brit. Pat. 585, 108/1947).
15. W. Świętosławski, J. R. Anderson, U. S. Patent, 2, 470, 116, 17/V (1949).
16. W. Świętosławski, K. Zięborak i H. Majewska, praca w przygotowaniu do druku.
17. W. Świętosławski, Drogi rozwoju przemysłu koksochemicznego p. str. 328.

Odaromatyzowywanie benzyny na drodze azeotropowej destylacji z zasadami pirydynowymi

D. Rostofińska

I.Ch.O. i Un. Warsz.

547.82.09:665.592.33:66.048.63

* Na podstawie systemu klasyfikacyjnego azeotropów i zeotropów W. Świętosławskiego odaromatyzowano wybrane frakcje benzyny. Zmieszano je z odpowiednimi zasadami pirydynowymi wybranymi w ten sposób, aby można było usunąć na drodze destylacji serię dwuskładnikowych azeotropów zasad pirydynowych z węglowodorami parafinowymi. W kotle po destylacji pozostały węglowodory aromatyczne zawarte w benzynie.

На основании классификационной системы азеотропов и зеотропов, предложенной В. Свентославским, выбрана для удаления ароматических углеводородов фракция бензина. Она была смешана с соответственным пиридиновым основанием, выбранным так, чтобы было возможно удалить при помощи дистилляции серию двухкомпонентных азеотропов, образованных пиридиновыми основаниями и неароматическими углеводородами. В колбе после дистилляции оставались ароматические углеводороды бензина.

In order to dearomatize gasoline, on the basis of Swientoslawski „Classification system of azeotropes and zeotropes“ corresponding fractions of the gasoline have been mixed with pyridine bases. The bases have been chosen to enable removal by distillation of a series of binary azeotropes formed by these pyridine bases with nonaromatic hydrocarbons. The bottom products of the distillation were the aromatic fractions of gasoline.

1. Wstęp

Benzyna jest mieszaniną węglodorów parafinowych, nftenów i węglodorów aromatycznych, przy tym benzyny pochodzenia polskiego tych ostatnich zawierają raczej niewiele. Jednakże do wielu celów potrzebna jest benzyna zupełnie odaromatyzowana, a poza tym węglowodory aromatyczne znajdujące się w niej stanowią bardzo cenny surowiec do dalszych syntez organicznych. Toteż problem odaromatyzowania zarówno benzyny jak i wyżej wrzących frakcji nafty należy do wielkich problemów technologicznych. Odaromatyzowywanie benzyny przeprowadza się obecnie różnymi drogami, zarówno chemicznymi jak i fizykochemicznymi. W pracy opisanej niżej podana jest metoda należąca do grupy metod fizykochemicznych odaromatyzowywania benzyny na drodze azeotropowej destylacji z zasadami pirydynowymi. Już w czasie wykonywania niżej opisanej pracy zgłoszony został patent¹⁾ na odaromatyzowywanie benzyny przy pomocy pirydyny.

Podstawy teoretyczne metody opisanej niżej oparte są na systemie klasyfikacyjnym azeotropów i zeotropów W. Świętosławskiego^{2,3,4,5,6,7)}, przy tym praca ta będąc potwierdzeniem słuszności tego systemu, pozwoliła również na pewne usystematyzowanie zjawisk zachodzących w czasie destylacji mieszanin złożonych ze składników szeregu homologicznego i dwóch lub więcej czynników tworzących z nimi mieszaniny azeotropowe dwuskładnikowe, a nie tworzących mieszanin azeotropowych trójskładnikowych.

2. Podstawy teoretyczne

W. Świętosławski wprowadził do wyżej wspomnianego systemu klasyfikacyjnego azeotropów i zeotropów pojęcie zasięgu azeotropowego czynnika azeotropującego względem szeregu homologicznego^{4,8)}, z którym ten czynnik tworzy mieszaniny azeotropowe.

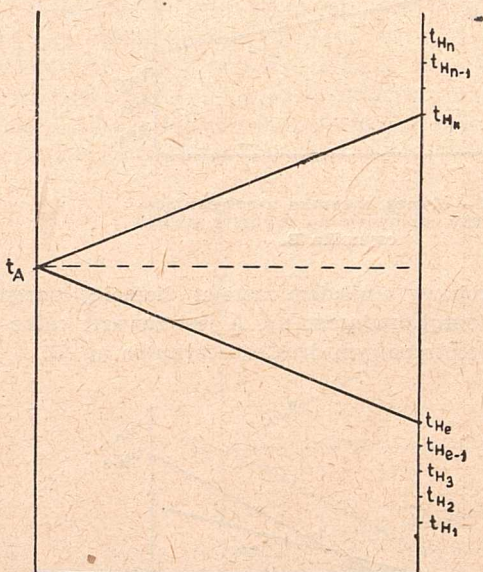
Według tego autora definicja zasięgu azeotropowego jest następująca.

Jeżeli jakaś substancja A tworzy ze składnikami szeregu homologicznego mieszaniny azeotropowe, to zasięg azeotropowy substancji A względem tego szeregu homologicznego (H) będzie określony różnicą temperatur kondensacji najwyżej wrzącego składnika t_{H_k} i najniższej wrzącego składnika t_{H_e} szeregu homologicznego, które jeszcze tworzą mieszaniny azeotropowe z czynnikiem A.

A więc

$$Z_A(H) = t_{H_k} - t_{H_e}$$

Poglądowo ilustruje to rys. 1, na którym na jednej osi odłożono temperaturę wrzenia czynnika azeotropującego A, a na drugiej temperatury wrzenia składników szeregu homologicznego H. Izobary wrzenia mieszanin AH_k i AH_e przedstawiono dla uproszczenia rysunku jako proste.



Rys. 1 — Zasięg azeotropowy czynnika A względem szeregu homologicznego H.

Dolną część zasięgu azeotropowego czynnika azeotropującego A względem szeregu homologicznego H według W. Świętosławskiego⁸⁾ określa różnica temperatury kondensacji czynnika azeotropującego t_A i temperatury kondensacji najniższej wrzącego składnika szeregu homologicznego t_{H_e} , który już tworzy azeotrop z czynnikiem A.

A więc

$$Z_dA(H) = t_A - t_{H_e}$$

Górną część zasięgu określa różnica temperatur kondensacji najwyższej wrzącego składnika szeregu homologicznego t_{H_k} , który jeszcze tworzy azeotrop z czynnikiem A i temperatury kondensacji czynnika azeotropującego t_A .

A więc

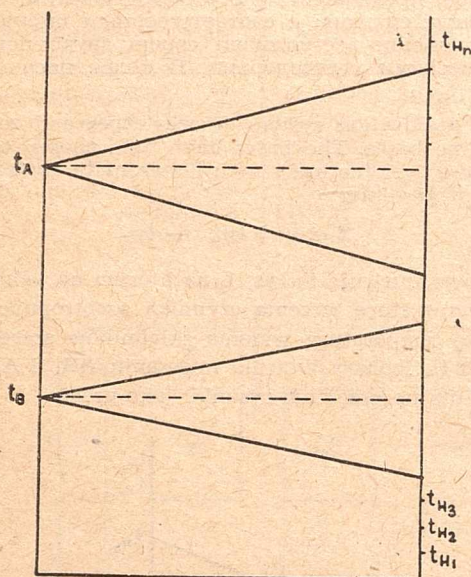
$$Z_gA(H) = t_{H_k} - t_A$$

Wielkość zasięgu azeotropowego zależy od natury czynnika azeotropującego i szeregu homologicznego. Pojęcie zasięgów

azeotropowych ułatwiło zrozumienie zjawisk zachodzących podczas destylacji w mieszaninach zawierających z jednej strony jakiś szereg homologiczny, a z drugiej strony jedną lub kilka substancji tworzących mieszaniny azeotropowe ze składnikami tego szeregu homologicznego.

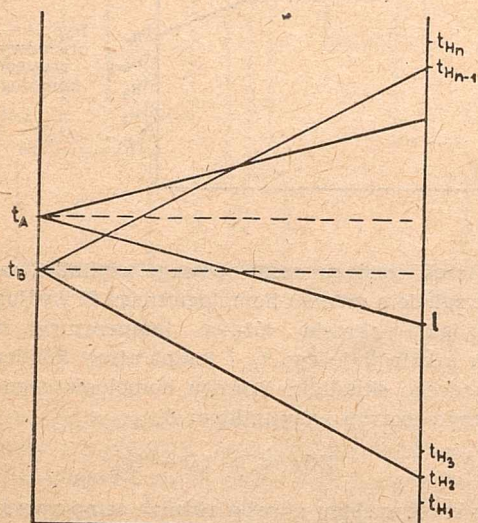
W przypadku, gdy w mieszaninie znajduje się szereg homologiczny i dwa czynniki azeotropujące A i B, istnieją trzy możliwości:

1) zasięgi azeotropowe czynników azeotropujących względem szeregu homologicznego nie mają wspólnych homologów, tj. zasięg jednego czynnika leży całkowicie na zewnątrz zasięgu drugiego.



Rys. 2 — Zasięg czynnika azeotropującego A leży całkowicie na zewnątrz zasięgu czynnika B.

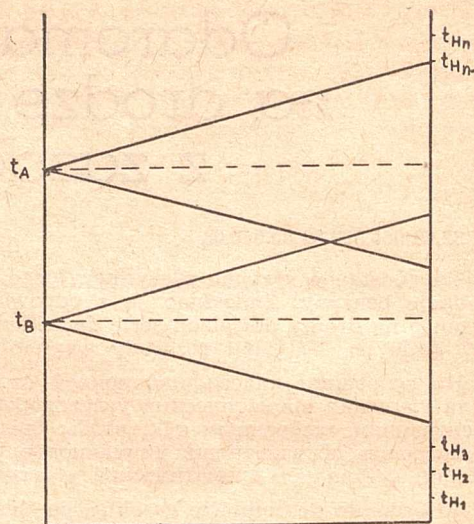
2) Zasięg azeotropowy względem szeregu homologicznego jednego czynnika azeotropującego np. A jest zawarty całkowicie w zasięgu azeotropowym drugiego czynnika np. B.



Rys. 3 — Zasięg azeotropowy czynnika azeotropującego A jest zawarty całkowicie w zasięgu azeotropowym czynnika B.

3) zasięgi azeotropowe względem szeregu homologicznego obu czynników przecinają się ze sobą (zasięgi skrzyżowane).

Rys. 4 — Zasięgi skrzyżowane.



W przypadku 1 przebieg destylacji takiej mieszaniny jest stosunkowo prosty. Oddestylowuje najpierw mieszanina azeotropów czynnika A z odpowiednimi składnikami szeregu homologicznego w temperaturze poniżej temperatury destylacji czynnika A. Następnie, jeżeli czynnik A został wyczerpany, destylują same składniki szeregu homologicznego dopóki ich temperatury wrzenia nie wejdą w obszar zasięgu azeotropowego czynnika B. Wówczas oddestylowuje mieszanina azeotropów czynnika B z odpowiednimi składnikami szeregu homologicznego.

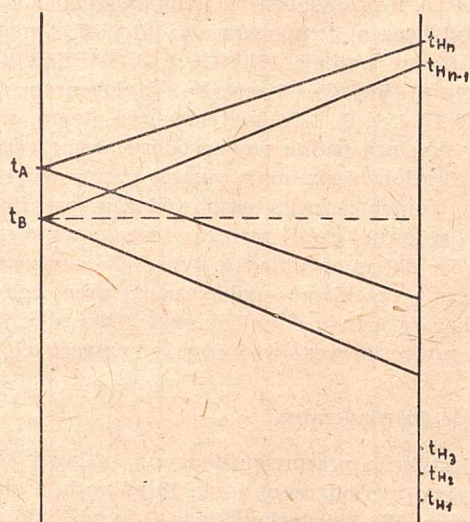
W przypadku 2 i 3, jeżeli obydwa czynniki azeotropujące A i B tworzą ze sobą azeotrop AB, istnieje duże prawdopodobieństwo powstania azeotropów trójskładnikowych ABH_i , gdzie przez H_i oznaczono odpowiednio składniki szeregu homologicznego o temperaturach wrzenia wchodzących w obszar zasięgu azeotropowego czynnika azeotropującego o mniejszym zasięgu, tzw. czynnika głównego. W przypadku 2 takim czynnikiem głównym jest czynnik A, a w przypadku 3 składniki szeregu homologicznego o temperaturach wrzenia leżących w obszarze wspólnego odcinka zasięgów azeotropowych obu czynników A i B. Dokładne omówienie i klasyfikacja tego rodzaju układów znajduje się w pracy nad azeotropami trójskładnikowymi A. Orszagha.⁹⁾

Jeżeli w układzie znajdują się obok siebie dwie substancje A i B i szereg homologiczny H, przy czym A i B tworzą mieszaniny azeotropowe z odpowiednimi składnikami szeregu homologicznego H, a nie tworzą ze sobą azeotropu AB i (jak w opisywanych poprzednio przypadkach 2 i 3) zasięgi azeotropowe obu substancji przecinają się albo zasięg jednej jest zawarty całkowicie w zasięgu drugiej, wówczas w czasie destylacji takiej mieszaniny obserwuje się następujące zjawiska:

1) Jeżeli temperatura wrzenia t_B substancji B jest dostatecznie niższa od temperatury wrzenia substancji A, tj. $t_B < t_A$ i zasięgi azeotropowe względem szeregu homologicznego H obu tych czynników przecinają się ze sobą w ten sposób, że odcinek wspólny przypada w obszarze zasięgu górnego czynnika azeotropującego B i tego ostatniego jest dostatecznie dużo, wówczas najpierw oddestylują mieszaniny azeotropowe BH_i . Przez H_i oznaczono tu dowolny składnik szeregu homologicznego H, którego temperatura wrzenia leży w obszarze zasięgu czynnika azeotropującego B.

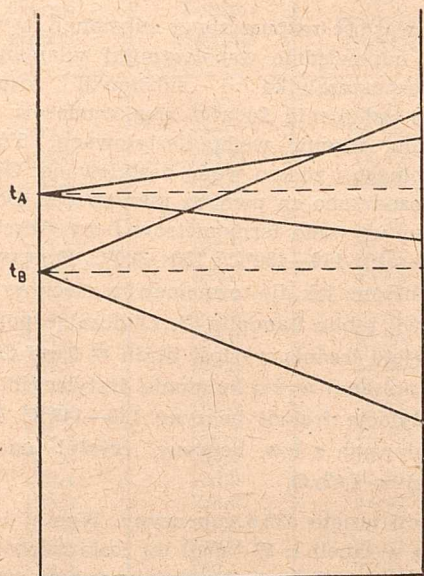
Jeżeli czynnika azeotropującego jest za mało w stosunku do ilości składników szeregu homologicznego H, których temperatury wrzenia leżą w obszarze wspólnym zasięgów A i B, nastąpić musi repartycja składników szeregu homologicznego między obydwa czynniki azeotropujące. Jednakże ze wzglę-

du na to, że temperatury wrzenia azeotropów BH_i są znacznie niższe od temperatury wrzenia AH_i , oddestylują najpierw tylko mieszaniny BH_i a następnie AH_i .



Rys. 5. Zasięg A jest zawarty w górnej części zasięgu czynnika B.

2) Jeżeli wspólny odcinek zasięgów azeotropowych substancji A i B obejmuje także część dolnego zasięgu azeotropowego niższego wrzącego czynnika azeotropującego np. B (rys. 6), wówczas destylacja ma następujący przebieg. Początkowo destylują tylko mieszaniny azeotropów utworzone przez czynnik B i składniki szeregu homologicznego, których temperatury wrzenia leżą w dolnym obszarze zasięgu azeotropowego czynnika B poniżej wspólnego odcinka zasięgów azeotropowych obu czynników A i B. Z chwilą gdy zaczną destylować mieszaniny azeotropowe składników szeregu homolo-



Rys. 6. Zasięgi skrzyżowane. Wspólny odcinek obejmuje część górną zasięgu czynnika B.

gicznego, których temperatury wrzenia leżą we wspólnym obszarze zasięgów azeotropowych substancji A i B, istnieją dwie możliwości:

a) Jeżeli temperatury destylacji mieszanin azeotropowych AH_i i BH_i (gdzie przez H_i oznaczono składniki szeregu homologicznego, których temperatury wrzenia leżą na wspólnym odcinku obu zasięgów azeotropowych substancji A i B) są jednakowe względnie bardzo do siebie zbliżone, wówczas będą

destylować jednocześnie zeotropowo mieszaniny azeotropów AH_i i BH_i .

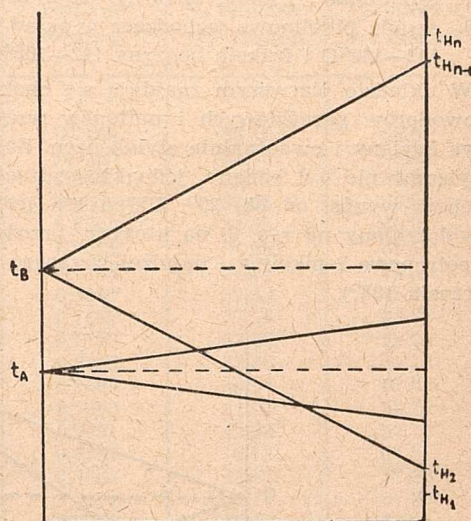
b) Jeżeli temperatury wrzenia azeotropów AH_i i BH_i , utworzonych w tych samych jak wyżej warunkach, różnią się znacznie od siebie, to będą destylować mieszaniny azeotropowe o niższej temperaturze wrzenia (np. BH_i) zeotropowo z drugim czynnikiem azeotropującym np. A.

W obu tych przypadkach niewątpliwie będzie miała wpływ poza temperaturą wrzenia chemiczna i fizykochemiczna natura składników tworzących mieszaniny azeotropowe.

3) Analogicznie przebiega destylacja, gdy zasięg azeotropowy względem szeregu homologicznego jednego czynnika azeotropującego np. A jest zawarty całkowicie w zasięgu azeotropowym drugiego czynnika azeotropującego np. B (rys. 6 i 7). I tu wyróżnić można dwa zasadnicze przypadki:

a) Zasięg azeotropowy czynnika A jest zawarty całkowicie w górnej części zasięgu azeotropowego czynnika B, przy czym oba czynniki azeotropujące mają temperatury wrzenia dostatecznie różne od siebie. Wówczas oddestylują najpierw azeotrop BH_i (gdzie przez H_i oznaczono dowolny składnik szeregu homologicznego, którego temperatura wrzenia leży w obszarze zasięgów azeotropowych czynników A i B) a potem destyluje czynnik A. (rys. 6).

b) Zasięg azeotropowy substancji A leży w dolnej części zasięgu azeotropowego substancji B. W tym przypadku będą destylować zeotropowo albo mieszaniny azeotropów AH_i i BH_i (gdzie przez H_i oznaczono dowolny składnik szeregu homologicznego, którego temperatura wrzenia leży w obszarze zasięgu azeotropowego czynnika A), albo będą destylować mieszaniny azeotropowe o niższej temperaturze wrzenia utworzone przez odpowiednie składniki szeregu homologicznego i jeden z czynników azeotropujących (np. B), zeotropowo z drugim czynnikiem (np. A).



Rys. 7. Zasięg czynnika A jest zawarty całkowicie w dolnej części zasięgu czynnika B.

Układ: zasady pikolinowe, węglowodory aromatyczne, węglowodory parafinowe i nafteny

Mieszanina benzyny i zasad pikolinowych reprezentuje układ, w którym znajdują się z jednej strony szereg homologiczny węglowodorów parafinowych i naftenów, a z drugiej strony węglowodory aromatyczne i zasady pikolinowe jako czynniki azeotropujące. Zarówno pikoliny jak i węglowodory aromatyczne nie tworzą między sobą azeotropów, a tworzą mieszaniny azeotropowe z węglowodorami parafinowymi i naftenami, przy tym pikoliny mają zasięg względem szeregu homologicznego węglowodorów parafinowych i naftenów

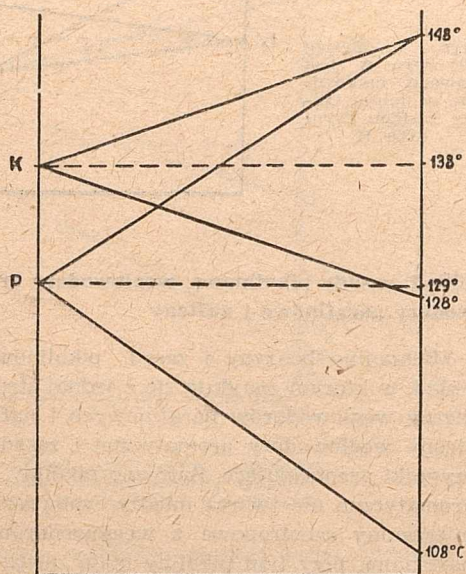
znacznie większy (ok. 40°)¹⁰) niż węglowodory aromatyczne, których zasięg wynosi zależnie od ich temperatury wrzenia ok. 20°.

Istota opisanej niżej metody oddzielania węglowodorów aromatycznych od alifatycznych i naftenów polega na tym, że benzynę dzieli się na frakcje, zawierające obok węglowodorów parafinowych i naftenów jeden lub kilka węglowodorów aromatycznych. Do podobnych frakcji dodaje się dostateczną ilość takiej odpowiedniej zasady pikolinowej, aby zasięg azeotropowy węglowodoru aromatycznego znajdującego się w tej frakcji benzyny leżał w górnej części zasięgu azeotropowego dodanej zasady pikolinowej. Zgodnie z powiedzianym poprzednio, w czasie destylacji takich mieszanin oddestylują początkowo mieszaniny azeotropowe węglowodorów parafinowych i naftenów z odpowiednią zasadą pikolinową, a następnie zeotropowo mieszaniny węglowodorów aromatycznych z ewentualnym nadmiarem zasady pikolinowej. W ten sposób można odaromatyzować benzyny wrzące w granicach temperatur od 129—190°C. Granice te są określone z jednej strony temperaturami wrzenia zasad pikolinowych: najniższej wrzącej pikoliny (temp. wrzenia 129,44°C) i najwyższej wrzącej 3,5—lutydyny (temp. wrzenia 169,5°C), a z drugiej strony temperaturami wrzenia węglowodorów aromatycznych. Tą metodą nie można oddzielać benzeny i toluenu od węglowodorów parafinowych i naftenów, gdyż zasięgi azeotropowe benzeny i toluenu względem szeregu homologicznego parafin i naftenów leżą w dolnej części zasięgu azeotropowego najniższej wrzącej z zasad pirydynowych — pirydyny (temp. wrzenia 114—115°C)¹¹). Granicę górną można byłoby być może przesunąć, gdyż należy przypuszczać, że podobne własności jak zasady pikolinowe będą miały kolidyny i inne wyżej wrzące pochodne pirydyny.

W pracy niniejszej badano układy:

1. 2-pikolina i frakcja benzyny 130—142°C.
2. zasady pikolinowe wchodzące w skład tzw. frakcji 3° 142—145°C i frakcja benzyny 142—165°C.

W układzie pierwszym znajdują się obok 2-pikoliny, węglowodorów parafinowych i naftenów wszystkie trzy możliwe ksyleny i ewentualnie etylobenzen. Zasięg azeotropowy ksylenów nie był badany, jednakże sądząc z analogii z toluenem wynosi on ok. 20°. Układ ten jest w przybliżeniu uwidoczniony na rys. 8, na którym przedstawiono zasięgi azeotropowe 2-pikoliny i najniższej wrzącego p-ksylenu (temp. wrzenia 138°).



Rys. 8. Zasięgi 2-pikoliny i p-ksylenu.

rys. 8

Układ 2 powinien zawierać obok 3- i 4-pikolin i 2,6-lutydyny, węglowodorów parafinowych i naftenów, takie węglowodory aromatyczne jak: izopropylbenzen (temp. wrzenia 152,4°C), n-propylbenzen (temp. wrzenia 159,5°C), 1-metylo-3-etylobenzen (temp. wrzenia 161,3°C), 1-metylo-4-etylobenzen (temp. wrzenia 161,9°C), 1, 3, 5-trójmetylobenzen (temp. wrzenia 164,6°C), 1-metylo-2-etylobenzen (temp. wrzenia 164,7°C) i 1, 2, 4-trójmetylobenzen (temp. wrzenia 169,2°C). I w tym przypadku węglowodory aromatyczne z wyjątkiem izopropylbenzeny mają zasięgi azeotropowe względem szeregu homologicznego węglowodorów parafinowych i naftenów w górnej części zasięgu azeotropowego składników frakcji 3°. Zatem w układzie tym, tak samo jak w pierwszym należało oczekiwać analogicznego przebiegu destylacji. Jak wykazały jednak doświadczenia, frakcja benzyny 142—165°C nie zawierała węglowodorów aromatycznych.

Część doświadczalna

Destylację przeprowadzano na szklanej kolumnie laboratoryjnej, periodycznej, o ok. 18 półkach, z głowicą ebulliometryczną W. Świątosławskiego¹²) umożliwiającą regulowanie stopnia deflacji. Kolbę i płaszcz kolumny ogrzewano prądem elektrycznym. Napięcie prądu regulowano za pomocą autotransformatorów typu „Variac”. Współczynniki załamania światła oznaczano za pomocą refraktometru typu Abbégo, f-my Zeiss z dokładnością do 0,0005.

Ilość odebranego destylatu w poszczególnych frakcjach oznaczano wagowo. Zawartość węglowodorów w mieszaninach z pikolinami oznaczano refraktometrycznie, zakładając addytywność współczynników załamania światła wg wzoru:

$$r_1 = \frac{P}{100} r_2 + \frac{100 - P}{100} r_3,$$

gdzie P — zawartość rozpuszczonej substancji w roztworze: r_1 , r_2 i r_3 — odpowiednio współczynniki załamania światła roztworu, rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Współczynniki załamania światła węglowodorów oznaczano po wypłukaniu pikolin wodą destylowaną, 5% roztworem kwasu solnego i znowu wodą destylowaną. Gęstość węglowodorów oznaczano za pomocą piknomietru. Do oznaczania temperatur używano termometrów f-my Anschütz o zakresach temperatur 110—150°C i 150—200°C. Poprawki termometryczne obliczano jak dla termometrów rtęciowych Normal Glass 16/III wg tablic Landolta¹³). Obliczając poprawkę na ciśnienie przyjęto średnią wartość $dt/dp = 0,046$ dla benzyny i pikolin. Na opisanej wyżej kolumnie destylacyjnej przeprowadzono destylację frakcji benzyny 130—142°C. Frakcja ta była wydestylowana z tzw. benzyny czystej na kolumnie półtechnicznej w I.Ch.O.

Do destylacji wzięto 432,6 g benzyny. Wyniki tej destylacji podane są w tabeli 1. W tabeli tej zestawiono temperatury destylacji: odczytaną i skorygowaną z uwzględnieniem poprawek termometrycznych i poprawki dt/dp . Poza tym podane są współczynniki załamania światła węglowodorów w poszczególnych frakcjach, gęstość, waga poszczególnych frakcji w gramach i w ostatniej rubryce również procenty wagowe poszczególnych frakcji przyjmując wsad za 100%.

Następnie 404 g tej frakcji benzyny zmieszano z 681 g 2-pikoliny i poddano tę mieszaninę destylacji na opisanej wyżej kolumnie laboratoryjnej. Wyniki tej destylacji podane są w tabeli 2. W tabeli tej zestawiono temperatury wrzenia, odczytane i skorygowane po uwzględnieniu poprawek termometrycznych i poprawki dt/dp . Podane są tu również:

Tabela 1

Wyniki destylacji 432,6 g frakcji benzyny 130—142°C

nr kol.	temp. odczyt.	temp. skoryg.	współcz. załaman. światła	ilość gramów frakcji	% odebranego destylatu	gęstość
1	129,1	129,5	1,4280	21,63	5,1	0,7600
2	130,9	131,4	1,4330	22,31	5,3	0,7665
3	131,7	132,2	1,4350	15,00	3,6	0,7798
4	132,6	133,1	1,4380	19,17	4,5	0,7800
5	133,3	133,8	1,4410	17,71	4,2	0,7850
6	134,1	134,6	1,4430	20,83	4,9	0,7880
7	134,5	135,6	1,4460	13,56	3,2	0,7960
8	134,5	135,6	1,4460	16,58	3,9	0,7960
9	135,6	136,4	1,4470	24,06	4,8	0,7948
10	135,7	136,5	1,4475	23,51	5,0	0,7949
11	136,00	136,8	1,4490	22,26	5,3	0,8007
12	136,7	137,5	1,4490	21,76	5,2	0,8009
13	137,20	138,1	1,4500	17,45	4,1	0,8005
14	138,0	139,0	1,4490	23,48	5,6	0,8006
15	139,4	140,4	1,4470	44,44	10,5	0,7955
16	140,1	141,2	1,4445	22,06	5,2	0,7896
17	141,6	142,7	1,4445	22,24	5,3	0,7880
18	142,1	143,21	1,4345	19,13	4,5	0,7798
19	143,2	144,4	1,4315	35,26	8,4	0,7698

waga odebranego destylatu, współczynniki załamania światła frakcji sumarycznej przed usunięciem pikolin i węglowodórów po wymyciu pikolin, gęstość węglowodórów, zawartość węglowodórów i pikolin w odebranych frakcjach wyrażona w procentach wagowych.

Tabela 2

Wyniki destylacji mieszaniny frakcji benzyny 130—142°C z 2-pikoliną

Nr kol.	Temp. odczyt.	Temp. skoryg.	Ilość gramów frakcji	Współcz. załaman. sumarycz.	Współcz. załaman. węglow.	Gęstość węglow.	% węglow. we frakcji	% pikolin we frakcji
1	119,5	119,8	20,25	—	1,8185			
2	122,1	122,4	21,98	1,4510	1,4190			
3	123,0	123,3	12,56	1,4530	1,4195	0,7545	30,18	69,87
4	123,1	123,4	22,68	1,4555	1,4210	0,7532	31,75	68,25
5	123,4	123,7	24,33	1,4570	1,4220	0,7605	33,17	66,83
6	123,8	124,1	21,38	1,4590	1,4240	0,7624	33,66	66,34
7	124,1	124,4	22,60	1,4608	1,4250	0,7662	34,65	65,35
8	124,0	124,3	20,98	1,4625	1,4255	0,7675	34,85	65,15
9	124,1	124,4	23,06	1,4630	1,4260	0,7713	37,19	62,81
10	124,3	124,6	21,61	1,4635	1,4270	0,7685	37,37	62,63
11	124,4	124,8	22,26	1,4640	1,4270	0,7737	37,24	62,76
12	124,5	124,8	21,81	1,4635	1,4260	0,7729	37,76	62,24
13	124,5	124,8	24,11	1,4650	1,4280	0,7719	37,88	62,12
14	124,9	125,3	25,63	1,4665	1,4255	0,7689	38,14	61,86
15	125,0	125,4	22,73	1,4670	1,4250	0,7668	41,21	58,79
16	125,2	125,6	25,34	1,4680	1,4265	0,7681	42,86	57,14
17	125,4	125,8	24,90	1,4680	1,4255	0,7707	42,13	57,87
18	125,6	126,0	24,10	1,4690	1,4255	0,7682	42,71	57,29
19	125,8	126,2	23,91	1,4710	1,4265	0,7692	42,71	57,29
20	125,8	126,2	25,01	1,4710	1,4255	0,7707	45,18	54,82
21	126,8	127,1	25,61	1,4720	1,4255	0,7647	45,73	54,27
22	127,0	127,4	25,51	1,4725	1,4260	0,7645	46,73	53,27
23	127,1	127,5	26,26	1,4745	1,4260	0,7630	46,97	53,03
24	127,2	127,6	25,53	1,4750	1,4265	0,7636	48,73	51,27
25	127,4	127,8	24,91	1,4760	1,4275	0,7662	48,72	51,28
26	128,3	128,7	27,51	1,4770	1,4295	0,7689	48,69	51,31
27	128,3	128,7	25,73	1,4800	1,4295	0,7700	34,00	66,00
28	128,3	128,7	25,50	1,4800	1,4265	0,7625	54,31	45,69
29	128,3	128,7	27,43	1,4810	1,4285	0,7625	54,31	45,69
30	128,4	128,8	27,16	1,4835	1,4325	0,7670	54,40	45,60
31	128,4	128,8	29,51	1,4860	1,4360	0,7733	41,50	68,50
32	128,4	128,8	28,66	1,4880	1,4420	0,7770	23,50	76,50
33	128,6	129,0	26,33	1,4890	1,4480	0,7888	20,00	80,00
34	129,0	129,4	27,26	1,4910	1,4560	0,7981	19,50	80,50
35	130,1	130,5	29,91	1,4915	1,4660	0,8105	50,72	49,28
36	132,7	133,22	29,00	1,4920	1,4765	0,8225	43,22	56,78
37	135,6	136,2	26,60	1,4915	1,4835	0,8393	31,96	68,04
						0,8523	30,80	69,20

Jak widać z podanych w tabeli wartości współczynników załamania światła węglowodórów, zgodnie z przewidywaniem, w czasie destylacji początkowo oddestylowały mieszaniny azeotropowe węglowodórów parafinowych i naftenów z 2-pikoliną w temperaturze poniżej 129°C. Z chwilą wyczerpania się węglowodórów parafinowych począwszy od frakcji 31 współczynniki refrakcji oraz zawartość węglowodórów w poszczególnych frakcjach zaczęła wzrastać. Spowodowane to było zeotropową destylacją węglowodórów aromatycznych z zasadami pikolinowymi. Jednakże jak widać ze współczynników refrakcji, we frakcjach tych nie destylowały czyste węglowodory aromatyczne, ale mieszaniny ich z malejącą w miarę oddestylowywania ilością węglowodórów parafinowych i naftenów. W celu upewnienia się, że nie są to węglowodory parafinowe o temperaturach wrzenia leżących poza zasięgiem azeotropowym 2-pikoliny, węglowodory z frakcji 31—41 zmieszano z zasadami pikolinowymi wchodzącymi w skład frakcji 3° i ponownie przedestylowano. Jednakże nie zaobserwowano wyraźnej zmiany współczynników załamania światła węglowodórów. Dla ostatecznego wyjaśnienia przyczyny tego zjawiska węglowodory parafinowe wydestylowane z 2-pikoliną we frakcjach 1—31, zmieszano z ksylenam i ponownie poddano destylacji z 2-pikoliną. I w tym przypadku otrzymano frakcję, w której węglowodory miały wartość pośrednią między wartością współczynników załamania światła węglowodórów parafinowych i aromatycznych. Ostatecznie więc zjawisko to przypisano powstawaniu frakcji pośredniej między mieszaninami azeotropowymi węglowodórów parafinowych z 2-pikoliną i węglowodorami aromatycznymi.

Zestawienie wyników

1. W oparciu o system klasyfikacyjny azeotropów i zeotropów W. Świętosławskiego omówiono przebieg destylacji mieszanin złożonych z szeregu homologów i izomerów oraz dwóch czynników tworzących mieszaniny azeotropowe dwuskładnikowe ze składnikami tego szeregu homologicznego, a nie tworzących mieszanin azeotropowych trójskładnikowych.

2. Stwierdzono, że ponieważ taki układ tworzą składniki szeregu homologicznego węglowodorów parafinowych i naftenów, węglowodory aromatyczne i zasady pikolinowe, można na drodze destylacji takich mieszanin oddzielać węglowodory aromatyczne od parafinowych i naftenów.

3. Odaromatyzowano frakcję benzyny 130—142°C na drodze azeotropowej destylacji z 2-pikoliną.

Otrzymano 15. V. 53.

Literatura:

1. Chem. Zbl., 1952, I, 3406.
2. W. Świętosławski, Roczniki Chem., 13, 115 (1933)
3. W. Świętosławski, Bull. Acad. Sc. Polonaise, 1933 A, 472,
4. W. Świętosławski, Przemysł Chem., 14, 337, (1930)
5. W. Świętosławski, Przemysł Chem., (26)3, 33 (1947)
6. W. Świętosławski, Ebulliometria, Warszawa, 1935.
7. W. Świętosławski, Journ. Chem. Phys., 32, 293 (1935).
8. W. Świętosławski, Roczniki Chem., 10, 97—114 (1930).
9. A. Orszagh, praca doktorska w druku.
10. D. Rostańska, Sprawozdanie I.Ch.O. z dn. 1.I.1952 r.
11. W. Świętosławski, Ebulliometric Measurements, Reinhold Publ. Corp. New York, 1945.
12. Praca wykonana w Z.Ch.Fiz.U.W. nie ogłoszona drukiem.
13. Landolt, Physikalisch-chemische Tabellen.

Własności fizykochemiczne zasad lutydynowych I

KOMUNIKAT

W. Świętosławski i D. Rostańska

Zakład Fizykochemiczny I. Ch. O., Warszawa.

547.821.412.03/04

Przeprowadzono badania nad składem zasad lutydynowych w polskiej smole węglowej. Stwierdzono, że frakcja lutydynowa 157—159°C stanowi około 50—60% zasad wrzających ponad 145°C. Głównym składnikiem tej frakcji jest 2,4-lutydyna, którą wydzielono w stanie czystym. Poza tym stwierdzono w tej frakcji obecność 2,5-lutydyny. Frakcja 160—167°C (występująca w ilości ok. 10%) jest frakcją pośrednią między frakcją lutydynową i frakcją 2, 4, 6-kolidyną i zawiera głównie 2, 4, 6-kolidynę, którą wydzielono w stanie czystym.

Исследованы содержание и состав лутидиновых оснований в польской угольной смоле. Установлено, что фракция лутидина 157 — 159°C содержит около 50 — 60% оснований кипящих выше 145°C. Главным компонентом этой фракции является 2,4-лутидин, выделенный в качестве чистого продукта. В этой же фракции установлено присутствие 2,5-лутидина. Фракция 160 — 167°C (в количестве ок. 10%) является промежуточной фракцией фракции лутидина и фракции 2, 4, 6 — коллидина и содержит главным образом 2, 4, 6 — коллидин, полученный в чистом виде.

The content and composition of lutidine bases in Polish coal tar have been investigated. It has been confirmed that the lutidine fraction (b. p. 157—159°C) comprises about 50—60% of bases boiling above 145°C. The main component of this fraction is 2,4-lutidine (isolated in pure state). Besides, the presence of 2,5-lutidine in the fraction has been confirmed. The intermediate fraction with boiling range 160—167°C (appearing in quantity of ca 10%) contains mainly 2, 4, 6-collidine, which has been obtained in pure state.

Ponieważ w wyniku prac I. Ch. O. nad bilansem zasad pirydynowych w produktach koksowania węgla polskich stwierdzono, że frakcja lutydynowa stanowi około 16,5% surowych zasad wydzielanych z benzolu surowego i oleju karbolowego, podjęto badania nad wyzyskaniem składników tej frakcji jako surowców do dalszego przerobu.

Zbadano przebieg destylacji zasad pirydynowych wrzających ponad 145°C i stwierdzono, że frakcja 157—159°C stanowi ok. 50—60% tych zasad, frakcja 160—167°C — 10%, pozostałe 30—40% stanowi międzyfrakcja składników frakcji 3° i frakcji 157—159°C oraz wyżej wrzące kolidyny.

Międzyfrakcję 145—157°C rozdzielono na składniki frakcji 3° i frakcji 157—159°C jedną z metod opracowanych w I. Ch. O.

Następnie podjęto badania nad składem frakcji lutydynowej. W tym celu frakcję 157—167°C podzielono na frakcje 157—159°C, 159—160°C, 160—163°C i 163—167°C. Z frakcji tych wytrącono na drodze frakcjonowanej krystalizacji chlorowodorki i stwierdzono, że: frakcja 157—159°C zawiera głównie 2,4-lutydynę, której chlorowodorek (temp. krzepnięcia 214—212°C) można otrzymać z łatwością na drodze krystalizacji z wolnych zasad w stanie wysokiej czystości. Prze-

bieg krzywych eutektycznych wytrącanych chlorowodorków wskazuje, że we frakcji tej znajdują się jeszcze w małej ilości dwa inne składniki. Jeden z nich zidentyfikowano, wydzielając związek kompleksowy z fenolem, jako 2,5-lutydynę.

Głównym składnikiem frakcji 160—163°C i frakcji 163—167°C jest 2, 4, 6-kolidyna, której chlorowodorek (nie topi się lecz sublimuje w temp. około 256°C) można z łatwością otrzymać w stanie wysokiej czystości na drodze krystalizacji z wolnych zasad.

Frakcja 159—160°C zawiera obok 2, 4-lutydyny i pozostałych składników frakcji 157—159°C, 2, 4, 6-kolidynę w ilości takiej, że wytrącony z tej frakcji chlorowodorek 2, 4-lutydyny jest zanieczyszczony w znacznym stopniu chlorowodorkiem 2, 4, 6-kolidyny.

Ponieważ temperatura wrzenia 2, 4, 6-kolidyny wynosi 170,3°C, zatem obecność jej w tak niskowrzących frakcjach, bo już od 160°C, należy przypisać zeotropowej destylacji jej ze składnikami właściwej frakcji lutydynowej 157—159°C. Frakcja więc 160—167°C jest frakcją pośrednią między frakcją lutydynową a frakcją 2, 4, 6-kolidyny.

Szczegóły tej pracy podane będą w specjalnie poświęconym temu zagadnieniu artykule.

Otrzymano 15. V. 53.

Zasady chinolinowe z polskiej smoły węglowej

KOMUNIKAT

W. Świętosławski, A. Bylicki i D. Rostańska

668.736.36:547.831.1

Zakład Fizykochemiczny I. Ch. O., Warszawa.

Przeprowadzono badania nad zawartością i składem zasad chinolinowych w polskiej smołe węglowej. Stwierdzono, że olej płuczkowy o początku wrzenia około 230°C zawiera około 7,8% zasad chinolinowych. Oznaczono w przybliżeniu skład wydzielonych zasad stwierdzając, że frakcja chinoliny i izochinoliny stanowi około 60%.

Исследованы содержание и состав хинолиновых оснований в польской угольной смоле. Установлено, что промывное масло (начало кипения ок. 230°C) содержит ок. 7,8% хинолиновых оснований. Определен приблизительный состав выделенных оснований, установив, что фракция хинолинов и изохинолинов составляет около 60%.

The content and the composition of quinoline bases in Polish coal tar have been investigated. It has been confirmed that the washing oil (boil. p. from about 230°C) contains ca 7.8% of quinoline bases. The approximate composition of separated bases has been determined and it has been stressed that the fraction of quinoline and isoquinoline raises to ca 60% of the total amount of the bases.

Zagadnieniu wyodrębnienia zasad chinolinowych ze smoły węglowej poświęcono dotychczas znacznie mniej uwagi aniżeli wyodrębnieniu pirydyny i jej niskowrzących homologów. Ostatnio jednak wobec powszechnego w świecie głodu surowców do syntezy kwasu nikotynowego wyzyskanie naturalnego źródła zasad chinolinowych, jakim jest smoła węglowa, zyskało na aktualności zwłaszcza wobec stosunkowo wysokich kosztów syntezy Skraupa. Przeshkodą w należytyrn wyzyskaniu zasad chinolinowych ze smoły węglowej był do niedawna fakt występowania izomerów o małych różnicach temperatur wrzenia, to jest przede wszystkim chinoliny i izochinoliny, które trudno było rozdzielić na drodze destylacji, a których łączny przerób prowadzi do mieszaniny kwasów nikotynowego i izonikotynowego. Z powyższych względów nawet we współczesnych pracach jak np. T. M. Markaczewa, G. N. Lebediewa i M. Poliakowej uzyskiwano w wyniku przerobu frakcji chinolinowej kwas nikotynowy o niskiej temperaturze topnienia, natomiast rozdzielanie składników frakcji chinolinowej na drodze chemicznej wykonane przez Jantzena wymagało dość żmudnych operacji.

Opracowana w I. Ch. O. metoda rozdzielania kwasów nikotynowych usunęła w znacznej mierze trudności związane z otrzymywaniem czystych produktów z przerobu frakcji chinolinowej.

Z tych względów, jak również biorąc pod uwagę inne cenne możliwości zastosowania chinoliny i jej pochodnych, podjęto badania nad możliwością wyodrębniania zasad chinolinowych z polskiej smoły węglowej, a dalej nad przebiegiem destylacji i charakterystyką otrzymanych frakcji zasad. Przeprowadzono wstępne oznaczenia zawartości zasad

w olejach naftalenowym oraz płuczkowym i stwierdzono, że największe zagęszczenie zasad chinolinowych występuje w oleju płuczkowym, którego początek wrzenia leży około 230°C, przy zbyt wysokim początku wrzenia oleju płuczkowego znaczna część zasad chinolinowych pozostaje w oleju naftalenowym.

Z oleju płuczkowego wrzącego w granicach od 230—270°C, uprzednio odkwaszonego, wydzielono ilościowo zasady chinolinowe stwierdzając, że zawartość ich w oleju tym wynosi 7,8%. Wydzielone odwodnione zasady poddano frakcjonowanej destylacji na kolumnie laboratoryjnej o ok. 18 półkach, zaopatrzonej w głowicę ebulliometryczną W. Świętosławskiego, oznaczając równocześnie współczynnik załamania światła oraz temperatury krzepnięcia zbieranych frakcji. W wyniku destylacji zebrano trzy główne frakcje: chinolinową, izochinolinową i metylopochođnych chinoliny, głównie 2- i 8-metylochinolin. Frakcje te poddano następnie redestylacji w warunkach jak wyżej i na podstawie otrzymanych wyników oznaczono przybliżony skład zasad w oleju płuczkowym stwierdzając, że głównym ich składnikiem jest chinolina i izochinolina stanowiące łącznie około 60% wydzielonych zasad.

Na podstawie powyższych wyników badań opracowano wspólnie z pracownikami Zakładów Koksochemicznych M. Wnękiem i T. Nowakiem projekt podjęcia produkcji zasad chinolinowych z oleju płuczkowego w skali technicznej.

Wyniki szczegółowych badań nad właściwościami fizykochemicznymi wydzielonych zasad chinolinowych będą podane w następnej publikacji.

Otrzymano 15. V. 53.

Doświadczenia nauki i techniki radzieckiej przyspieszają realizację Planu Sześcioletniego

Otrzymywanie kwasu izonikotynowego z frakcji zasad lutydynowych smoły węglowej

KOMUNIKAT

W. Świętosławski i A. Bylicki

668.736.36:547.826.1

I. Ch. O., Warszawa.

W celu rozszerzenia bazy surowcowej dla produkcji kwasów nikotynowych przeprowadzono badania nad warunkami utleniania składników frakcji lutydynowej do kwasów pirydynodwu- i trójkarbonowych i dekarboksylacji tych kwasów do odpowiednich kwasów nikotynowych. Stwierdzono, że głównymi składnikami frakcji lutydynowej 157–160°C i 160–167°C są 2,4-lutydyna i 2,4,6-kolidyna dające w wyniku utleniania i dekarboksylacji kwas izonikotynowy. Opracowano metody dekarboksylacji kwasów pirydynodwukarbonowych w różnych środowiskach. Opracowano kilka metod otrzymywania kwasu izonikotynowego zarówno na drodze przerobu całej frakcji 157–167°C jak i poszczególnych jej składników, otrzymując kwas izonikotynowy bardzo czysty z wysoką wydajnością.

Целью развития сырьевой базы для производства никотиновых кислот были исследованы условия окисления компонентов фракции лутидина до пиридино-дву и трехкарбонowych кислот и затем декарбоксилации этих кислот на соответственные никотиновые кислоты. Установлено, что главным компонентом фракции лутидина 157–160°C и 160–167°C являются 2,4 — лутидин и 2, 4, 6 — коллидин, из которых окислением и декарбоксилацией получается изоникотиновая кислота. Изучены методы декарбоксилации пиридино-двукarbonowych кислот в различных средах. Разработано несколько методов получения изоникотиновой кислоты переработкой полностью фракции 157 — 167°C равно как в отдельности содержащихся в ней компонентов. Изоникотиновая кислота получалась в чистом виде и с большим выходом.

To extend the raw material basis for the production of nicotinic acids the conditions of oxidizing the components of lutidine fraction to di- and tri-pyridine-carboxylic acids and of decarboxylizing these acids to corresponding nicotinic acids have been investigated. It has been confirmed that the main components of lutidine fraction (b. p. 157–160° and 160–167°) are: 2,4-lutidine and 2, 4, 6-collidine, both, yielding when oxidized and decarboxylized the isonicotinic acid. The methods of decarboxylizing pyridine dicarboxylic acids in different mediums have been found. Some methods of obtaining isonicotinic acid based on the treatment of the whole fraction 157–160°, as well as on the treatment of its individual components have been worked out. The purity and the yield of the obtained acid have been very high.

Zastosowanie hydrazynu kwasu izonikotynowego w lecznictwie jako środka przeciwegzucznego stało się przyczyną znacznego wzrostu zapotrzebowania na surowce do produkcji tego kwasu. Źródłem surowców tych są w pierwszym rzędzie zasady pirydynowe z produktów koksowania węgla. Ponieważ pirydyna znajduje szereg ważnych zastosowań w przemyśle chemicznym i jej ilości w produktach koksowania nie są wystarczające w stosunku do zapotrzebowania, zastosowanie pirydyny do produkcji kwasu izonikotynowego poprzez 4-etylopirydynę zwłaszcza wobec wysokich kosztów przerobu jest ekonomicznie mało uzasadnione.

Produkcja kwasu izonikotynowego z 4-pikoliny zawartej w tzw. frakcji pikolinowej 3°, której przerób na kwasy nikotynowe opracowano między innymi w I. Ch. O., pozwala wprawdzie na znaczne obniżenie kosztów produkcji, jednakże nie zaspokoi prawdopodobnie w pełni wzrastającego zapotrzebowania. Celem rozszerzenia bazy surowcowej dla produkcji kwasów nikotynowych zwrócono uwagę na frakcję lutydynową. Zawartość frakcji tej w zasadach pirydynowych wyodrębnianych z polskiej smoły węglowej wynosi zgodnie z wynikami prac przeprowadzonych w I. Ch. O. około 16%.

Opierając się na wynikach badań W. Świętosławskiego i D. Rostańskiego nad przebiegiem destylacji i składem frakcji lutydynowej podjęto prace nad przerobem na kwasy nikotynowe frakcji lutydynowej wrzącej w granicach 157 — 160°C oraz frakcji węższych wrzących w granicach 157 — 159°C, 159 — 160°C, 160 — 163°C i 163 — 167°C.

Otrzymane frakcje zasad utleniono przy pomocy KMnO_4 i zbadano warunki krystalizacji kwasów pirydynokarbonowych w zależności od stężenia i pH roztworów otrzymanych po utlenieniu. Przeprowadzono badania nad dekarboksylacją otrzymanych kwasów pirydynodwu- i trójkarbonowych na kwasy nikotynowe.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że głównym składnikiem frakcji 157 — 160°C jest 2,4-lutydyna, a frakcji 160 — 167°C 2,4,6-kolidyna dające po utlenieniu i dekarboksylacji kwas izonikotynowy wskutek łatwości odłączenia grupy karboksylowej w położeniu 2- i 6-.

Opracowano metody dekarboksylacji kwasów pirydynokarbonowych w różnych środowiskach, jak np. w środowisku wodnym, oleju parafinowym, odpowiednio dobranej frakcji nafty i innych.

Opracowano kilka metod przerobu na kwas izonikotynowy całej frakcji 157 — 167°C i również wężej wrzących frakcji zebranych jak podano wyżej. Najlepszą wydajność procesu otrzymano jednak utleniając i dekarboksylując czystą 2,4-lutydynę i 2,4,6-kolidynę wydzielone z odpowiednich frakcji zasad metodą W. Świętosławskiego i D. Rostańskiego.

Otrzymane wyniki laboratoryjne powtórzono w skali półtechnicznej uzyskując kwas izonikotynowy o wysokiej czystości z wydajnością przekraczającą 50% teoretycznej.

Szczegółowemu omówieniu wykonania pracy i uzyskanych wyników poświęcony będzie oddzielny artykuł.

Otrzymano 15. V. 53.

Zarys przebiegu i wyniki współpracy pomiędzy Instytutem Chemii Ogólnej a przemysłem koksochemicznym

668. 73

T. Niewiadomski, R. Szczepaniki, M. Wnęk

Wzrost zapotrzebowania na niektóre produkty otrzymywane ze smoły węglowej, jak również możliwości a nawet konieczność uniezależnienia naszego rynku krajowego od importu wielu cennych składników, które występują w smole węglowej, stanowiło naturalne podłoże rozwoju współpracy między przemysłem przerobu smoły węglowej i placówką naukowo-badawczą — Instytutem Chemii Ogólnej. Dlatego też zainicjowane przez W. Świętosławskiego w Instytucie Chemii Przemysłowej w r. 1949 badania nad opracowaniem metody wydzielania niektórych frakcji ze smół węglowych polskiego pochodzenia rozrosły się w ciągu krótkiego okresu czasu (niespełna 3 lata) do takich rozmiarów, że obecnym ich tematem jest problem przerobu smoły w ogóle. Podatny grunt i chęci włożenia potrzebnych wysiłków istniały bodajże w równej mierze zarówno ze strony przemysłu koksochemicznego jak i Instytutu.

Nie jest dziełem przypadku, że ze strony Instytutu nawiązała się i zacieśniła współpraca właśnie z pracownią chemii fizycznej stosowanej. Złożyło się na to szereg czynników. Na plan pierwszy wysuwa się tu wieloletnia działalność członka rzeczywistego PAN W. Świętosławskiego. Zaistniała możliwość praktycznej realizacji śmiałych koncepcji wymienionego uczonego w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych prowadzonych bezpośrednio osobiście, jak również w oparciu o wyniki badań swoich współpracowników w pracowniach Politechniki Warszawskiej, Uniwersytetu Warszawskiego oraz Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej a następnie wyłonionej z niego Instytutu Chemii Ogólnej.

Wyniki badań nad zjawiskami azeotropii, które stanowiły jedną z głównych grup obszernej tematyki zainteresowań wymienionego uczonego, mogły znaleźć realne zastosowanie.

W badaniach podjętych nad metodami przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej na plan pierwszy wysunął się problem prawidłowego wyjaśnienia przebiegu procesów stosowanych powszechnie w przemyśle przerobu smoły. W wyniku doświadczeń przeprowadzonych w skali laboratoryjnej i technicznej stwierdzono w krótkim czasie, że istnieje dotychczas mylny pogląd na przebieg destylacji smoły. Okazało się, że lotne części smoły węglowej destylują jako złożona mieszanina polizeotropowo-poliazeotropowa. Przy tym nie wolno nie doceniać tworzenia się złożonych mieszanin poliazeotropowych podczas destylacji smoły. Był to wniosek naukowy wręcz przeciwny wnioskowi wysuwanemu na ten temat przez dotychczasowych badaczy, którzy ten problem bądź zaniedbywali, bądź też nie przywiązywali doń większego znaczenia, ewentualnie uważali, że występowanie tego zjawiska co najmniej przeszkadza w rozdzieleniu smoły węglowej przez destylację. Tymczasem w oparciu o ten nowy pogląd wykazano, że w samej smole węglowej istnieje złożony czynnik azeotropujący, z którym tak cenny składnik, jakim jest obecnie naftalen, destyluje azeotropowo. Przez odpowiednie uzyskanie tego czynnika udaje się przy tym podnieść uzysk naftalenu, jak to udowodniono, w dużej skali technicznej.

Wykonano cały szereg prób — największa z nich dotyczyła przerobienia 616,6 ton oleju średniego i ciężkiego w ciągu 1 miesiąca na wydzielonej części aparatury produkcyjnej.

W oparciu o wyniki opracowane na podstawie doświadczeń wykonanych na kolumnach laboratoryjnych dodawano do odpowiednich produktów destylacji określoną ilość czynnika azeotropującego. Wszystkie surowce, półprodukty i produkty końcowe poddawano skrupulatnej analizie. Dokładny bilans naftalenu wykazał, że uzyskano w ten sposób 164 ton naftalenu typu prasowanego, co odpowiada wydajności 26,6%.

Jak wynika ze sprawozdań zakładu w latach poprzednich uzyskiwano tylko około 15,5% naftalenu z oleju średniego i ciężkiego. Wzrost wydajności wynosi zatem 72,0%. Wykazano, że wzrost ten można podnieść do 90%. O skuteczności zastosowanej metody świadczy porównanie zawartości naftalenu w pozostałości po olejach średnim i ciężkim. Pozostałości takie zawierają zwykle około 15% naftalenu. Pozostałości po destylacji z czynnikiem azeotropującym zawierały średnio tylko 3% naftalenu.

Należy podkreślić, że podczas trwania próby zakład wykonywał normalnie swoje zadania produkcyjne. Na podstawie wyników prób ruchowych Dział Produkcji Węglowod. Centralnego Zarządu Przemysłu Koksochemicznego w porozumieniu z Instytutem Chemii Ogólnej opracował „Wytyczne dla zwiększenia uzysku naftalenu“, w których wykorzystano doświadczenia zebrane w toku prac ruchowych.

Największe zakłady przeróbki wprowadziły nowe metody do normalnego ruchu, wkrótce jednak okazało się, że posiadane przez te zakłady urządzenia do przerobu oleju naftaleno- nowego, chłodnie, wirówki i prasy nie wystarczają przy poddawaniu całej ilości tego oleju nowym zabiegom. W rezultacie uzyskano mniej efektywne liczby niż przy próbach. Niemniej otrzymano poważne dodatkowe ilości naftalenu, wywołanego dotychczas z zakładów w oleju płuczkowym, impregnacyjnym a nawet w smolach preparowanych.

Załączona tablica 1 ilustruje uzyskane wyniki dla jednego z większych zakładów.

Tablica 1
Wydajności naftalenu

Uzyskano naftalenu typu prasowanego	1947-1949	1950	1951	1952*)
ze smoły koksowniczej	3,73	3,93	4,46	5,91 % wag.
w przeliczeniu na wydajność r. 1950 = 100%	95,4	100,0	113,5	150,4 %
w przeliczeniu na wydajność r. 1950 w stosunku do zawartości naftalenu w smole surowej **)	99,6	100,0	123,8	132,3 %

Liczby podane w tabl. 1 nabierają wyrazu w zestawieniu ze wskaźnikami wydajności naftalenu w krajach kapitalistycznych: Wielka Brytania 2,5% (1947), St. Zjedn. Am. Półn. 3,6 — 3,9% (1946), Niemcy Zach. 3,5% (1950), Polska do r. 1939 2,6 — 3,0%.

Uzyskane w IV kw. 1952 r. dodatkowe ilości naftalenu przekraczają w skali rocznej 1000 t naftalenu prasowanego dla jednego zakładu wartości około 1 miliona zł. Z porównania liczb drugiej i trzeciej poziomej rubryki tabl. 1 wynika wyraźnie ograniczenie wydobywania i co zatem idzie wydajności naftalenu po wprowadzeniu udoskonalenia przerobu na skutek wąskich przekrojów w urządzeniach przerobczych oleju. Po uruchomieniu przewidzianych planem inwestycyjnym agregatów do przerobu naftalenu można liczyć poważnie na znaczne powiększenie podanej wyżej ilości dodatkowo wyprodukowanego naftalenu, tym bardziej że idąc za przykła-

*) Wyniki za IV kw. 1952 i I kw. 1953.

**) Zmiana zawartości naftalenu w smole surowej wzrosła w r. 1952.

dem koksochemików radzieckich i w myśl wskazań ich ekspertów mają być zbudowane całkowicie zmechanizowane urządzenia produkcyjne. Należy się spodziewać, że po ich uruchomieniu osiągnie się wydajności uzyskane w toku prób ruchowych, rzędu 170 — 180% pierwotnych uzysków, zbliżając się do wydajności 7% naftalenu ze smoły koksochemicznej. Osiągnięcie wydajności 7% naftalenu w skali krajowej przedstawia dodatkową wartość około 10 milionów zł rocznie, a według cen na rynkach kapitalistycznych około 2,0 milionów dolarów.

Konsekwencją zastosowania czynnika azeotropującego w celu zupełnego praktycznie biorąc odnaftalenowywania oleju płuczkowego było wydzielenie również w skali technicznej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów, która zawiera w sobie prawie 100% obydwóch izomerów. W ten sposób otwarto jednocześnie drogę, która prowadzi do łatwego wyodrębnienia dwumetylonaftalenów oraz acenaftenu i tlenku dwufenylenu. Jak wynika z ostatnich badań, tego ostatniego składnika jest w smole węglowej znacznie więcej niż przypuszczano dotychczas.

Podczas badań zauważono, że składniki wrzące powyżej temperatury wrzenia czystego naftalenu, a więc izomeryczne monometylonaftaleny, zasady chinolinowe, składniki kwaśne, dwumetylonaftaleny, acenaften i tlenek dwufenylenu, destylują azeotropowo z pozostałymi składnikami smoły. Jest to dowód, że W. Świątosławski przewidywał słusznie, twierdząc o powszechności występowania zjawiska azeotropii oraz, że znajomość tych zjawisk pozwoli korzystniej, niż miało to miejsce do obecnej chwili, rozważać wiele procesów technologicznych przerobu smoły węglowej.

Druga grupa badań rozwinięta się w kierunku opracowania metod wydzielenia ze smoły węglowej związków zawierających w swoim składzie azot. Ze wstępnego bilansu związków azotowych występujących w smole węglowej wynikało, że istnieją realne możliwości poważnego zwiększenia ich uzysku.

Bilans ten rozpoczęto na wniosek i prowadzi się go dalej pod osobistym kierownictwem W. Świątosławskiego. W wielu wypadkach udało się już dotychczas osiągnąć fizyczne sukcesy. Przenosząc metody stosowane w pracowni fizykochemicznej do ruchu w dziale produkcji zasad pirydynowych w jednym z zakładów uzyskano nienotowane dotychczas wydajności, jak wyraźnie to widać z zestawienia podanego w tabl. 2. Rozpoczęto również produkcję nowych cennych frakcji jak frakcji pikolinowej i lutydynowej.

Tablica 2

Wydajność zasad pirydynowych w stosunku do r. 1951

	1952	1953 *)
pirydyna czysta	214,7%	520,0%
frakcja pikolinowa	106,5%	132,5%
frakcja lutydynowa		
zasady nowy przepis		
zasady wysokowrzące	175,0%	360,0%
Ogółem:	120,0%	181,0%

Poważnie również są zaawansowane dotychczas prace nad rozdzielaniem izomerycznym metylopirydyn oraz nad otrzymywaniem z nich takich pochodnych jak kwas nikotynowy i izonikotynowy.

Prace nad wydzielaniem zasad chinolinowych znajdują się obecnie jeszcze w toku. Stwierdzono, że w oleju płuczkowym zawartość ich wynosi około 5 — 7%. W jednym z zakładów koksochemicznych podjęto ich próbną produkcję w skali technicznej. Niezależnie od tego z dotychczas osiągniętych danych doświadczalnych, uzyskanych w dużej skali technicznej wynika, że frakcja chinolinowa pokrywa się

z frakcją izomerycznych monometylonaftalenów, w której zawartość zasad waha się w granicach 15—22%. Nie wydaje się aby przy wydzielaniu tych zasad wyłoniły się specjalne trudności.

W dziedzinie związków azotu zasługuje na specjalne podkreślenie opracowana metoda rozdzielania karbazolu od antracenu i otrzymanie tych składników w stanie wysokiej czystości.

Nie wszystkie wyniki współpracy obydwóch placówek dadzą się ująć w formie bilansu materiałowego czy też opisu opracowanych wspólnie metod produkcji. Całą pracę starano się oprzeć na podstawach naukowych. Obydwie strony brały czynny udział w opracowywaniu i wygłaszaniu referatów dla zainteresowanego aktywu technicznego, związanych tematycznie z przerobem smoły węglowej i uwzględniających najnowsze zdobycze nauki w tej dziedzinie, w tym przede wszystkim przodującą nauki radzieckiej. Współpraca tak silnie i szybko się zacieśniła, że już w r. 1952 mogły powstawać wspólne brygady racjonalizatorskie złożone na wzór brygad Związku Radzieckiego z robotników, techników i naukowców. Sukces w dziale zasad pirydynowych osiągnięto w znacznej mierze dzięki zorganizowaniu tych brygad. Dzięki racjonalnej i pełnej świadomości poświęcenia się pracy brygad wartość dodatkowa wyprodukowanych zasad pirydynowych w stosunku rocznym wynosić będzie w r. 1953 ok. 400.000 zł dla jednego tylko z zakładów.

Oszczędności dla gospodarki narodowej dzięki możliwości wyeliminowania importu pirydyny oraz kwasów nikotynowych — surowców do syntezy cennych leków jak np. kardamid i rimifon — sięgają wielu milionów złotych.

Zgłoszono szereg wniosków racjonalizatorskich zbiorowych i indywidualnych, z których najciekawsze podajemy poniżej.

Wniosek o użyciu czynnika azeotropującego w destylacji ciągłej, który został zastosowany z powodzeniem w praktyce; wniosek o wspólnej przeróbce pewnych odpadkowych olejów i frakcji dający dużą oszczędność czasu i miejsca w aparaturze; wniosek o rozszerzeniu produkcji zasad pirydynowych na frakcje dotychczas pomijane, — wniosek znajduje się w toku prób ruchowych; wniosek dotyczący nowego sposobu oczyszczania antracenu, — pomysł ten został zatwierdzony jako wynalazek przez Urząd Patentowy; wreszcie wniosek o produkcji chemicznie czystego antracenu do celów laboratoryjnych itd.

Z prawdziwym uznaniem należy powitać pierwsze kroki współpracy pracowni prof. Kuczyńskiego z Wrocławia z przemysłem koksochemicznym. Nie ulega już teraz najmniejszej wątpliwości, że rośnie i rozszerza się kadra fachowców zainteresowanych przerobem smoły węglowej i to nie tylko wysokotemperaturowej i że nie będzie żadnej przeszkody w opracowywaniu korzystnych metod wydzielania poszczególnych składników ze smół węglowych. Każdy z tych składników to produkt, który może być wytwarzany masowo w tysiącach ton w stosunku rocznym. Są to miliony złotych zdobyte dla gospodarki narodowej, stąd konieczne jest i ze wszech miar pożądane, aby wzrosło również zainteresowanie badaniami nad pochodnymi tych składników i również nad ich zastosowaniem. Jest to dziedzina obszerna, dziedzina, która może i powinna pomóc nauce polskiej, dorzucić swoją cegiełkę do wspólnych zdobyczy nauki krajów demokracji ludowej osiągniętych pod przewodnictwem nauki radzieckiej.

Wyniki powyższych badań mają również podstawy ekonomiczno-polityczne; mogą nie tylko pozwolić zaoszczędzić dewizy, lecz również zdobywać je, a więc wzmocnić ekonomikę naszego kraju i przyczynić się do wzrostu w nim dobrobytu.

*) w I kwartale.

Oznaczanie kwasu chinolinowego w surowym kwasie chinolinowym

M. Siruszyński i Z. Bellen

547.831.8:545.1:546.562.26

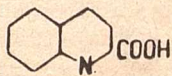
Instytut Chemii Ogólnej, Zakład Analityczny

Opracowano metodę oznaczania kwasu chinolinowego w surowym kwasie chinolinowym otrzymanym przez katalityczne utlenienie chinoliny. Metoda polega na wagowym oznaczeniu jako wewnątrzkompleksowego związku z miedzią.

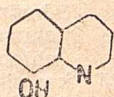
Разработан метод определения хинолиновой кислоты в сырой хинолиновой кислоте, полученной каталитическим окислением хинолина. Метод состоит в весовом определении хинолиновой кислоты в виде внутреннего комплексного соединения с медью.

A method of determining quinolinic acid in crude quinolinic acid obtained by catalytic oxidation of quinoline has been found. The method consists in gravimetric determination of this acid as internal complex compound with copper.

Opisane w literaturze metody oznaczania związków pirydynokarboksylowych polegają na oznaczeniu zawartych w nich grup karboksylowych (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) lub azotu znajdującego się w pierścieniu pirydynowym. Nie można było ich więc zastosować do oznaczania kwasu chinolinowego w surowym kwasie chinolinowym zawierającym zanieczyszczenia z tymi samymi grupami funkcyjnymi, mianowicie: kwas nikotynowy, hydroksychinoliny, chinolina, kwas szczawiowy i inne. Przez analogię do podobnych związków (11) np. kwas chinaldynowy (I) lub 8-hydroksychinoliny (II)

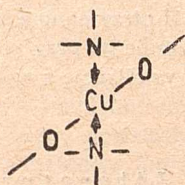


I



II

można było oczekiwać, że kwas chinolinowy powinien tworzyć związki kompleksowe typu



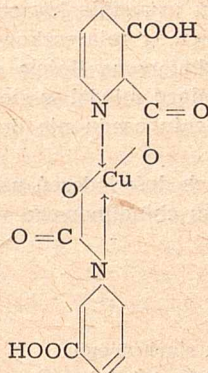
i tę drogę postanowiono wykorzystać do ewentualnego oznaczenia ilościowego.

Na wstępie wykonano szereg prób otrzymania związków kompleksowych ze srebrem, miedzią, kobaltem i żelazem.

Stwierdzono, że istotnie związki tego typu powstają, przy czym najlepsze rezultaty otrzymano z solami miedziowymi.

Osad związku z miedzią strącony w środowisku obojętnym jest krystaliczny, ma barwę jasnoniebieską i zawiera miedź w ilości jednego atomu na jedną cząsteczkę kwasu. Osad strącony w środowisku kwaśnym jest dobrze krystaliczny, ma barwę fioletowoszafirową, nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, eterze i innych rozpuszczalnikach organicznych, nie rozpuszcza się w kwasach nawet o dość dużych stężeniach (30%), rozpuszcza się natomiast w ługu i w roztworze wodorotlenku amonowego. Zawiera miedź w ilości jednego atomu na dwie cząsteczki kwasu.

Przypuszczalny wzór tego związku jest następujący:



Potwierdzenie uzyskano na drodze analizy elementarnej przeprowadzonej w skali pół-mikro.

	H	C	N
Teoretyczna zawartość procentowa	2,02	42,47	7,0
Znaleziona zawartość procentowa	2,2	42,41	6,7

Przeprowadzono następnie próby ilościowego strącania opisanego wyżej związku kompleksowego w roztworze kwasu octowego, azotowego i siarkowego. Najlepsze wyniki osiągnięto w środowisku kwasu siarkowego.

Opracowano ściśle warunki tego oznaczenia i zbadano wpływ zanieczyszczeń na jego wyniki.

Stwierdzono, że dodatek kwasu nikotynowego, 8-hydroksychinoliny i chinoliny na wyniki oznaczenia nie wpływa (tabela 2). Kwas szczawiowy natomiast wpływa na nie w znacznym stopniu (tabela 1).

Tabela 1

Nr próbki	Odważka kwasu chinolinowego w g	Odważka kwasu szczawiowego w g	Ilość osadu w g	% kwasu chinolinowego w przeliczeniu na jego odważkę
1	0,2953	∞ 0,1	0,4114	117,6
2	0,2934	∞ „	0,3918	112,7
3	0,2545	∞ 0,05	0,3020	100,1
4	0,2540	„	0,2987	99,2
5	0,2526	0,0795	0,2341	98,32
6	0,2545	0,0478	0,2975	98,72

W próbkach 5 i 6 kwas szczawiowy utleniono nadmanganianem potasowym.

Wypróbowano szereg sposobów usuwania wpływu kwasu szczawiowego. Najlepsze wyniki otrzymano utleniając go nadmanganianem w środowisku kwaśnym. W tym celu próbkę zawierającą kwas szczawiowy rozpuszczano w roztworze kwasu siarkowego, dodawano kilka kropli rozcieńczonego roztworu siarczanu manganowego i ogrzewano roztwór do temperatury 40°C w łaźni wodnej. Następnie dodawano kroplami ok. 0,1 n roztwór nadmanganianu potasowego do uzyskania trwałego zabarwienia roztworu. Po tym dodawano roztwór siarczanu miedziowego i postępowano dalej w sposób poprzednio ustalony.

Otrzymane w ten sposób wyniki podane są w tabelce 1. Stwierdzono, że pierwszy surowy produkt utlenienia chinoliny zawiera kwas szczawiowy w ilości ok. 0,5%.

Ponieważ taka jego ilość nie wpływa praktycznie na wyniki analizy (tabela 1) postanowiono do opracowanej metody nie wprowadzać sposobu usuwania kwasu szczawiowego.

Próba opracowania metody miareczkowej przez wytrącanie kompleksu ściśle odmierzoną ilością siarczanu miedziowego i oznaczanie nadmiaru miedzi w cieczy reakcyjnej lub w przesączu po oddzieleniu osadu nie dała zadowalających rezultatów.

Na podstawie opisanych doświadczeń ustalono następujący sposób oznaczania kwasu chinolinowego w surowym kwasie chinolinowym.

Odczynniki:

1. 15% roztwór kwasu siarkowego
2. 5% roztwór siarczanu miedziowego
3. alkohol rektyfikowany.

Sposób postępowania:

Do kolby stożkowej o pojemności 50 ml. odważa się ok. 0,25 g surowego kwasu chinolinowego, dodaje się 10 ml 15% roztworu kwasu siarkowego i ogrzewa do rozpuszczenia w temperaturze nie wyższej niż 70°C. Następnie dodaje się do roztworu 5 ml 5% roztworu siarczanu miedziowego i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C na łaźni wodnej, po czym odstawia się go na 12 godzin w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu odsącza się osad na szklanym sączku G4 i przemywa 3 razy kilkoma ml alkoholu.

Osad suszy się następnie w temperaturze 105 — 110°C w ciągu 2 godzin (do stałego ciężaru) i po ostudzeniu waży.

Zawartość kwasu chinolinowego x% w próbce badanej oblicza się według wzoru:

$$b \cdot 84,5$$

$$x = \frac{\quad}{a}$$

w którym: a = odważka surowego kwasu chinolinowego

b = ilość osadu w g

Skrócony przebieg postępowania:

Po ogrzaniu z roztworem siarczanu miedziowego studzi się roztwór w łaźni z zimną wodą, z ustawicznym mechanicznym mieszaniem, w ciągu 3 godz., po czym odsącza się osad i postępuje dalej jak wyżej:

Wyniki, jakie osiąga się przy pomocy opisanej metody ilustruje tabela 2.

Tabela 2

Nr próbki	Rodzaj kwasu chinolinowego	Odważka kwasu chinolinowego w g	Rodzaj zanieczyszczenia w g	Odważka zanieczyszczenia w g	Ilość osadu w g	% kwasu chinolinowego w przeliczeniu na odważkę kwasu chinolin.
1	I	0,2499			0,2946	99,52
2	„	0,2474			0,2933	100,00
3	„	0,2475			0,2926	99,80
4	II	0,2517			0,2947	98,70
5	„	0,2431			0,2844	98,76
6	„	0,2498			0,2914	98,47
7	I	0,2545	kw. szczaw.	∞0,05	0,3020	100,1
8	„	0,2540	„	∞0,05	0,2987	99,2
9	II	0,2700	kw. nikotyn.	0,0346	0,3156	98,71
10	„	0,2527	„	0,0186	0,2947	98,48
11	„	0,2561	„	0,2454	0,2997	98,86
12	„	0,2578	8-hydroksy-chinolina	0,2767	0,3016	98,70
13	„	0,2452	„	0,1201	0,2866	98,70
14	„	0,2521	„	0,1305	0,2944	98,61
15	„	0,2407	chinolina	0,20	0,2799	98,20
16	„	0,2208	„	0,20	0,2578	98,60
17	„	0,2266	„	0,10	0,2646	98,61
18	„	0,2520	„	0,10	0,2933	98,22
19	„	0,2716	kw. nikotyn. 8-hydroksy-chinolina	0,10	0,3168	98,50
20	„	0,2194	kw. nikotyn. 8-hydroksy-chinolina	0,03	0,2557	98,42
21	„	0,2525	kw. nikotyn. 8-hydroksy-chinolina	0,06 0,10	0,2942	98,39
			8-hydroksy-chinolina	0,52 0,10		

Kwas chinolinowy I otrzymano z surowego kwasu chinolinowego przez oczyszczenie go przy pomocy węgla aktywowanego i przekrystalizowanie go kilkakrotnie z wody.

Kwas chinolinowy II otrzymano z surowego kwasu chinolinowego przez oczyszczenie go przy pomocy węgla aktywowanego i jednokrotną krystalizację z wody.

Otrzymano 17. III. 53.

Literatura

1. K. H. Bauer, Die Organische Analyse Leipzig 1950.
2. H. Mayer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Wien 1938.
3. Uschakow, Z. anal. Chemie **75**, 231 (1928).
4. Melnikow, Z. anal. Chemie **99**, 183 (1934).
5. Goldschmiedt, Heminelmeyer, Mh. Chemie. **14**, 210 (1893)
6. Me Jlhiney, Amer. chem. J. **16**, 408 (1894).
7. Fuchs, Mh. Chemie. **19**, 751 (1898).
8. Baumann K., Z. anal. Chemie **32**, 129 (1893)
9. Gröger, Z. angew. Chemie **3**, 353 (1890).
10. J. V. Dubsky and A. Okac, Coll. Czech. chem. Comm. **3**, 465, 79 (1931).
11. J. Frank, Welcher Ph., Organic Analytical Reagents. London 1947.

*Prasa techniczna walczy o postęp i pokojowe budownictwo
socjalistyczne w Polsce Ludowej*

Badania nad czasem trwania reakcji powstawania supertomasyny

661.632.722

J. Bereski, E. Gryglik, F. Kammer, St. Mrowec, Z. Pleś i T. Westfalewicz

Przeprowadzono badanie w skali laboratoryjnej i półtechnicznej nad czasem trwania reakcji tworzenia się supertomasyny przy obecnie stosowanej metodzie fabrycznej. Wykonane doświadczenia pozwalają przypuszczać że przez ustalenie pewnego minimum czasu reakcji będzie można podnieść wydajność pieców obrotowych, a tym samym zwiększyć produkcję tego nawozu.

Исследовано в лабораторном и политехническом масштабе время реакции образования „супертотомасина” по ныне применяемому фабричному методу. На основании произведенных опытов можно предположить, что установление определенного минимума времени реакции даст возможность увеличить производительность вращательных печей и этим же самым продукцию этого удобрительного средства.

The time of the reaction of calcinated phosphate preparation presently applied in industry has been investigated on laboratory and pilot plant scale. The experiments permit to suppose that the output of rotary kilns and the production of the fertilizer can be increased by establishing a certain minimum time of reaction.

Charakterystyka ogólna

Supertomasyna, wysokoprocentowy nawóz fosforowy, jest produkowany u nas od kilku lat. Stale zwiększające się w naszym kraju zapotrzebowanie na nawozy sztuczne stawia przed nami zadanie podnoszenia także produkcji supertomasyny.

Głównymi agregatami przy produkcji tego nawozu są piece obrotowe długości około 50 mb, o 1,4 obr./min. Czas przejścia materiału przez piec fabryczny wynosi około 60 minut.

Jak wiadomo jednym z podstawowych parametrów procesów chemicznych jest czas trwania reakcji. Przy otrzymywaniu supertomasyny nie zbadano dotychczas dokładnie tego ważnego parametru. Na podstawie warunków technicznych (stałych obrotów pieca) nie można było wywnioskować czy czas trwania reakcji jest za długi, można było tylko stwierdzić na podstawie jakości produktu, że czas przejścia materiału przez piec (60 minut) jest wystarczający do zajścia reakcji i otrzymania dobrego produktu o wymaganej zawartości procentowej P_2O_5 .

Cel pracy

Celem naszej pracy było ustalenie minimalnego czasu niezbędnego do zajścia reakcji powstawania supertomasyny przy obecnie stosowanej metodzie fabrycznej.

W literaturze naukowej brak jest prac, które zajmowałyby się bliżej tą sprawą.

Część doświadczalna

Próby w skali laboratoryjnej

Doświadczenia w skali laboratoryjnej przeprowadzono w piecu mufowym, silitowym. Mieszanki o składzie normalnego wsadu przemysłowego po dokładnym wymieszaniu umieszczano w tyglach szamotowych i następnie wkładano do pieca mufowego ogrzewanego do temperatury optymalnej 1250°C. Czas przebywania mieszanki w piecu wynosił od 15–30 minut. Średnie wyniki z prób wynosiły do 26,15–28,67% P_2O_5 rozpuszczalnego, przy wydajnościach do 85–95%. Wyraźnych różnic w jakości produktu w tych granicach czasu nie zauważono.

Próby w skali półtechnicznej

Orientacyjne wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej zachęciły do prób półtechnicznych. Doświadczenia przeprowa-

dzono na piecu obrotowym półtechnicznym o długości 12 m, ϕ wewn. 0,56 m, o pochyleniu takim samym jak piece duże, opalanym gazem ziemnym. W pracy starano się jak najbardziej zbliżyć do warunków pracy pieca technicznego (fabrycznego) zachowując prawie wszystkie takie same parametry jak przy produkcji supertomasyny na skalę techniczną, a więc temperaturę, skład mieszanki, to samo medium ogrzewające, zmieniano tylko jeden parametr tj. czas reakcji. Piec obrotowy posiadał chyżozmian pozwalający na zmianę obrotów pieca.

Pierwszym etapem było wycechowanie chyżozmianu od najniższych do najwyższych obrotów pieca próbnego (patrz tabela 1).

Tabela 1

Nr przekł.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Czas trwania 1 obrotu w sek.	34	36,6	38,5	41	45,1	50,0	56,0	62,3	71,0
Ilość obrotów na minutę	1,76	1,69	1,56	1,46	1,34	1,20	1,07	0,97	0

Następnie przystąpiono do właściwych doświadczeń na piecu półtechnicznym nad czasem reakcji tworzenia się supertomasyny z normalną mieszanką fabryczną. Zastosowano różne obroty pieca od najwolniejszych do najszybszych. Przy poszczególnych obrotach mierzono czas przejścia mieszanki przez piec badając równocześnie produkt pod względem jakości. Cykl tych prób ujęto w tabeli 2, którą poniżej zamieszczamy:

Tabela 2

Nr próby	Ilość obrotów pieca na min.	Śred. czas przejścia mieszanki przez piec w minutach	Materiał	P_2O_5 rozp. w % (śred. z każdej próby)	Uwagi
1	0,84	65	(norm. mieszanka fabryczna)	26,8	obr. najwoln.
2	1,07	54	„	26,3	
3	1,34	48	„	27,1	obr. średnie
4	1,46	40	„	26,6	
5	1,76	30	„	27,2	obr. najszybsze

Krótką analizę wyników z powyższej tabeli wykazuje, że produkt jest tej samej jakości przy przejściu mieszanki przez piec zarówno w ciągu 65 minut jak i 30 minut. Średnie wyniki P_2O_5 rozpuszczalnego są we wszystkich 5-cię przeprowadzonych próbach zbliżone do siebie. Otrzymany produkt utrzymuje się pod względem jakości w granicach norm fabrycznych.

Pierwsza seria prób na piecu półtechnicznym pozwoliła stwierdzić, że 30 minut jest wystarczającym czasem do zajścia reakcji tworzenia się supertomasyny.

Dla przekonania się, czy czas reakcji będzie można jeszcze bardziej skrócić (ustalenie pewnego minimum) postanowiono przebudować chyżozmian w celu uzyskania jeszcze wyższych obrotów, a tym samym skrócenia jeszcze bardziej czasu przejścia materiału przez piec.

Drugą serię prób rozpoczęto znów od wycechowania chyżozmianu po jego przebudowie od najniższych do najwyższych obrotów pieca próbnego (patrz tabela 3)

Tabela 3

Nr przekładni	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Czas trwania 1 obrotu w sek.	24	26	29	33	38	45	54	64	73
Ilość obrotów na minutę	2,5	2,3	2,1	1,8	1,6	1,33	1,1	0,9	0,82

Ponieważ w poprzednich doświadczeniach najszybsze obroty w prowadzonych próbach wynosiły 1,76, po przebudowie chyżozmianu próby przeprowadzano już tylko przy większych obrotach.

Doświadczenia wykonano przy zachowaniu tych samych parametrów co poprzednio, zwiększając tylko obroty (2,0; 2,3 i 2,5 obr./min.), przy równoczesnym pomiarze czasu przejścia materiału przez piec przy tych obrotach.

Próby te obrazuje nam tabela 4.

Druga seria prób na piecu półtechnicznym pozwoliła stwierdzić, że 20 minut jest wystarczającym czasem do zajścia reakcji tworzenia się supertomasyny.

Tabela 4

Nr próby	Ilość obrotów	Śred. czas przejścia miesz. przez piec	Materiał	P_2O_5 rozp. w % (śred. z każdej próby)	Uwagi
1	2,0 obr/min	23 min.	norm. miesz. fabr.	26,9	
2	2,3	20,5	„	27,1	
3	2,5	19	„	27,4	obr. najszybsze

Dla upewnienia się, czy czas powyższy jest rzeczywiście wystarczający, wykonano kilka dalszych prób przy najszybszych obrotach, które potwierdziły wyniki drugiej serii doświadczeń.

Podczas jednej z tych prób kontrolnych pobrano próbki z różnych długości pieca (w odległości 8, 6, 5, 4, 3, 2 i 0 m. od palnika — wylotu mieszanki z pieca). Zamieszczona niżej tabela podaje nam wynik tej próby potwierdzając również, że czas około 20 minut jest wystarczający do otrzymania dobrego produktu.

Tabela 5

Odległość od końca pieca w metrach	8	6	5	4	3	2	0
% P_2O_5 ogólnie	30,5	30,5	30,5	30,5	30,5	30,5	30,5
% P_2O_5 rozpuszczalnego	14,9	19,7	20,17	20,64	22,85	26,75	26,80
% przemiany	49	64	66	68	75	87	88

Wnioski

Uzyskane wyniki doświadczeń upoważniają do przeprowadzenia prób na piecu przemysłowym.

Otrzymano 25. V. 53.

Literatura

1. Błasiak, Przegl. Chem. **5**, 98 (1947)
2. Whitney i Hollingsworth Ind. Eng. Chem. **41**, 1325 (1949)
3. Brödig, Journal phys. Chem. **46**, 747 (1942)
4. Winnacker i Weingaertner Chem. Technol. t. II. 1950:

Dnia 20.VI. 53 w Centralnej Radzie Związków odbyła się narada w związku z zakończeniem Konkursu na osiągnięcie najlepszych wyników szkolenia metodą inż. Kowalowa.

Po referacie zasadniczym i wręczeniu nagród zwycięzcom w Konkursie, odbyły się narady w Sekcjach branżowych poprzedzone referatami branżowymi.

W dyskusji w sekcji branżowej chemicznej zabierało głos 6 dyskutantów reprezentując takie zakłady, jak Stomil, Tarnów, Laboratorium Fabryki Wodomierzy z Wrocławia i inne.

Uchwalono następujące wnioski:

1. Na podstawie dyskusji dzisiejszej konferencji Stowarzyszenia Naukowo-Techniczne przy współudziale Związków Zawodowych, Resortu i Instytutu Ekonomiki i Organizacji Pracy opracują kompleksowy plan wdrożenia nowych metod pracy do odpowiednich gałęzi przemysłu chemicznego, papierniczego i rolno-spożywczego i będą je systematycznie analizowały i kontrolowały.
2. Celem wymiany doświadczeń winny być wprowadzone kwartalne narady aktywistów met. inż. Kowalowa.
3. Większe zakłady pracy, w których metoda Kowalowa została ugruntowana winny objąć patronat nad komisjami metodycznymi sąsiednich słabszych zakładów.
4. Pogłębiać i silniej spopularyzować met. inż. Kowalowa w szkolnictwie technicznym na różnych poziomach.
5. Umąsowić stosowanie met. inż. Kowalowa w przemyśle chemicznym, papierniczym i rolno-spożywczym, specjalnie w pracach ręcznych, aparaturowo-ręcznych, aparaturowych i w laboratoriach.
6. Przekształcić szkolenie przywarsztatowe w myśl nowych zasad, opartych o naukowe metody pracy.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM.

Izomeryczne monometylnaftaleny

IV AZETROPOWA METODA OZNACZANIA ZAWARTOŚCI NAFTALENU W SMOLE WĘGLOWEJ

Oddzielenie naftalenu od frakcji 2-metylnaftalenowej za pomocą odpowiedniej frakcji nafty jako czynnika azeotropującego.

R. Szczepanik

I. Ch. O.

668.736.3:541.123.017.3

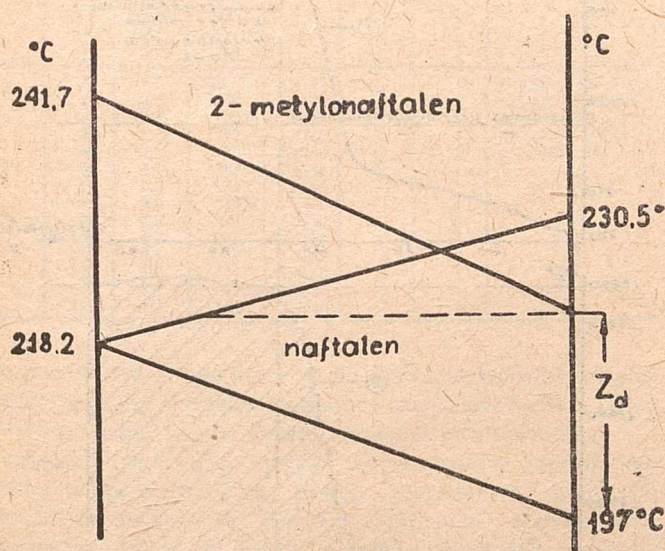
Podano przebieg wydzielania oraz oddzielania naftalenu od frakcji izomerycznych monometylnaftalenów w olejach otrzymywanych ze smoły węglowej, stosując odpowiednią frakcję nafty, jako czynnik azeotropujący dla naftalenu. Przedyskutowano możliwość zastosowania tej metody w technice w celu otrzymania frakcji izomerycznych monometylnaftalenów, nie zawierającej naftalenu, jak również, jako metody oznaczania zawartości naftalenu i frakcji izomerycznych monometylnaftalenów w smole węglowej oraz w olejach z niej otrzymanych.

Описан процесс выделения нафталина и отделение его от фракции изомерных монометилнафталинов в маслах, полученных из угольной смолы. Применена при этом соответствующая фракция нефти в качестве азеотропирующего агента для удаления нафталина. Обсуждена возможность технического применения этого метода для получения фракции изомерных монометилнафталинов не содержащих нафталина и как метода определения содержания нафталина и фракции изомерных монометилнафталинов в угольной смоле и в маслах полученных из этой смолы.

The process of removing and separating naphthalene from the fraction of isomeric monomethylnaphthalenes of coal tar oil using a suitable petrol fraction as an azeotropic agent has been described. The technical application of the method for obtaining the fraction of isomeric monomethylnaphthalenes free from naphthalene and for determining the content of naphthalene and of the fraction of monomethylnaphthalenes in coal tar has been discussed.

Podstawy wyboru odpowiedniej frakcji nafty, jako czynnika azeotropującego dla usuwania naftalenu z olejów pochodnych smoły węglowej

W wynikach doświadczeń opisanych w ogłoszonych dotychczas publikacjach¹⁾ oznaczono przybliżoną dolną i górną granicę zasięgu azeotropowego naftalenu oraz przybliżoną dolną granicę zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu wobec węglowodorów nafty. Na rys. 1 podano schematycznie interpretację graficzną oznaczonych zasięgów naftalenu i 2-metylnaftalenu.



Rys. 1.

Z wykresu widać wyraźnie, że cały górny zasięg naftalenu leży w granicach dolnego zasięgu 2-metylnaftalenu, co wyklucza zupełnie możliwość użycia frakcji nafty wrzącej po-

wyżej 218°C jako czynnika azeotropującego dla oddzielenia naftalenu od 2-metylnaftalenu.

Pozostaje zatem jedynie frakcja nafty wrząca poniżej 218°C, a więc ta, która mieści się w granicach dolnego zasięgu azeotropowego naftalenu.

Ponieważ podczas destylacji wystąpić mogą na aparaturze destylacyjnej zaburzenia spowodowane różnymi przyczynami oraz ponieważ zdolność rozdzielcza używanych kolumn laboratoryjnych w temperaturach wyższych niż 200°C znacznie maleje, postanowiono użyć frakcję nafty wrząca poniżej 214°C. W ten sposób sprowadzała się do minimum możliwość destylacji zeotropowej frakcji 2-metylnaftalenowej razem z naftalenem i wyżej wrzącymi frakcjami czynnika azeotropującego. Należy przy tym zaznaczyć, że przy obniżeniu górnej granicy wrzenia frakcji nafty, jako czynnika azeotropującego powstawały mniej korzystne warunki azeotropowego wydzielania naftalenu niż przy użyciu wyżej wrzących frakcji. Otrzymywano bowiem w ten sposób destylat uboższy w naftalen aniżeli przy użyciu wyżej wrzących frakcji nafty.

Przygotowanie czynnika azeotropującego

Z dyskusji przeprowadzonej wyżej wynika, że najodpowiedniejszą frakcją nafty do azeotropowego oddzielania naftalenu jest frakcja wrząca w granicach 197—214°C.

Do oznaczeń ilości naftalenu w olejach używano wymiennej frakcji nasyconej naftalenem w temp. 0°C. W ten sposób uproszczono znacznie oznaczenia zawartości naftalenu usuniętego z oleju przez czynnik azeotropujący. Analiza sprowadzała się wówczas do wymrożenia roztworu naftalenu w nafcie w temp. 0°C i zbadania temperatury zaniku kryształów odsączonego naftalenu.

W tym celu wydestylowano na kolumnie laboratoryjnej frakcję nafty wrząca w granicach 197—214°C, rozpuszczono

w niej około 12% wagowych naftalenu, następnie wymrożono w temperaturze 0°C i oddzielono na lejku Büchnera kryształy naftalenu.

Czynność tę powtarzano kilkakrotnie aż do uzyskania w roztworze temperatury zaniku kryształów leżącej w granicach — 0,2 do + 0,2°C, co odpowiada zawartości około 7% naftalenu w roztworze. Tak przygotowanym czynnikiem azeotropującym zadawano badane oleje.

Wydzielanie i oznaczanie naftalenu oraz frakcji 2-metylonaftalenowej w kilku typowych olejach pochodnych smoły węglowej

A. Ogólna charakterystyka badań

W okresie wykonywania niniejszych badań nie były znane w literaturze metody dokładnego oznaczania zawartości naftalenu w olejach otrzymywanych ze smoły węglowej, jeśli zawierały mniej niż 50% naftalenu.²⁾ O metodach oznaczania zawartości frakcji 2- i 1-metylonaftalenowej w olejach nie znaleziono w literaturze wzmianek. Podawane były jedynie przybliżone liczby orientacyjne odnośnie zawartości każdego z tych składników. Metody oznaczania naftalenu w smole oraz w olejach otrzymywanych ze smoły węglowej stosowane nie tylko w polskim, ale w ogóle w przemyśle koksochemicznym okazały się zupełnie niedokładne. Wyniki uzyskiwane na skutek stosowania tych metod były często nie tylko błędne, ale okazały się wręcz mylne. Nie wykrywano zupełnie naftalenu tam, gdzie zawartość jego przekraczała 10 i więcej procent.²⁾

W tym stanie rzeczy nie można było posługiwać się żadnymi nawet orientacyjnymi wskazówkami odnośnie zawartości naftalenu i frakcji izomerycznych monometylonaftalenów. Stąd wynikły dwa zagadnienia, które należało rozwiązać, a mianowicie:

1. zbadanie możliwości całkowitego oddzielenia naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów,
2. oznaczenie zawartości przede wszystkim naftalenu w tej frakcji.

Oznaczenie zawartości naftalenu w różnych olejach było konieczne, ponieważ chodziło o oddzielanie naftalenu od frakcji wyżej wrzących w dużej skali fabrycznej. Nie znając zawartości naftalenu brak byłoby podstaw do obliczenia chociażby w przybliżeniu niezbędnej ilości czynnika azeotropującego, którego należało użyć w celu usunięcia tego składnika.

B. Metodyka badań

Oleje otrzymane z Zakładów Koksochemicznych zawierały od kilku do dwudziestu kilku procent substancji kwaśnych, na które składał się fenol, krezole i ksylenole, zwane ogólnie „fenolami”. W dalszych badaniach wykazano, że tworzą one podobnie jak naftalen, mieszaniny azeotropowe z węglowodorami odpowiednich frakcji nafty. Aby uniknąć w tych badaniach komplikacji przy oznaczaniu naftalenu spowodowanych obecnością fenoli używano do badań olejów odkwaszonych. Z tych samych względów usuwano również składniki zasadowe (aminy).

Odważoną ilość oleju płukano kilkakrotnie 15% roztworem wodnym wodorotlenku sodu aż do uzyskania bezbarwnego roztworu NaOH, a następnie jeszcze 2—3 razy wodą. W ten sposób otrzymywano odkwaszony („odfenolowany”) olej, z którego wypłukiwano następnie składniki zasadowe 15% roztworem wodnym kwasu siarkowego i wodą. W rezultacie otrzymywano olej obojętny.

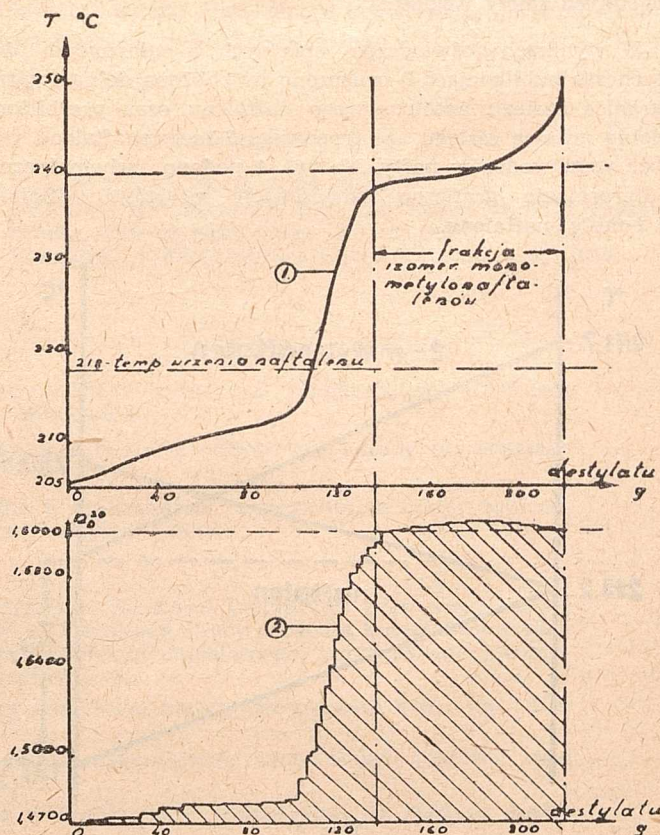
W obliczeniach zawartości naftalenu oraz frakcji 2-metylonaftalenowej w olejach przyjmowano za 100% całkowitą ilość wagową oleju przed wypłukiwaniem substancji kwaśnych i zasadowych.

Odkwaszony i odaminowany olej zlewano do kolby destylacyjnej, odpędzano z niego resztki wody przez destylację azeotropową z benzenem, po czym dawkowano go odważoną ilością czynnika azeotropującego i całość poddawano destylacji. W czasie 8—10 minut zbierano około 8 g destylatu utrzymując odciek 10:1. Mierzono temperaturę kondensacji na początku i pod koniec odbieranego destylatu, jego ilość, współczynnik refrakcji, albo temperaturę zaniku kryształów.

Przykładowo przytacza się w tablicy 1 wyniki destylacji, w której usuwano azeotropowo naftalen z odfenolowanego oleju odciekowego dawkowego czynnikiem azeotropującym. Destylacje innych olejów przebiegały analogicznie.

Po zadaniu oleju czynnikiem azeotropującym zbierano destylat tylko do osiągnięcia temperatury 214°C, po czym destylację przerywano i dawkowano olej nową porcją czynnika azeotropującego, następnie prowadzono destylację do temperatury 214°C, przerywano ją, dawkowano ponownie czynnikiem azeotropującym itd.

Czynność tę powtarzano tak długo aż krystalizował naftalen z destylatu zbieranego do temp. 214,5—215°C wymrażanego w temperaturze 0°C i zaszczepionego kryształkami naftalenu. Jeśli wymrażanie nie dawało żadnego rezultatu, dawkowanie przerywano i prowadzono destylację dalej zbierając destylat powyżej temperatury 214°C. Następował zwykle gwałtowny wzrost temperatury kondensacji oraz współczynników refrakcji odbieranego destylatu. Destylowała tzw. frakcja pośrednia (zwana niekiedy również „miedzyfrakcją”).



Rys. 2.1 — Krzywa destylacji 2 — Krzywa współczynników refrakcji.

W temperaturze kondensacji około 239°C współczynnik refrakcji destylatu osiągał wartość zbliżoną do współczynnika refrakcji 2-metylonaftalenu, następnie wzrastał bar-

T a b l i c a 1

Przebieg destylacji prowadzącej do zupełnego oddzielenia naftalenu naftą, jako czynnikiem azeotropującym z odfenolowanego i odaminowanego oleju odciekowego. Do destylacji wzięto 760 g oleju odciekowego. Jako czynnik azeotropujący użyto nasyczonego w temp. 0°C roztworu naftalenu we frakcji nafty wrzącej w granicach 197–214°C. Ilości podane są w uwagach (rubryka 8).

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr frakcji	L. p.	Ilość g	Temperatura kondensacji w °C	n _D ²⁰	Otrzymano g		U w a g i
					naftalenu surowego	czynnika azeotropującego	
I	1	6,1	197–198	1,4470			Dodano 70 g czynnika azeotropującego. Destylat w całości odfenolowywano
	2	8,1	198,5	1,4500			
	3	8,1	200	1,4690			
	4	8,1	202	1,4770			
	5	8,1	204,5	1,4900			
	6	8,1	206	1,4980	40,1	63,2	
	7	8,2	207	kryst.			
	8	8,1	208	"			
	9	8,0	209	"			
	10	8,1	210	"			
	11	8,1	212	"			
	12	8,1	213	"			
	13	8,1	214	"			
II-A	1	6,3	197–198	1,4470			Dodano 200 g czynnika azeotropującego
	2	7,1	198,5	1,4560			
	3	7,1	200	1,4690			
	4	6,8	201	1,4770			
	5	6,9	202	1,4722	5,2	55,2	
	6	6,4	203	1,4760			
	7	6,5	204	1,4790			
	8	6,6	204,5	1,4920			
	9	6,8	205	1,5042			
	10	10,2	206	kryst.			
II-B	11	12,4	206,5	"			100,0 180,2
	12	13,1	207	"			
	13	13,0	207	"			
	14	12,8	207,5	"			
	15	14,5	208	"			
	16	18,2	208,5	"			
	17	14,7	209	"	94,8	125	
	18	13,4	209,5	"			
	19	14,5	210	"			
	20	13,6	210,5	"			
III	21	15,4	211	"			Dodano 125 g czynnika azeotropującego z frakcji II-B
	22	17,8	211,5	"			
	23	14,9	212	"			
	24	10,3	213	"			
	25	10,9	214	"			
	1	10,5	205,5–206	1,4750			
	2	11,6	206,5	1,4810			
	3	11,4	207	kryst.			
	4	11,2	208	"			
	5	10,8	210	"			
IV	6	10,7	210	"	45,6	115,2	Dodano 115,2 g czynnika azeotropującego z frakcji III
	7	11,3	211	"			
	8	12,1	211,5	"			
	9	12,2	212	"			
	10	12,9	212,5	"			
	11	11,8	213	"			
	12	12,0	213	"			
	13	12,7	213,5	"			
	14	9,6	214	"			
	1	7,5	205,5–206	1,4723			
	2	8,2	206	1,4738			7,0 110,1
	3	8,3	206,5	1,4742			
	4	8,2	207	1,4760			
	5	8,4	208	1,4770			
	6	8,1	209	1,4790			
	7	8,5	210	1,4838			
	8	9,4	210,5	1,4850			
	9	9,8	211	1,4910			
	10	9,3	211,5	1,4930			
	11	8,6	212	1,4962			
	12	8,0	213	1,5010			
	13	8,7	213,5	1,5020			
	14	7,1	214	1,5045			

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr frakcji	L. p.	Ilość g	Temperatura kondensacji w °C	n _D ²⁰	Otrzymano g		U w a g i
					naftalenu surowego	czynnika azeotropującego	
V	1	7,9	205, 206	1,4715			Dodano 110,9 g czynnika azeotropującego z frakcji IV
	2	8,1	206,5	1,4720			
	3	8,3	207,5	1,4730			
	4	8,4	208	1,4750			
	5	8,3	209	1,4790			
	6	8,7	210	1,4838			
	7	8,5	210,5	1,4850	3,1	106,7	
	8	9,0	211	1,4851			
	9	8,6	211,5	1,4852			
	10	8,6	212	1,4859			
	11	9,1	212,5	1,4872			
	12	8,8	213	1,4881			
	13	7,4	214	1,4940			
VI-A	1	7,6	206–206,5	1,4705			Dodano 106,7 g czynnika azeotropującego z frakcji V,
	2	8,6	207	1,4720			
	3	8,2	207,5	1,4725			
	4	8,1	208,5	1,4735			
	5	8,3	209	1,4752	0,0	101,3	
	6	8,6	210	1,4779			
	7	8,1	210,5	1,4780			
	8	9,8	211	1,4785			
	9	9,6	211,5	1,4800			
	10	8,9	212	1,4810			
	11	8,9	213	1,4820			
	12	6,8	214	1,4830			
VI-B	13	4,2	216	1,4905			frakcja pośrednia
	14	1,8	218	1,5600			
	15	1,9	220	1,5020			
	16	1,7	222	1,5145			
	17	1,8	224	1,5230			
	18	1,8	226	1,5310			
	19	1,9	228	1,5410			
	20	2,5	230	1,5530			
	21	2,4	232	1,5630			
	22	3,3	234	1,5755			
VI-C	23	3,1	236	1,5822			80,6 (10,6%)
	24	2,5	237	1,5850			
	25	2,5	237,5	1,5900			
	26	2,4	238,5	1,5930			
	27	2,4	238,5	1,5950			
	28	4,1	239	1,5995			
	29	8,2	239	1,6001			
	30	8,1	239,5	1,6022			
	31	8,1	239,5	1,6034			
	32	8,1	240	1,6040			
	33	8,1	240,5	1,6045			Frakcja 2-metylnaftalenowa średnia temperatura zaniku kryształów równa – 1°C.
	34	8,0	241,5	1,6042			
	35	8,1	242,5	1,6035			
	36	8,1	244	1,6022			
	37	8,0	246	1,6012			
	38	2,1	247	1,5998			
	39	1,6	249	1,5995			
	40	1,4	251	1,5983			

Frakcja ta nazywana jest w niniejszej pracy surową frakcją 2-metylnaftalenową albo surową frakcją izomerycznych monometylnaftalenów.

W celu lepszego uwypuklenia przejścia podczas destylacji od frakcji naftalenu do frakcji 2-metylnaftalenu przy użyciu nafty jako czynnika azeotropującego, przedstawiono na rys. 2 najbardziej charakterystyczne części destylacji: krzywą destylacji (krzywa I) oraz krzywą współczynników załamania światła frakcji oznaczonych w tablicy 1 numerami VI-A, VI-B, i VI-C.

Na sporządzonym wykresie widać wyraźnie na obydwóch krzywych gwałtowne przejście od frakcji naftalenu (granica temp. od 206–214°C, w których destylowała mieszanina azeotropowa naftalenu i nafty) do 2-metylnaftalenu. Przejście to nie występuje zupełnie przy destylacji oleju odciekowego odfenolowanego i odaminowanego na tej samej kolumnie bez użycia czynnika azeotropującego, jak to będzie bliżej omówione w następnych publikacjach.

dzo powoli. Od temperatury około 239°C następował również bardzo powolny wzrost temperatury kondensacji aż do około 249°C, po czym wzrost stawał się znów gwałtowniejszy.

Kryształy wydzielone przez wymrożenie w odpowiednio niskiej temperaturze³⁾ z frakcji zebranej w granicach 239–249°C okazały się 2-metylnaftalenem. Naftalen nie występował już w tej frakcji zupełnie albo w tak minimalnych ilościach, że nie był składnikiem głównym. W dalszych badaniach wykazano, że około 90% składu tej frakcji stanowiły obydwa izomery (1- i 2-metylnaftalen) oraz około 10% obcych substancji traktowanych jako zanieczyszczenia.

C. Regeneracja czynnika azeotropującego

Ponieważ w destylacie zbierały się resztki nie wypłukanych z oleju składników kwaśnych, destylat zbierano do temperatury 214°C, przemywano go po pierwszym dawkowaniu oleju czynnikiem azeotropującym 2—3 razy 15% roztworem wodnym wodorotlenku sodu w ilości około jednej trzeciej części wagowych destylatu. Następnie destylat przemywano 2—3 razy wodą, po czym wymrażano go w temperaturze 1 do 0°C (temperaturę mierzono w roztworze a nie na zewnątrz naczynia). Wydzielony naftalen odsączano na lejkę Büchnera. Przesącz wymrażano ponownie aż do uzyskania w nim temperatury zaniku kryształów w granicach — 0,2 do + 0,2°C, odwodniono go i dopiero odwodniony używano do dawkowania jako czynnik azeotropujący.

Destylat uzyskiwany w wyniku destylacji po dalszych dawkowaniach oleju czynnikiem azeotropującym był wymrażany podobnie jak pierwszy i od razu zawracany do destylacji. Podczas destylacji dzielono zwykle już drugi destylat (tabl. 1, frakcja II) na dwie części: pierwszą uboższą w naftalen zbieraną do temperatury 206°C oraz drugą, zawierającą więcej naftalenu, zbieraną w granicach temp. 206—214°C.

Każdą część wymrażano oddzielnie, po czym najczęściej odrzucano część pierwszą, niżej wrzącą, a do następnego dawkowania tego samego oleju zawracano tylko część drugą, aby skrócić w ten sposób czas przeprowadzania badań.

Destylat zebrany do temperatury 214°C, w którym nie występował już naftalen z oleju (tabl. 1 frakcja Nr VI-A) odrzucono zupełnie i nie używano do następnych oznaczeń, ponieważ w tej frakcji nagromadzał się szereg substancji obcych, bliżej nie identyfikowanych.

D. Znaczenie zawartości naftalenu

Kryształy naftalenu wydzielone z destylatów zbieranych do temperatury 214°C składały się z naftalenu i nafty, ponieważ krystalizacja przebiegała w roztworze naftalenu w nafcie.

Naftalen, który zawierały wydzielone kryształy, pochodził z dwóch różnych źródeł, a mianowicie: 1. z badanego oleju i 2. z czynnika azeotropującego, którym był roztwór odpowiedniej frakcji nafty nasyconej naftalenem w 0°C. W celu określenia ile naftalenu pochodziło z oleju, a ile z czynnika azeotropującego (naftalenu „rodzimego“ występującego w nafcie nie uwzględniano w obliczeniach, traktowano go, jako składnik nafty)¹⁾ należało znać procentową zawartość czystego naftalenu i czystej nafty w wydzielonych kryształach i na tej podstawie obliczyć ile czynnika azeotropującego (nafty nasyconej naftalenem w temp. 0°C), a ile naftalenu z oleju zawierały wydzielone kryształy.

W tym celu oznaczono temperatury zaniku kryształów dla naftalenu wydzielonego z poszczególnych frakcji destylatu, a następnie z krzywej rozpuszczalności naftalenu w nafcie odczytywano skład procentowy kryształów. Dalej obliczano skład wagowy (zawartości czystego naftalenu i czystej nafty). Nafta zawarta w kryształach stanowiła 93% składu czynnika azeotropującego, który złożony był z nafty nasyconej naftalenem w temp. 0°C. Stąd obliczono zawartość w g czynnika azeotropującego w kryształach. Z różnicy pomiędzy masą kryształów wydzielonych z destylatu i masą czynnika azeotropującego określono masę naftalenu pochodzącego z oleju.

E. Analiza kilku typowych olejów na zawartość naftalenu, frakcji 2-metylonaftalenowej i 2-metylonaftalenu

Stosując wyżej opisaną metodę przeprowadzono analizę pięciu typowych olejów otrzymywanych ze smoły węglowej. W większości pochodziły one wprost z Zakładów Koksochemicznych „Hajduki“, a jeden z olejów otrzymano z Centralnego Zarządu Przemysłu Farmaceutycznego.*) Ten ostatni miał stanowić frakcję wzbogaconą w 2-metylonaftalen przygotowaną specjalnie do produkcji 2-metylonaftalenu.

Zawartość naftalenu obliczono w sposób opisany w p.D; zawartość frakcji 2-metylonaftalenowej (izomerów 1- i 2-metylonaftalenu) obliczono biorąc za podstawę frakcję wrzącą w granicach 239—249°C (patrz wyżej p.B.). Wreszcie zawartość 2-metylonaftalenu obliczono wg własnej przybliżonej metody (metoda ta opisana będzie w następnych publikacjach⁴⁾, biorąc za podstawę temperaturę zaniku kryształów frakcji 2-metylonaftalenowej. Wyniki obliczeń podano w procentach w tablicy 2.

Tablica 2

Nazwa oleju	% zawartości			Uwagi:
	izomer. 1 i 2	izomer. 2	naftalenu	
1. Olej odciekowy otrzym. z panwi naftalenowych (po wykryst. naftalenu)	10,6	ca 6	22,5	
2. Odciek naftalenowy z prasy	5	ca 3	35	
3. Pozostałość oleju naftalenowego (po oddest. naftalenu)	4	ca 2,5	54	
4. Olej antracenowy	6	ca 45,2	11	
5. Olej płuczkowy R-I	9	ca 5	8	
6. Olej przesłany z przemysłu farmaceutycznego	14,8	ca 12,00	21,2	Otrzymany w lab. wytwórni Nr

Różnicę pomiędzy procentową zawartością frakcji 2-metylonaftalenowej i 2-metylonaftalenu przyjęto tu jako procentową zawartość 1-metylonaftalenu (zaniedbano występowanie zanieczyszczeń).

Otrzymane wyniki analiz rzuciły nowe światło na zawartość naftalenu przede wszystkim w różnych olejach. Okazało się bowiem że w oleju odciekowym z panwi naftalenowych, odcieku naftalenowym z prasy oraz w tzw. pozostałości oleju naftalenowego (po oddestylowaniu naftalenu) występuje 4 i więcej razy naftalenu niż obliczono to wg dotychczas stosowanych metod; w olejach: płuczkowym i antracenowym, w których nie stwierdzono dotychczas obecności naftalenu albo tylko ślady, okazało się, że występuje on w ilości około 10 i więcej procent.

Nowa metoda oznaczania zawartości naftalenu oparta na azeotropii wykazała, jak wielkie ilości naftalenu wywożone są nieświadomie z zakładów koksochemicznych pod postaciami olejów o najprzeróżniejszych nazwach. Należy bowiem wziąć pod uwagę, że produkcja każdego oleju w zakładach koksochemicznych mierzy się w tysiącach ton rocznie.

Otrzymane wyniki analiz pozwoliły zorientować się, które oleje nadają się najbardziej jako surowiec do wydzielania frakcji 2-metylonaftalenowej. Najwięcej tej frakcji występuje w oleju odciekowym z panwi naftalenowych, a następnie w oleju płuczkowym, w pozostałych olejach frakcja ta występuje w nieco mniejszych ilościach. Podobnie jak naftalen, 2-

*) Frakcję tę wyprodukowało laboratorium Z.K. Hajduki dla CZPF.

metylonaftalen znajduje się w szeregu olejów. Uzyskane wyniki zwróciły uwagę po raz pierwszy na to, że stosowany jest nieracjonalny przerób smoły węglowej i wymagane jest opracowanie nowych metod rozdzielania smoły opartych na innych zasadach niż dotychczasowe.

W chwili obecnej opracowane są już przez W. Ś w i ę t o s ł a w s k i e g o i współpracowników nowe metody przerobu niektórych frakcji smoły węglowej oparte na azeotropowym wydzielaniu naftalenu. Metoda racjonalnego wydzielania frakcji 2-metylonaftalenowej z różnych olejów jest wynikiem tej pracy, jak to będzie omówione w dalszych publikacjach.

F. Omówienie wyników destylacji azeotropowego wydzielania naftalenu

W przebiegu destylacji, której wyniki przytoczono w tab. 1 czynnik azeotropujący dawковано kilkakrotnie zanim usunięto całkowicie naftalen i wydzielono frakcję 2-metylonaftalenową nie zawierającą naftalenu. Przeprowadzono badania, w których używano nadmiaru czynnika azeotropującego w stosunku do ilości naftalenu zawartego w oleju. Zawartość naftalenu oznaczono przedtem opisaną wyżej metodą. Wydawało się, że czynnik azeotropujący użyty w nadmiarze usunie w jednej destylacji cały naftalen. Tymczasem uzyskiwano wyniki niezgodne z przewidywaniami. Zawsze pozostawała pewna niewielka ilość naftalenu w oleju, którą należało usunąć ponownym dawkowaniem czynnika azeotropującego.

Omawiane zjawisko występuje również i w przytoczonej destylacji. Czynnik azeotropujący destylował we frakcji Nr II-B z naftalenem mniej więcej w stosunku 1:1; ten sam czynnik destylował z naftalenem we frakcji Nr III w stosunku 2:1; we frakcji Nr IV w stosunku 15:1, a we frakcji Nr V w stosunku 30:1. Podczas usuwania naftalenu opisaną metodą z innych olejów zachodziło analogiczne zjawisko. Usuwanie resztek naftalenu okazało się zadaniem niełatwym.

Z technologicznego punktu widzenia występujące trudności związane z usuwaniem naftalenu są bardzo niekorzystne i winny być wzięte pod uwagę, gdyby metoda ta miała znaleźć zastosowanie w ruchu fabrycznym. Podczas usuwania resztek naftalenu należy z reguły znacznie zmniejszyć szybkość destylacji (mniej więcej do połowy w stosunku do szybkości odbierania frakcji poprzednich).

Niezależnie od trudności związanych z całkowitym usuwaniem naftalenu opisaną metodą występuje tu jeszcze trudność spowodowana wprowadzeniem nafty, która stanowi obcą substancję dla smoły węglowej. Zauważono, że np. we frakcji

pośredniej występuje nafta jako jeden ze składników. Wejda tu zapewne w grę wyżej wrzące składniki nafty, które pozostawały w kotłach destylacyjnych z każdego dawkowania. Podczas destylacji odbierano frakcję pośrednią bardzo ostrożnie, z małą szybkością i przy zwiększonym dwukrotnie odcieku (20:1) chcąc otrzymać frakcję 2-metylonaftalenową nie zawierającą nafty. W dużej skali fabrycznej niewątpliwie znacznie trudniej byłoby nie dopuścić do zanieczyszczenia frakcji 2-metylonaftalenowej, a nawet frakcji jeszcze wyżej wrzących, węglowodorami nafty. W każdym razie frakcję pośrednią otrzymywanoby zawsze zanieczyszczoną składnikami nafty. Przy dużym przerobie smoły frakcja pośrednia byłaby stosunkowo duża i zawierałaby zupełnie obce składniki nie spotykane w smole węglowej wysokotemperaturowej.

W pracach laboratoryjnych nad usuwaniem i oznaczaniem naftalenu oraz wydzielaniem frakcji 2-metylonaftalenowej trudności te były łatwe do przewyciężenia. Zastosowana metoda miała przy tym tę przewagę nad metodami stosowanymi dotychczas¹⁾, że:

1. Unikało się wielokrotnych destylacji, skomplikowanych kolumn destylacyjnych, bardzo zwolnionego tempa destylacji, stosowania znacznego stopnia deflegmacji i w wyniku jednego procesu destylacji na dość prostej kolumnie destylacyjnej wydzielano frakcję 2-metylonaftalenową nie zawierającą naftalenu.

2. Korzystny był również fakt, że w prosty stosunkowo sposób określono zawartość naftalenu w olejach, czego przed zastosowaniem tej metody nie można było tak łatwo, szybko i z taką dokładnością przeprowadzić. Oznaczenia trwały tu nie dłużej niż 1,5 dnia łącznie z wydzielaniem frakcji 2-metylonaftalenowej, a metoda analityczna mogła być zastosowana do dowolnego oleju otrzymanego ze smoły węglowej.

Innej metody analitycznej o tych walorach, prowadzącej do oznaczania zawartości naftalenu i frakcji 2-metylonaftalenowej brak jest jeszcze do chwili obecnej.

Otrzymano 15. V. 53.

L i t e r a t u r a

1. R. Szczepanik, (32) 9, 315 (1953). *Przem. Chem.* 6(1953).
2. T. Gruberski, „Metody oznaczania zawartości naftalenu w olejach otrzymywanych ze smoły węglowej“, publikacja w druku.
3. R. Szczepanik, „Wydzielanie 2-metylonaftalenu z frakcji izomerycznych monometylonaftalenów“, publikacja w druku.
3. R. Szczepanik, „Oznaczanie składu frakcji izomerycznych monometylonaftalenów“, publikacja w druku.

ZE ŚWIATA

REGENERACJA KATALIZATORÓW MIEDZIOWO - NIKLOWYCH

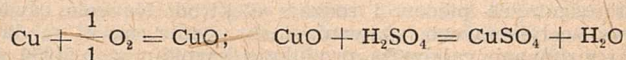
M. G. Gusjewa, „*Za Stachanowskij Kombinat*“, 21, Rostow, 1950

Katalizatory miedziowo - niklowe zostały po raz pierwszy zastosowane w Rosji Radzieckiej do utwardzania tłuszczów w roku 1936.

Stosowanie tych aktywnych katalizatorów dało bardzo dobre wyniki, jednak trudnością okazała się ich regeneracja. Stosowane dla regeneracji katalizatorów niklowych parokrotne przemycanie ich kwasem siarkowym okazało się dla katalizatorów miedziowo - niklowych nieodpowiednie. Przy 2 wygotowaniach w ciągu 8 do 10 godzin ekstrakcja metali wynosiła maksymalnie dla niklu 70%, dla miedzi — 10%. W zakładzie gromadziły się duże ilości czarnych tłu-

stych odpadków, przy tym straty w miedzi i niklu były bardzo znaczne.

Autorka zastosowała jednorazowe wygotowanie katalizatorów, które straciły swoją aktywność, w obecności powietrza i tlenku żelaza. Początkowo zachodziło jedynie rozpuszczenie niklu z wydzielaniem wodoru, który przeskadza w utlenianiu i rozpuszczaniu miedzi. ($\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$) Miedź zaczynała się rozpuszczać dopiero po rozpuszczeniu się 70 — 80% niklu. Rozpuszczanie miedzi w rozcieńczonym kwasie siarkowym zachodzi w obecności powietrza w myśl reakcji:



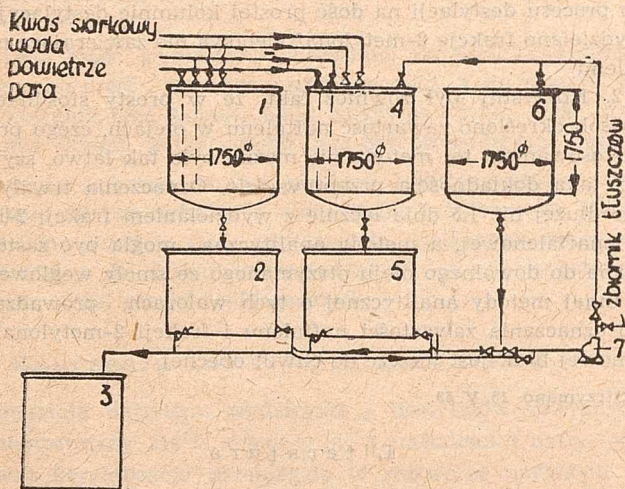
Tlenek żelaza powoduje rozpuszczanie się miedzi, przy czym ilość żelaza potrzebna do rozpuszczenia miedzi zależna

jest od ilości powietrza doprowadzanego podczas procesu gotowania. W wypadku zastosowania powietrza sprężonego wystarczy już 1 do 2% metalicznego żelaza zawarte w pozostałościach katalizatora.

Sposób postępowania opracowany przez autorkę jest następujący:

Do kotła (1) wyłożonego płytkami kwasoodpornymi (patrz rysunek) wlewamy 80 — 100 litrów wody, następnie dajemy 400 do 500 kg katalizatora, który stracił swoją aktywność, (zawartość niklu 8 — 12%, miedzi 3 — 4%), około 130 — 150 kg kwasu siarkowego i wreszcie doprowadzamy powietrze i parę. Czas gotowania zależy od intensywności mieszania, kondensacji pary. Normalnie proces jest zakończony po upływie 24 — 26 godzin. Koniec procesu ustala się na podstawie analizy roztworu. Gdy mianowicie stosunek niklu i miedzi w roztworze jest równy stosunkowi tychże w produkcie wyjściowym (zużytym katalizatorze) wygotowanie jest wystarczające. Po zakończeniu ekstrakcji roztwór przechodzi do zbiornika (2) i po sklarowaniu do zbiornika (3) dla zobojętnienia.

Tłuszcze i nieznaczna warstwa pośrednia zostają przepompowane do zbiornika (6) celem dodatkowego sklarowania, przy czym wodny roztwór po sklarowaniu znów idzie do zbiornika (3), w którym zachodzi neutralizacja. Tłuszcze i warstwy pośrednie z kilku ekstrakcji zostają zebrane i przepompowane do zbiornika (4) i jeszcze raz tam oddzielnie wygotowane.



Stężenie roztworów otrzymanych w zakładzie pracy w roku 1950

Przeciętnie w mies.	H ₂ SO ₄ w %	Cu g/l	Ni g/l	Fe g/l
lut	8,0	12,1	41,4	4,28
marzec	9,3	12,9	47,2	6,1
kwiecień	8,6	9,2	46,8	4,8
maj	9,2	12,8	41,1	4,3
czerwiec	8,6	8,8	33,2	5,1

Ilość pozostałości tłuszczowych wynosiła 0,3% całej zbadanej ilości materiału. Pozostałość ta składała się (na podstawie analizy) z 94 — 97% tłuszczu, 0,05 — 0,08% niklu, 0,07 — 0,08% miedzi.

Powyższa metoda daje minimalne straty w niklu i miedzi i może być polecona wszystkim zakładom stosującym katalizatory miedziowo-niklowe.

B. O.

SPOSODY OTRZYMYWANIA ACETYLENU

A. Czarnotzky, Chem. Techn. 5, 125 (1953)

Autor omawia produkcję karbidu w piecach elektrycznych przy stosowaniu energii o mocy do 32 000 kW, typy poszczególnych pieców i rodzaje elektrod. Na cele oświetlenia acetylenowego, spawania i skrawania, na które dawniej używano całkowitej produkcji karbidu, w r. 1950 zużyto w NRD tylko 13% wyprodukowanego karbidu, 65% pochłonął przemysł buni i tworzyw sztucznych, a 22% — przemysł sadzy, cyjanamidu wapnia, i innych produk-

tów chemicznych. Niemiecka produkcja karbidu wyniosła w r. 1950 1 250 000 t, z czego połowa została wyprodukowana w 4 fabrykach w NRD. Jakkolwiek karbid jest poszukiwanym produktem, w wielu krajach na przeszkodzie wzmożeniu jego produkcji stoją trudności energetyczne oraz brak węgla czy koksu. Każda bowiem tona karbidu o zawartości 80% CaC₂ wymaga 3000 — 3500 kWh, 1 t wapna palonego oraz 0,65 t koksu.

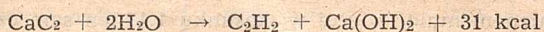
Temperaturę wymaganą dla produkcji karbidu, poza piecem elektrycznym, można otrzymać również w piecach szybowych lub podobnych instalacjach.

Badania przeprowadzone w Instytucie Przemysłu Azotowego w ZSRR wykazały, że można osiągnąć temperaturę reakcji 2200 — 2400°C w piecu szybowym załadowanym koksem i wapnem przez wdmuchiwanie strumienia tlenu. To wzbogacenie atmosfery pieca przy pomocy tlenu musi być znaczne (60 — 70% obj.). Dla zainicjowania reakcji badacze dodawali do wsadu wióry żelazne, przy czym jako produkt uboczny otrzymywano żelazokrzem.

W procesie takim powstaje 5 100 m³ gazu na 1 t karbidu (w piecu elektrycznym tylko 800 m³), wobec czego większe są straty skutkiem rozpylenia materiału. Niewątpliwie próby te są związane z badaniami możliwości produkowania bogatych w tlen tanich mieszanin gazowych dla różnych celów hutniczych oraz dla stalowni.

Znany fizyk radziecki Kapica zaproponował metodę otrzymywania tlenu dla celów metalurgicznych i chemicznych opartą na turbinie rozprężającej o specjalnie korzystnym współczynniku wydajności termodynamicznej. Planowano uruchomienie instalacji próbnej dla produkcji 50 000 t karbidu rocznie oraz 100 000 t rocznie syntetycznego amoniaku z gazów odlotowych z karbidowego pieca szybowego. Na razie brak wiadomości, czy ciekawe te prace przeszły już stadium doświadczeń.

Egzotermiczna reakcja otrzymywania acetyleny z karbidu:



ze względów bezpieczeństwa musi być przeprowadzona przy temperaturze pomieszczenia nie przekraczającej 100°C. Trudności transportu i składowania wilgotnego szlamu wodoro-rotlenku wapnia sprawiły, że poważnie stosuje się obecnie proces suchy, dostarczający sypkiego wodoro-rotlenku wapnia, który nadaje się do stosowania w rolnictwie. Dla celów chemicznych surowy acetylen wymaga oczyszczenia od domieszek organicznych i nieorganicznych (jak amoniak, fosforowodor, siarkowodor). Oczyszczanie to przeprowadza się za pomocą wody chlorowej oraz mas zawierających chrom i żelazo. Następnie acetylen jest osuszany przy zastosowaniu chlorku wapnia, ługu potasowego itp.

Bezpośrednią metodą otrzymywania acetyleny stanowi proces Hüls'a, który wychodzi z gazu naturalnego lub gazów odlotowych z uwodorniania węgla. Produktami głównymi są tu: acetylen, etylen i wodor, a produktem ubocznym — sadza. Przemiana chemiczna zachodzi w łuku elektrycznym, a wydajność jej wynosi niewiele ponad 50%, reszta traci się w postaci ciepła. Ze 100 kg gazu otrzymuje się: 45 kg acetyleny, 9 kg etyleny, 5 kg sadzy i wodoru 140 m³. Skład waha się w zależności od tego, czy użyto gaz naturalny (93% CH₄), czy gaz z uwodornienia. Zużycie energii jest tutaj korzystniejsze niż w procesie karbidowym tylko wtedy, gdy istnieje odpowiednie zapotrzebowanie na powstający wodor. Podobnie przedstawia się sprawa przy amerykańskiej metodzie Schocha, gdzie stosowane są innego rodzaju wyładowania elektryczne, przy czym w produktach reakcji otrzymuje się obok acetyleny wielokrotnie wyższe ilości metanu i wodoru.

Niemiecki proces Sachsse w przeciwieństwie do dwóch poprzednich, wymagających energii elektrycznej, jest metodą czysto termiczną. Ciepło potrzebne do reakcji otrzymuje się przez częściowe spalanie gazów reakcyjnych za pomocą tlenu w palniku o specjalnej konstrukcji. Przy doprowadzeniu do palnika np. 800 m³ CH₄ i 400 — 500 m³ O₂ oddzielnie ogrzanych do 500°C otrzymuje się 1500 m³ gazu o składzie: 8 — 9% C₂H₂, 3 — 4% CO₂, 24 — 26% CO, 54 — 56% H₂ i 4 — 6% CH₄. Bezpieczne przeprowadzenie tego procesu wymaga bardzo precyzyjnej regulacji automatycznej i metoda jest na ogół uważana za metodę przyszłości. Krakowanie węglowodorów w fazie gazowej przeprowadzane pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem daje acetylen i etylen. Stosuje się tu węglowodory o dwu i więcej atomach węgla. Przy temperaturze 1000°C powsta-

je mniej acetyleny, przy temperaturze 1200° — prawie równe ilości obu gazów. Stosunkowo niewielka taka instalacja o wydajności 1900 t rocznie została zaprojektowana dla Węgierskiej Republiki Ludowej. Dotychczas brak danych co do opłacalności procesu.

Ze względu na dostateczną ilość gazów z uwodorniania, NRD posiada możliwości produkowania na wielką skalę acetyleny metodą krakowania termicznego. Pewne zapotrzebowanie energii elektrycznej wchodzi tu także w rachubę, jak zresztą nawet przy procesie Sachsse. Przejście na bezpośrednią produkcję acetyleny narzuca warunek, który

nie był konieczny przy stosowaniu łatwego do transportu karbidu, aby wytwórnie acetyleny znajdowały się w pobliżu fabryk użytkujących ich produkcję.

Odnośnie opakowania karbidu do transportu, autor podkreśla stwierdzoną przez długoletnie doświadczenie wyższość grubościennych bębnow o pojemności 200 — 250 kg z blachy 1,25 mm nad 100 kg bębniami z cieńszej blachy. Zużycie bębnow większych w transporcie jest 10-krotnie mniejsze, wytrzymują one 60 — 100 transportów.

H. S.

KRONIKA

KORESPONDENCJA Z ZAKŁADÓW KOKSOCHEMICZNYCH „HAJDUKI“

Przemysł koksochemiczny w latach międzywojennych był przemysłem ogromnie zaniedbanym, wskutek czego po wyzwoleniu nie był zdolny do podjęcia czekających go zadań. W tym stanie rzeczy konieczny był wysiłek zarówno ze strony instytutów badawczych jak i sił inżynieryjno-technicznych, technicznych i wreszcie całej załogi fabryk, aby przestawić przestarzałe zakłady koksochemiczne na racjonalny przerób smoły węglowej umożliwiający pełne wykorzystanie węglowodopodnych jako surowców dla przemysłu chemicznego. Inicjatywę badań nad przerobem smoły węglowej podjęły chemiczne instytuty badawcze, a przede wszystkim Instytut Chemii Ogólnej. Jego kierownicy prof. dr A. Zmaczyński i prof. dr W. Świętosławski skierowali do zakładów koksochemicznych sztab swych współpracowników i uczniów. Było to jedyne rozwiązanie, gdyż koksochemia nie dysponowała odpowiednio przygotowanymi kadrami. Na jednej z konferencji, na której omawiano współpracę z naukowcami i plan pracy, dyrektor „Hajduk” zajął słuszne stanowisko: „dajcie nam ludzi i aparaturę, a zrobimy wszystko co chcacie”. Dzięki poparciu Ministerstwa Górnictwa, a w szczególności podsekretarza stanu prof. dr J. Salcewicza i dyr. Dep. Prod. i Techn. Chemicznej Przeróbki Węgla inż. A. Szpilewicza, „Hajduki” otrzymały ludzi, młode wychowane w Polsce Ludowej kadry absolwentów szkół technicznych i politechnik, a zamknięte dotąd kasy banków inwestycyjnych objęły zakład daleko bardziej ożywioną działalnością. Załoga słusznie może się chlubić tym, że odtąd co roku uruchamia się w „Hajdukach” nowy oddział o decydującym znaczeniu dla produkcji zakładu. Czy stan obecny jest zadowalający? Czy zrobiono wszystko co można było zrobić w istniejących warunkach? Zrobiono niewątpliwie dużo. Prace przeprowadzone przez I. Ch. O. w oparciu o zakład przyniosły wzrost wydajności naftalenu o 75%, zasad pirydynowych o 100%, wskazały drogę produkcji nowych artykułów, z których normalnym planem produkcyjnym objęto pikolinę, lutydynę, chinolinę, acenaften i inne. Zrobiono to wszystko w ciągu niezmiernie krótkiego czasu. Od wspomnianej wyżej konferencji dopiero z końcem lipca upłynęło 2 lata, a od rozpoczęcia prac nad pirydynami minęło zaledwie 10 miesięcy. W jaki sposób osiągnięto tak duże sukcesy w tak krótkim czasie? Zastosowano zgodnie z wzorem radzieckim wypróbowaną metodę mieszanych brygad racjonalizatorskich inżynieryjno-robotniczych. Po raz pierwszy w historii naszego ruchu racjonalizatorskiego utworzono brygady, w których skład wchodził pracownicy zakładów produkcyjnych i Instytutu Badawczego. Wymienieni na początku artykułu młodzi chłopcy i dziewczęta, robotnicy i świeżo upieczeni wychowankowie szkół i uczniowie stanowili główny trzon tych brygad, obok przedstawicieli starszego pokolenia, rutynowanych i doświadczonych destylatorów i inżynierów z zakładu i przedstawicieli nauki z Instytutu Chemii Ogólnej. Poza więc nazwiskami naukowymi pracowników I. Ch. O., prace których zebrane zostały w niniejszym numerze „Przemysłu Chemicznego” wymienimy w tym miejscu pracowników przemysłu koksochemicznego, jak inż. Wnek, inż. Kołodziejczyk, inż. Nowak, technik Wójcik, przodownik pracy destylator Haberla i młodzieżowe brygady pracownicze, w skład których wchodził technik Karafiol, mistrz Sznajder, destylator Głagla, destylator Galbas, laborantka Krosna, laborantka Krokowicz, aparatowy Wolany.

Należy tu podkreślić, że brygady racjonalizatorskie w Hajdukach nie ograniczały się do usprawnienia jakiegoś apa-

ratu lub poszczególnego procesu, lecz zajmowały się rewizją i racjonalizacją procesów produkcyjnych całych poszczególnych oddziałów wytwórczych. Prace te przebiegały i rozwijały się harmonijnie i wspólny wysiłek aparatowych, laborantów i inżynierów dał poważne rezultaty w postaci nowych produktów i tak znacznego powiększenia wydajności surowcowej. Uzyskane wyniki stworzyły podstawy dla rozwoju różnych gałęzi przemysłu chemicznego, przede wszystkim przemysłu organicznego, barwników i farmaceutycznego, ograniczając zarówno import wielu surowców jak i specyfików lekarskich i stwarzając rezerwy tych surowców i produktów końcowych.

Jednocześnie Hajduckie Koło Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przem. Chem. rozwijało ożywioną działalność nad samokształceniem pracowników zakładu. Zorganizowano cykl referatów poświęconych koksochemii i najnowszym osiągnięciom nauki w tej dziedzinie. Prelegentami byli prof. dr W. Świętosławski oraz jego współpracownicy i uczniowie. Odczyty te cieszyły się wielkim zainteresowaniem w całym przemyśle koksochemicznym i na najbardziej interesujące wykłady przyjeżdżali pracownicy z innych odległych zakładów.

Wszystkie te sukcesy możliwe były tylko dlatego, że w Z.K. Hajduki panuje duch socjalistycznej pracy kolektywnej, że stojąca na wysokim poziomie ideowo-politycznym kadra aktywistów PZPR i za ich przykładem młodzieżowcy z ZMP przodują w pracy na zakładzie i nadają ton wszystkim poczynaniom zmierzającym do wzmoczenia osiągnięć produkcyjnych, do jak najpełniejszego wykonania planów, do opracowywania i podejmowania nowych produkcji.

Zajęci swą pracą młodzi racjonalizatorzy i starsi z kierownictwa zakładu nie umieli osiągnąć również dużych sukcesów w wykonywaniu planów inwestycyjnych. Tutaj pomoc ze strony Instytutu nie sięgała. Załoga świeciła co rok oddanie do ruchu jakiegoś nowego agregatu zmieniającego profil produkcyjny całego oddziału, a nawet zakładu. Czas jednak płynie i to wszystko jest mało. Pierwotny plan sześcioletni przewidywał ukończenie przebudowy i rozbudowy zakładu w głównych zrebach do połowy 1953 r. Dziś należy stwierdzić, że osiągnięto zaledwie 70%, a może tylko 60% zamierzeń. Zakłady są wciąż niedoinwestowane. Brakuje niektórych podstawowych kluczowych urządzeń. Brakuje urządzeń, których potrzeba do realizacji nowych metod opracowanych w I. Ch. O. Brak ich sprawia, że wydajność naftalenu wynosi tylko 0,7 teoretycznej, a na podstawie prób ruchowych wykonanych wspólnie z I. Ch. O. mogłaby wynosić 0,95. Wydajność pirydyny także można by zwiększyć znacznie. Marnuje się antracen i ksylenele. Wyprodukowano kilka nowych artykułów, a można by już dzisiaj produkować ich znacznie więcej. Niezadowalający stan pomieszczeń laboratoryjnych uniemożliwia wykonanie jakichkolwiek prac na skalę półtechniczną i nie odpowiada wymaganiom socjalistycznej BiHP. Zakład ma trudności przy angażowaniu zarówno kadr produkcyjnych jak i nadzorczych, bo nie może zapewnić im mieszkań.

Pisząc to apelujemy do MPChem. i Ministerstwa Górnictwa, by pomogły młodzieży z Hajduk i kilku zapaleńcom ze starszego pokolenia, którzy postanowili współpracując z I.Ch.O. przewrócić do góry nogami przemysł koksochemiczny i dać krajowi dużo wartościowych produktów i surowców do dalszego przerobu — bo naprawdę warto. Bo każda złotówka wydana w przemyśle koksochemicznym wróci się wielokrotnie powiększając bazę, na której budujemy w Polsce Ludowej Pokój i Socjalizm.

WYNALAZCZOŚĆ PRACOWNICZA W MINISTERSTWIE PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

W pierwszym kwartale 1953 r. notujemy dalszy poważny rozwój ruchu wynalazczości pracowniczej, co świadczy o coraz większej trosce załóg zakładowych związanej z zapewnieniem wykonania planów produkcyjnych oraz budowaniem postępu technicznego również na drodze wynalazczości pracowniczej.

Przebieg ruchu wynalazczości pracowniczej w I kwartale 1953 r. w resorcie Przemysłu Chemicznego

L p.	N a z w a C. Z.	I l o ś ć p r o j e k t ó w				Oszczędność roczna uzyskana ze stosowania projektów
		zgłoszonych ogółem w I kwartale	przyjętych do realizacji	odrzuconych	w załatwieniu	
1	C.Z.P. Nieorganicznego	441	186	170	130	445.887
2	C.Z.P. Kwasu Siark. i N.F.	119	81	47	66	11.995.250
3	C.Z.P. Farmaceutycznego	126	62	18	124	3.863.498
4	C.Z.P. Barwn. i Półprod.	192	110	40	149	2.451.834
5	C.Z.P. Syntezy Chemicznej	328	230	111	323	4.682.639
6	C.Z.P. Gumowego	237	111	86	255	1.389.471
7	C.Z.P. Włókien Sztucznych	458	213	179	366	2.762.199
8	C.Z. Bud. Zakł. Chemicznych	45	20	7	18	501.562
9	C.Z.P. Farb i Lakierów	57	46	27	34	288.225
10	C.Z.P. Gazów Technicznych	32	11	9	24	478.074
11	C.Z.P. Tworzyw Sztucznych	70	50	5	93	446.298
12	Inne przemysły	117	80	78	81	1.465.010
Ogółem resort M.P. Chem.		2.222	1.200	777	1.663	30.769.947

Wyniki I kwartału pozwalają przypuszczać, że, jakkolwiek plan rozwoju wynalazczości pracowniczej na rok 1953 budowany w oparciu o tematykę dla racjonalizatorów i brygad robotniczo - inżynierskich jest wyższy o 80% od planu na rok 1952, będzie z pewnością wykonany i nawet możliwe jest jego przekroczenie.

Aktyw wynalazczości pracowniczej postawił sobie ambitne zadania i realizuje je w sposób planowy kierując aktywność i myśli twórcze racjonalizatorów dzięki odpowiedniej tematyce na najbardziej zagrożone odcinki produkcyjne.

Wyniki za I kwartał 1953 z zakresu wynalazczości pracowniczej w resorcie Ministra Przemysłu Chemicznego przedstawiają się jak podano w tabeli.

Do ważniejszych projektów racjonalizatorskich przyjętych do realizacji należy zaliczyć:

proj. ob. Rybnickiego Zbigniewa, inż. Grudzińskiego, Skoczylasa i Szymańskiego z Zakładów Przemysłu Farmaceutycznego w Pabianicach dotyczący usprawnienia krystalizacji sulfamidu,

proj. ob. Kowalczyka Adama z Zakł. Przem. Farmac. w Pabianicach dotyczący wykorzystania odpadkowej aniliny do produkcji nigrozyny oraz kwasu sulfanilowego,

proj. mgr Brzeskiej z Tarchomińskich Zakł. Przem. Farmac. dotyczący nowej metody ampułkowania witaminy C.

proj. ob. Fluksika z Tarchomińskich Zakł. Przem. Farmac. dotyczący zaprojektowania i wykonania maszyny do mycia butelek.

proj. mgr Oleksy Zygmunta z Nadorzańskich Zakł. Przem. Farmac. dotyczący zmiany pracy kolumn destylacyjnych z szeregowej na równoległą, co umożliwia zwiększenie przelotowości układu destylacyjnego oraz wpływa na zmniejszenie strat surowca.

proj. ob. Mielczarka z Wolskich Zakł. Przem. Barwn. dotyczący udoskonalenia produkcji naftolu SW, co umożliwia oszczędne zużycie surowca.

proj. ob. Lenartowicza z Zakł. Przem. Barwn. „Boruta” dotyczący zastosowania mechanizmu do odsuwania płyt żeliwnych w prasach filtracyjnych, co wyklucza pracę ręczną i zabezpiecza równocześnie płyty przed uszkodzeniem.

proj. ob. Muszkieta Edwarda z Nadorz. Zakł. Przem. Organ. dotyczący próżniowego załadunku kolumn destylacyjnych oraz mechanicznego ładowania kotłów destylacyjnych. Umożliwiło to między innymi zmniejszenie strat w surowcu, równocześnie w dużym stopniu podwyższyło organizację pracy.

Ogółem w I kwartale zgłoszono projektów 2.222, z których przyjęto do realizacji 1.200. Z projektów przyjętych do re-

alizacji przewidywane oszczędności wyrażają się sumą 30.769.947.

Niekorzystnie przedstawia się ilość projektów nie załatwionych, których ilościowo najwięcej jest w zakładach podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Włókien Sztucznych — 366, Centralnemu Zarządowi Przemysłu Syntezy Chemicznej — 323, i Centralnemu Zarządowi Przemysłu Gumowego — 255.

Równocześnie jako ciemną plamę w ruchu wynalazczym resortu Ministra Przemysłu Chemicznego należy podkreślić niedostateczną działalność brygad robotniczo - inżynierskich racjonalizatorskich.

W II kwartale br. sytuacja na odcinku zaległości w załatwianiu projektów jak również brygad robotniczo - inżynierskich racjonalizatorskich ulegnie znacznej poprawie, gdyż zagadnienia te były przedmiotem bojowych zobowiązań całego aktywów wynalazczości pracowniczej z okazji Międzynarodowego Święta Mas Pracujących 1 Maja.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Czasopismo „Erdöl u. Kohle” podaje przegląd zasobów paliw w ZSRR. Najważniejsze bazy węglowe stanowią tam: Zagłębie Donieckie, Kuznieckie i Karaganda. Ostatnio odkryto również pokłady węgla w okolicy Pieczory i we Wschodniej Syberii. Ogólne zapasy paliw w ZSRR szacowane są w sposób następujący:

Węgiel	1.654.400 mln. t	Torf	145.300 mln. t
Łupki bitumiczne	54.000 mln. t	Gaz ziemny	938 mld. m ³
Ropa naftowa	6.400 mln. t	Drewno opałowe	24.200 mln. m ³

Wg danych Gosenergizdat z r. 1952 rozdział zapasów węgla na poszczególne okręgi w ZSRR przedstawia się w sposób następujący:

Mln. t:		Mln. t:	
Zagłębie Kuźnieckie	450.000	Zagłębie Donieckie	89.000
Zagłębie Tunguskie	440.000	Pieczora	36.500
Dorzecze Leny	220.000	Karaganda	53.000
Minusinsk	21.000	Inne pokłady w Sr. Azji	20.000
Inne pokłady Syberii	166.000	Okręg Moskiewski	12.000
Daleki Wschód	30.000	Ural	7.700
		Inne pokłady	127.200

Razem 1.654.000 milionów ton.

Zagłębie Donieckie obfituje w różne rodzaje węgla nadające się do celów technologicznych i do produkcji energii, występuje tu również antracyt. Węgla te jednak posiadają dość dużą zawartość popiołu i siarki. Węgla kuznieckie odznaczają się specjalnie małą zawartością tych obciążeń i wysoką wartością kaloryczną. W okolicy Karagandy wydobywany bywa specjalny węgiel spiekający i węgiel brunatny. Węgla brunatne występują również w okręgu Moskiewskim, Środkowej Azji i w Zachodniej Syberii. Łupki spotykamy głównie w okolicy Wołgi, Leningradu oraz w Estońskiej SRR. Torf — w bardzo wielu oko-

licach w obfitych ilościach i licznych odmianach. Drewno jako paliwo stosuje się jedynie w trudnodostępnych zalesionych okęgach o silnym rocznym przyroście. Planowane na r. 1955 wydobycie ropy naftowej ma dojść do 71 mln. t (poprzednio planowano tylko 60 mln. t). Wzrost ten będzie możliwy dzięki odkryciu w „Drugim Baku” (które pokrywa w tej chwili 40% całkowitego wydobycia ropy w ZSRR) nowych poważnych pól naftowych. Coraz więcej znaczenia również nabierają wiercenia w okolicy Morza Kaspijskiego. Stale wzrasta ilość stalowych wysp wiertniczych połączonych ze sobą nawzajem i ze stałym ładem stalowymi mostami. Na wyspach tych urządzone są całe osiedla dla pracowników z barakami mieszkalnymi i stołówkami itp. W instytucie planującym urządzenia dla przemysłu naftowego skonstruowano transporter ślimakowy, który może przenosić z miejsca na miejsca kompletne instalacje do wiercenia (jak wieże wiertnicze, motory, pompy itp.) bez demontażu.

W Czechosłowacji wyprodukowano w r. 1952 sześciokrotnie więcej ropy naftowej niż w r. 1932, a mianowicie 110.000 t. Na r. 1953 plan przewiduje trzykrotny wzrost produkcji w stosunku do r. 1951, tj. 200.000 t. Produkcja gazu ziemnego była w r. 1952 77 razy większa niż w r. 1932 i wyniosła 70 milionów m³. Zakłady syntezy w Czechosłowacji mają w r. 1953 wyprodukować 375.000 t ciekłych węglowodorów.

W NRD, w zakładach VVB Alcid (Heinrichshall) otrzymano wysokowartościowy nawóz fosforowy przez obróbkę koncentratów apatytów z półwyspu Kola za pomocą siarczanów alkalicznych i węgla. Czysto empiryczne badania tego nawozu dały następujące rezultaty. Rozkład apatyty przy zastosowaniu Na₂SO₄ i węgla w temperaturze 1000°C wykazał najlepszą wydajność kwasu fosforowego rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym. Przypisać to należy faktowi, że w tych warunkach proces redukcji siarczynu do siarczku przebiega najlepiej, przez co do procesu doprowadzana jest maksymalna ilość czynnego siarczku sodu. Rozkładającego działania siarczynu sodu czy sody na apatyt nie stwierdzono. Nie ma żadnych danych na to, że siarka jest chemicznie związana z termofosfatem. Można ją z niego usunąć stosunkowo łatwo, bez wywoływania zbyteńnego cofania się reakcji. Przy dłuższym przechowywaniu następuje zółknięcie termofosfatu skutkiem utlenienia siarki, co nie ma jednak wpływu na jakość nawozu. Na zdjęciach Debye-Scherrer'a układ linii w termofosfacie odpowiada układowi w apatytach. Stałe siatki krystalograficznej i stosunek osi termofosfatów są analogiczne jak w hydroksylapatycie. Dlatego można przyjąć, że przy obróbce termicznej zachodzi tu podstawienie metalu alkalicznego w apatycie (reakcja ta jest odwracalna). W wypadku stosowania soli sodowej powstaje apatyt potasowo-sodowy, który przy dostatecznym nadmiarze alkali jest termicznie stabilny w zakresie temperatur od 20°C do 1000°C. Nie jest stabilny jednak w wypadku soli potasowej. Przez usunięcie z reakcji czynnego związku alkalicznego powstaje prawdopodobnie już w temperaturze 600°C z powrotem stosunkowo łatwo pierwotny apatyt. Na zasadzie tego można jakościowo przedstawić przebieg termicznego rozkładu apatyty w sposób następujący: Na₂SO₄ + 4C = Na₂S + 4CO. Utworzony siareczek sodu reaguje z apatytym: Potas-Fluor-Apatyt + Na₂S → Potas-Sód-Fluor-Apatyt + CaS.

Z podstawionych apatytów można specjalnie łatwo usunąć fluor przez reakcję z dalszą ilością siarczku sodu i z parą wodną z gazów spalinowych:

Potas-Sód-Fluor-Apatyt + Na₂S + H₂O → Potas-Sód-Hydroksylapatyt + Na₂F + H₂S. Siarkowodór w temperaturze panującej w piecu rozpada się natychmiast na wodór i siarkę. Wodór utlenia się do wody, a siarka przylączy się do utworzonego siarczku wapnia dając CaS₂. Reakcja ta wyjaśnia dlaczego część siarki z technicznie otrzymanych termofosfatów jest tak trudna do usunięcia. Można więc schematycznie przedstawić proces termicznej obróbki apatytów w sposób następujący:

Potas-Fluor-Apatyt + Na₂S + H₂O → Potas-Sód-Hydroksylapatyt + CaS₂ + 2NaF.

Przy badaniach nawozów sztucznych stwierdzono zawodność normalnie stosowanej metody sprawdzania przyswajalności P₂O₅ na zasadzie rozpuszczalności w kwasie cytrynowym. Przy niższej zawartości fosforanów otrzymuje się niższą rozpuszczalność. Doświadczenia wykazały, że rozpuszczalność w kwasie cytrynowym zmienia się w zależności od ilości fosforanów w danym produkcie. Dla tego samego produktu próbka zawierająca 0,03 g P₂O₅ wykazała 62,1% rozpuszczalności w kwasie cytrynowym, podczas gdy próbka o zawartości 1,65 g P₂O₅ — tylko 6,9%. Uważa się, że jeśli ten miernik przyswajalności fosforanów w różnych produktach ma zachować swoje znaczenie, konieczne jest raczej ustalanie wagi P₂O₅ w próbce, niż wagi próbki.

Analogię z kauczukiem naturalnym wykazuje Hypalon S-2, produkt składający się zasadniczo głównie z chlorosulfonowanego polietylenu (ca 27,5% Cl i 1,5% S), przy czym na około 6—7 atomów węgla przypada jeden atom chloru w łańcuchu węglowodorowym, a na każde 100 atomów węgla — jedna grupa SO₂Cl. Produkt np. może być wulkanizowany przy kombinowanym stosowaniu tlenku metalu, przyspieszacza zawierającego siarkę i kwasów organicznych. Przeprowadzono badania własności tego tworzywa oraz produktów jego dalszego przerobu z dodatkiem napełniaczy, barwników, plastifikatorów i różnego rodzaju domieszek. Wulkanizowany produkt jest kompletnie odporny na działanie ozonu, promieni słonecznych i wyższej temperatury. Posiada znaczną wytrzymałość w użyciu, pozostaje elastyczny w niskich temperaturach i zachowuje tę elastyczność również w mieszaninie z kauczukiem naturalnym i innymi rodzajami kauczków syntetycznych. Hypalon może być stosowany zamiast kauczuku naturalnego we wszelkich wyrobach.

Zapotrzebowanie przemysłowe na czterochlorek krzemu SiCl₄ stale wzrasta. Rozcieńczone jego roztwory w obojętnych rozpuszczalnikach służą do zmniejszania zdolności odbijania promieni przez powierzchnie szklane. Takie roztwory stosowano jako środek zapobiegający zbieganiu się włen. Prace nad stośowaniem tego związku w czasie wojny w charakterze zasłon dymowych dały podstawę do dalszych badań. Szczególne znaczenie posiada SiCl₄ przy otrzymywaniu żywic i tworzyw silikonowych. Powierzchnia wyrobów z żywicy termoplastycznych pod wpływem par SiCl₄ przy zmniejszonym ciśnieniu twardnieje. Zachodzi to prawdopodobnie dzięki reakcji czterochloru glinu ze śladami wilgoci. Przeprowadzenie procesu w wypadku wyrobów z polimetakrylanu wygląda w sposób następujący. W zbiorniku, w którym doprowadzono próżnię do 0,25 mm Hg przedmioty ulegają „odgazowaniu”. Odbywa się to w obecności środka odwadniającego, np. P₂O₅. Następnie wprowadza się do zbiornika SiCl₄ pod ciśnieniem 12,5 mm Hg i pozostawia w przeciągu 12 godzin. Po usunięciu czterochloru glinu przedmioty są w dalszym ciągu „odgazowywane” w ciągu 4 godzin. Temperatura procesu 10—40°C.

Pokrywanie wyrobów żelaznych trwałą na temperaturę do 800°C powłoką ochronną można osiągnąć przez natryskiwanie glinem warstw grubości 0,15—0,25 mm, następnie powlekanie szkłem wodnym i wyżarzanie w ciągu 20—30 minut w temperaturze 800°C. Powłoka składa się z trzech warstw, z których zewnętrzna jest warstwą tlenku glinu. Przy temperaturach przekraczających 1000°C glin dyfunduje zbyt głęboko do żelaza i nie daje skutecznej ochrony. Przy żelazie lanym o dużej rozszerzalności cieplnej warstwa ochronna łatwo pęka i powyżej 800°C powstaje, pod wpływem węgla zawartego w żelazie, węglik glinu.

Nowo opracowany duński sposób szybkiego zamrażania polega na zanurzeniu produktów w temperaturze —6°C do wodnego roztworu gliceryny i alkoholu etylowego i następnych dalszym oziębieniu do —25°C (koniecznym dla dłuższego przechowywania) przez intensywne działanie strumieniem powietrza. Wielka szybkość zamrażania zmniejsza z jednej strony ryzyko naruszenia tkanek, gdyż wytwarzają się bardzo drobne kryształki, z drugiej strony umożliwia jednocześnie zamrażanie w jednym pojemniku różnych produk-

tów, gdyż w tych warunkach nie zachodzi żadne udzielanie zapachów jednym produktom od drugich.

* * *

Podkreślane jest stale wzrastające znaczenie przemysłowe sodu metalicznego. Ze względu na to, że w stanie ciekłym odznacza się on dobrą przewodnością cieplną może być stosowany jako nośnik ciepła. Sód jest stabilny w wysokich temperaturach, a rozpiętość temperatur, w których daje się utrzymać w stanie ciekłym jest dosyć znaczna. Wobec olbrzymiego wzrostu ciężkiego przemysłu chemicznego tak czynny chemicznie pierwiastek może mieć poważne zastosowanie, np. przy redukcji estrów naturalnych. Specjalnie podkreśla się znaczenie sodu przy redukcji do kwasów tłuszczowych glicerydów zawartych w łożu. W ten sposób łój może stać się produktem wyjściowym do otrzymywania wysokojakościowych detergentów. Należy przewidywać, że wyższe karbonowe kwasy sulfonowe będą lepszymi detergentami niż niższe. Zwłaszcza, że będzie można w ten sposób otrzymywać detergenty stałe. Spodziewana jest wydajność 85–90% kwasów tłuszczowych z łożu. Otrzymane alkohole tłuszczowe będą mogły być oddzielane na drodze zwykłej destylacji. Głównymi produktami są tu alkohole: stearylowy, cetylowy i oleilowy, a także niewielkie ilości alkoholu mirycylowego. Alkohole te mogą również znaleźć zastosowanie jako plastyfikatory, dodatki do olejów, do produkcji żywic, a zapewne także jako produkty do otrzymywania merkaptanów dla przemysłu sztucznego kauczuku.

* * *

Dwaj uczeni amerykańscy jednocześnie i niezależnie od siebie stwierdzili rolę, jaką odgrywa gliceryna w konserwacji tkanek żywych poddanych zamrażaniu. Odkrycie to pozwala przypuszczać, że możliwe będzie przy pomocy zamrażania zawieszanie życia tkanek w ciągu określonego przeciągu czasu i następne ożywianie ich bez uszkodzenia. Ma to specjalne znaczenie przy przechowywaniu krwi. Przeprowadzone próby wykazały rzeczywiście, że tkanki krwi zmieszane z gliceryną i konserwowane w temperaturze poniżej 0°C pozostają żywe po odmrożeniu.

* * *

Nowy angielski lek przeciwmalaryczny Daraprim (2,4-duamino-5-p-chlorofenolo-6-etylopirimidyna) działa 1000

razy silniej niż chinina. Jest on bez smaku i dawka zapobiegająca malarii wynosi tylko 25 mg tygodniowo. Próby przeprowadzone we wioskach afrykańskich w ciągu 2 miesięcy doprowadziły do kompletnego wyleczenia mieszkańców. Miejscowe moskity po tym czasie przestały być nośnikami zarazków. Wyższość Daraprimu nad chininą ma polegać na tym, że zapobiega on atakom malarii powrotnej.

* * *

„Lethidione“ — bromowodorek N-allylomorfiny stanowi antidotum na morfinę i pokrewne alkaloidy. Usuwa objawy zatrucia w ciągu 5 sekund. Co do mechanizmu jego działania istnieje przypuszczenie, że działanie narkotyków w ogóle polega na ich wchodzeniu w reakcję z akceptorami w postaci substancji biologicznych występujących w niektórych komórkach centralnego układu nerwowego. Omawiane antidotum o budowie podobnej do morfiny ma prawdopodobnie większe powinowactwo chemiczne do akceptorów, wobec czego zastępuje w związkach z nimi morfinę i usuwa objawy zatrucia.

* * *

W r. 1952 wartość szwajcarskiego eksportu chemicznego spadła do 596,2 milionów franków szwajcarskich w porównaniu z 744,5 w r. 1951. Specjalny spadek zaznaczył się w eksporcie barwników anilinowych i indygowych. Wartość eksportu chemikalii przemysłowych, która w r. 1951 wynosiła 136,7 milionów franków szwajcarskich, w r. 1952 spadła do 94,8.

* * *

W Indiach opatentowano tanią metodę wydobywania siarczanu nikotyny z odpadków tytoniowych o niskiej zawartości nikotyny (1–3%). Odpadki zostają dokładnie sproszkowane, następnie miesza się je z wapnem i nasyca solą kamienną. Powstałą papkę stabilizuje się odpowiednio i ekstrahuje naftą w specjalnie zaprojektowanej kolumnie. Działanie rozcieńczonym kwasem siarkowym pozwala na otrzymanie z roztworu w naftie siarczanu nikotyny, w postaci 40% roztworu. Bliższych szczegółów patent nie podaje.

LISTY DO REDAKCJI

W związku z Korespondencją z Zakładów Koksochemicznych Hajduki (umieszczoną w Kronice w zeszycie bieżącym), otrzymaliśmy następujące pismo z Ministerstwa Górnictwa:

„W uzupełnieniu powyższej notatki, która w całości powinna znaleźć się na łamach Waszego Czasopisma — Ministerstwo Górnictwa prosi o załączenie następujących uwag:

Problemy inwestycyjne Z. K. Hajduki jako podstawowego Zakładu przeróbki węglowodopodnych są Ministerstwu dokładnie znane i należycie doceniane. Dowodem tego są oddane do ruchu po wojnie poważne obiekty produkcyjne, jak oddział ciągłej destylacji smoły z benzolu oraz socjalne, jak łaźnia i świetlica. Pod względem organizacyjnym wydzielono na Z. K. Hajduki pion Z-cy Dyrektora dla spraw inwestycyjnych.

W planie inwestycyjnym roku bieżącego przewidziano oddanie do ruchu nowej kotłowni, podstacji elektrycznej i I etapu fenolowni. Organizacja planu budowy została znacznie usprawniona, a Zarządzeniem Ministrów Górnictwa i Budownictwa Przemysłowego określono ściśle terminy wykonania robót i obowiązki zarówno inwestora jak wykonawców. Do planu zapatrzenia 1954 r. weszły dostawy deficytowych aparatów zagranicznej w całej rozciągłości. Przejęcie przez Resort Górnictwa niektórych wytwórni aparatury chemicznej pozwoli speżyścić niż dotychczas pokierować akcją zaopatrzenia Z. K. Hajduki w urządzenia krajowe. Tegoroczne potrzeby Z. K. Hajduki ujęto w Uchwale Prezydium Rządu Nr 167/53 o rozwoju przemysłu koksochemicznego.

Ministerstwo Górnictwa ocenia pozytywnie apel załogi Z. K. Hajduki w sprawie przyspieszenia ostatniej fazy rekonstrukcji i modernizacji tego Zakładu.

Ministerstwo Górnictwa wyraża przekonanie, że Dyrekcja Z. K. Hajduki ze swej strony przez jak najściślejszą współpracę z organami wykonawców i dostawców w pełni i speżyście realizować będzie obowiązki inwestora dla uniknięcia jakichkolwiek zahamowań.

Podsekretarz Stanu
Dr J. Salcewicz

Nagrody Państwowe za rok 1953 r.

Prezydium Rządu przyznało w rb. w dniu Święta Narodowego 22 lipca następujące nagrody państwowe w chemii.

Dział Nauki

Nagrody II stopnia

1. Prof. mgr inż. Włodzimierz **Bobrownicki** — za całokształt działalności naukowej w dziedzinie produkcji nawozów sztucznych.

2. Prof. dr inż. Janusz **Ciborowski** — za podręcznik pt. „Inżynieria chemiczna”.

Nagrody III stopnia

1. Prof. dr Bogusław **Bobrański** — za wprowadzenie nowych metod w dziedzinie analizy związków organicznych.

Dział postępu technicznego

Nagrody I stopnia

1. Dr inż. Eugeniusz **Blasiak** — za opracowanie i wprowadzenie do przemysłu syntezy metanolu, aldehydu octowego, kwasu i bezwodnika octowego oraz za inne osiągnięcia w dziedzinie katalizy przemysłowej.

Nagrody II stopnia

1. Nagroda zespołowa: Mgr Karol **Akerman**, inż. Zygmunt **Syrzycki**, inż. Zbigniew **Ślubiński** — za opracowanie technologii i uruchomienie w skali przemysłowej elektorafinacji miedzi.

2. Nagroda zespołowa: Prof. dr Wojciech **Świątosławski**, mgr inż. Ryszard **Szczepanik**, mgr Tadeusz **Gruberski**, mgr Danuta **Rostafińska**, mgr Andrzej **Bylicki** — za opracowanie metody zwiększania uzysku naftalenu ze smoły węglowej oraz za opracowanie metody wyodrębniania i rozdziela-

nia zasad pirydynowych, cennych surowców dla przemysłu chemicznego.

3. Inż. Henryk **Saganowski** — za opracowanie i wprowadzenie do przemysłu szeregu nowych metod produkcji wyrobów gumowych.

4. Nagroda zespołowa: Mgr inż. Władysław **Plaskura**, inż. Józef **Kuszeński**, mgr inż. Tadeusz **Ługowski**, mgr inż. Stanisław **Wein**, inż. August **Czajerek** — za zaprojektowanie i uruchomienie instalacji technicznej do produkcji kwasu azotowego metodą ciśnieniową.

Nagrody III stopnia

1. Nagroda zespołowa: Mgr inż. Stanisław **Drzewiński**, Edmund **Fraszczyński** technik mechanik, mgr inż. Adam **Kowalski**, Zenon **Kujawski** — konstruktor — za opracowanie konstrukcji i przekazanie do wykonawstwa serii przewijarek dla przemysłu włókna sztucznego i jedwabniczego.

2. Nagroda zespołowa: Mgr Zdzisław **Synowiedzki**, mgr Jan **Elsner** — za opracowanie i wprowadzenie do przemysłu metody produkcji penicyliny prokainowej.

3. Nagroda zespołowa: Dr Romuald **Dobrowolski**, inż. Józef **Bąk**, — za opracowanie metody i uruchomienie produkcji syntetycznych wosków emulgujących i półtwardych.

4. Nagroda zespołowa: Prof. dr Stanisław **Kielbasiński**, Alojzy **Mucha** — szef produkcji, Roman **Radwański** — technik chemik, Józef **Poznański**, mgr inż. Jerzy **Ruciński**, Włodzimierz **Skibiński** — naczelnny inżynier, Wacław **Palla** — kierownik działu produkcji — za opracowanie, przygotowanie i wprowadzenie do produkcji gumy podeszwowej mikroporowatej.

5. Inż. Zbigniew **Uljasz** — za zastosowanie krajowych tufów wulkanicznych do produkcji szkła.

ANKIETA CZYTELNICZA

„Głosu Pracy”

i Państwowych Wydawnictw Technicznych

Redakcja „Głosu Pracy” i Państwowe Wydawnictwa Techniczne ogłaszają ankietę czytelnicką, której najlepsze rezultaty zostaną nagrodzone.

Ankieta polega na udzieleniu odpowiedzi na następujące pytania:

1. Podaj tytuł i autora książki technicznej (lub książek) wydanej przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne, która pomogła ci w zdobyciu lub pogłębieniu twojej wiedzy zawodowej.

2. Jakie realne korzyści dało ci przeczytanie tej książki (np. opracowanie pomysłu racjonalizatorskiego, polepszenie jakości produkcji, opanowanie nowej techniki, udoskonalenie metod pracy, zwiększenie bezpieczeństwa pracy itp.)?

3. W jakim stopniu książka ta została spopularyzowana w twoim środowisku, jaką rolę w nim odegrała?

4. Jakie są dobre, a jakie złe strony tej książki (czy jest napisana w sposób jasny i zrozumiały, czy rysunki są czytelne i łatwe do zrozumienia, czy jest ich dostateczna ilość, czy druk jest odpowiedni dla czytelnika, czy i które części książki należałoby przerobić w następnym wydaniu i w jaki mianowicie sposób itd.)?

5. Na jakie tematy należałoby opracować nowe książki techniczne?

6. Czy wypożyczasz książki techniczne z biblioteki fabrycznej, związkowej lub innej? Jeżeli tak to z jakiej?

7. Czy kupujesz książki techniczne? U kogo — w księgarni, czy u kolportera zakładowego?

8. Jakie masz inne uwagi lub życzenia dotyczące książek technicznych?

Za najlepsze odpowiedzi przyznane będą ich autorom następujące nagrody:

3 nagrody po zł 400, 6 nagród po zł 300, 10 nagród po zł 200 oraz 50 nagród książkowych. Wyróżniające się odpowiedzi będą drukowane na łamach „Głosu Pracy” i honorowane według stawek autorskich.

Sąd konkursowy w składzie przedstawicieli: redakcji „Głosu Pracy”, Państwowych Wydawnictw Technicznych i Naczelnej Organizacji Technicznej ogłosi wyniki do dnia 15 października 1953 r.

W związku z powyższą ankietą czytelnicką, Naczelna Organizacja Techniczna i Państwowe Wydawnictwa Techniczne zwracają się z apelem do członków stowarzyszeń technicznych zrzeszonych w NOT o jak najszerze propagowanie ankiety i o zachęcanie do wzięcia w niej udziału przez cały aktyw techniczny poszczególnych zakładów pracy.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- Bartosiewicz S., Piechowicz M.: Nawilżanie gliny parą w przemyśle ceramiki budowlanej. 1953, s. 60, zł 3.50
- Derezin B. I.: Materiałoznawstwo poligraficzne. Tłum. z ros. W. Tarcikowski 1953, s. 379, zł 21.—
- Beski W.: Schematy czyszczarek młynskich. 1953, s. 64, zł 3.90
- Bielow M. W., Kartaszew I. P.: Mechanizacja pracochłonnych operacji. Tłum. z ros. W. Natanson. 1953, s. 32, zł 1.50
- Bogdanow S. G.: Metaloznawstwo i obróbka cieplna stali. Tłum. z ros. W. Chitruk. 1953, s. 260, zł 20.— (w oprawie)
- Ciborowski J.: Inżynieria chemiczna. Część III, 1953, s. 368, zł 45.— (w oprawie)
- Czajkowska J.: Próbkę geologiczne i rdzenie wiertnicze. 1953, s. 49, zł 3.—
- Dobroski J., Poppe J., Rudziński J.: Aparaty rentgenowskie. Instalacja, obsługa konserwacja. 1953, s. 132, zł 8.—
- Drecki A.: Naparzalnie niskoprężne. 1953, s. 186, zł 14.50
- Dubois J.: Technologia torfu. 1953, s. 224, zł 22.— (w oprawie)
- Eliasz S.: Szkodliwe drobnoustroje w przemyśle piwowarskim. 1953, s. 56, zł 3.—
- Gierdziejewski K.: Odlewnictwo. Wyd. 2 poprawione i uzupełnione. 1953, s. 356, zł 11.50
- Gisman S.: Opanowywanie górotworu w kopalniach węgla. 1953, s. 88, zł 5.—
- Karrer P.: Chemia organiczna. Tom I. Część II — VI. Tłum. z niem. zespół. 1953, s. 299, zł 24.50
- Klimienko K. J.: Sposoby podniesienia wydajności pracy w przemyśle maszynowym ZSRR. Tłum. z ros. E. Koch. 1935, s. 172, zł 10.90
- Kochanowski J., Służewski Z.: Walka z zakażeniem mięsa w produkcji. 1953, s. 72, zł 3.60
- Korczagin N. W., Nikolskij W. S.: Normowanie w kopalni. Tłum. z ros. H. Dębska. 1953, s. 124, zł 12.—
- Kosmaczew I. G., Liebediew N. A.: Ostrzarka anodowo-mechaniczna konstrukcji N. A. Liebediewa. Tłum. z ros. Z. Kościółek. 1953, s. 44, zł 2.30
- Kowalski F.: Użytkowanie i konserwacja sprzętu pożarniczego. 1953, s. 152, zł 8.70
- Kozłowski T.: Wytwarzanie i własności lotnych produktów koksowania. 1953, s. 64, zł 4.—
- Matalin A. A.: Podstawy wymiarowe i technologiczne. Tłum. z ros. W. Wasiljew. 1953, s. 150, zł 11.90
- Moisiejew S. Ł.: Mistrz organizator wzorcowego odcinka budowlanego. Tłum. z ros. L. Kołodzki. 1953, s. 62, zł 2.—
- Mones I. M.: Zastosowanie tarcz małej średnicy do budowy miejskich budowli podziemnych. Tłum. z ros. W. Szczek. 1953, s. 234, zł 15.—
- Myronowicz M.: Anodowe wytwarzanie powłok na aluminium. 1953, s. 56, zł 3.50
- Pindera J. T.: Zarys elastooptyki. 1953, s. 350, zł 28.— (w oprawie)
- Poszepczyński M.: Magazynowanie mięsa i jego przetworów. 1953, s. 122, zł 6.50
- Praca tkaczki na krośnie automatycznym do bawełny. Metoda inż. F. Kowalowa. 1953, s. 56, zł 3.—
- Radzicki K.: Wykrywanie i usuwanie wad wlewków stalowych. 1953, s. 52, zł 3.—
- Stapf H.: Podstawy chemii i technologii dla zatrudnionych w przemyśle. Tłum. z niem. Z. Bańkowski. 1953, s. 376, zł 28.50 (w oprawie)
- Syromiatnikow I. A.: Praca silników asynchronicznych. Tłum. z ros. B. Walentyłowicz, 1953, s. 224, zł 23.— (w oprawie)
- Taktyka walki z pożarami. Komenda Główna Straży Pożarnych. 1953, s. 170, zł 8.50
- Tierpigoriew A. M., Diemidow P. N., Protodiakonow M. M.: Maszyny górnicze do wybierania pokładów kopalin użytecznych. Tłum. z ros. L. Bellenstedt i O. Przysiecki. 1953, s. 512, zł 45.20 (w oprawie)
- Tołłoczko B.: Kotły parowe. Tom. I. Zeszyt 3. 1953, s. 75, zł 6.40
- Wojciechowski W.: Roboty malarskie w budownictwie. 1953, s. 131, zł 6.70
- Wykłady o mechanizacji robót górniczych. Zeszyt 4 — Planowanie i organizacja robót zmechanizowanych. Praca zbiorowa. Instytut Mechanizacji Górnictwa. 1953, s. 128, zł 12.—

W celu najszerszej popularyzacji czytelnictwa i krzewienia umiejętności korzystania z książki technicznej, zwłaszcza wśród nowych kadr przybywających do przemysłu, Państwowe Wydawnictwa Techniczne podjęły nowe wydawnictwo pod nazwą „Książka Techniczna“, przeznaczone dla fabryk, związków zawodowych, bibliotek, klubów techniki i racjonalizacji, urzędów, instytucji.

Biuletyn „Książka Techniczna“ zawiera dokładne informacje o treści i cechach wydawniczych książek PWT, które ukazały się ostatnio w sprzedaży księgarskiej oraz o książkach, których ukazanie przewiduje się w najbliższej przyszłości; zawiera ponadto recenzje dotyczące niektórych książek uprzednio wydanych, część artykułową i informacyjną oraz dział poradnictwa czytelniczego.

Biuletyn „Książka Techniczna“ rozsyłany jest bezpłatnie do fabryk, bibliotek, klubów techniki i racjonalizacji, kół zakładowych NOT, urzędów, instytucji, które zgłoszą do PWT, Warszawa, ul. Mazowiecka 2/4, zapotrzebowanie na stałe otrzymywania biuletynu „Książka Techniczna“. Dotychczasowym odbiorcom powielanego biuletynu PWT, biuletyn drukowany „Książka techniczna“ dostarczany jest nadal bezpłatnie bez specjalnych zgłoszeń.

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki

