

Stanisław Pilat

Paliwa syntetyczne w Polsce

**Referat wygłoszony na zebraniu plenarnem
Polskiego Komitetu Energetycznego dn. 6 czerwca 1936 roku (oryginalna
pisownia)**

Problem paliw syntetycznych w Polsce zdaje się być pozornie mało aktualnym. Krajowa konsumpcja benzyny jest bowiem wskutek minimalnej ilości automobili tak mała, że nawet skromna i ciągle malejąca produkcja ropy naftowej dostarcza paliwa w ilości, przekraczającej poważnie krajowe zapotrzebowanie. Kilka cyfr, wziętych z oficjalnej publikacji P. E. N. za rok ubiegły 1935, ilustruje te stosunki.

TABELA I.

Przeróbka ropy w r. 1935.	<u>50 925 wagonów</u>		
Wytwórczość benzyny	8 552 wagonów		
" gazoliny z gazu ziemn.	<u>3 777</u> "		
	12 329 wagonów		
Spożycie krajowe	6 616	"	53.66%
Wywóz zagranicę	<u>4 754</u>	"	46.34%
	11 370 wagonów		

Nawet gdybyśmy uwzględnili, że w postaci mieszanek spirytusowo-benzynowych jeszcze kilkaset wagonów alkoholu powiększa dodatkowo spożycie wewnętrzne, to nadmiar produkcji jest jeszcze tak poważny, że można mieć wrażenie, iż sprawa paliw syntetycznych jest muzyką dalekiej przyszłości.

W rzeczywistości jednak przedstawia się to zagadnienie nieco inaczej. Ilość samochodów, która decyduje o spożyciu paliwa płynnego, jest w Polsce tak mała (ok. 25 000), że już niewielkie powiększenie jej wywoła **brak benzyny w kraju**. O ile więc nie zdołamy odkryć nowych złóż ropnych i rozwinąć na nich nowych kopalń ropy, staniemy przed zagadnieniem importu surowca lub gotowego produktu, względnie przed koniecznością uzupełnienia braków produktu naturalnego produktem syntetycznym. Rozpatrując surowce, a poniekąd i techniczne możliwości, jakimi Polska do tego celu rozporządza, widzimy trzy drogi, które mogą doprowadzić do zwiększonej produkcji materiałów pędnych, mianowicie:

1. rozkład termiczny ciężkich frakcyj ropy naftowej, a więc olejów, na benzynę, t. zw. krasing;
2. zamiana węgla brunatnego lub kamiennego na paliwa płynne przez uwodornienie lub ekstrakcję;
3. synteza całkowita lekkich węglowodorów przez redukcję tlenku węgla przy użyciu węgla lub gazów ziemnych jako surowców.

Stanisław Pilat

Paliwa syntetyczne w Polsce

Referat wygłoszony na zebraniu plenarnym cz. 2

Pierwsza metoda opiera się na produktach naftowych jako surowcu i ma tę niezaprzeczoną zaletę, że stanowi sposób fabrykacji w ostatnich 15 latach dokładnie opracowany i w dwóch naszych rafinerjach od kilku lat stosowany. Natomiast sprawa surowca do tego procesu poważnie ogranicza ilości, jakieby przy obecnym stanie produkcji ropy można tą metodą uzyskać. Z zestawień P. E. N. wynika, że mamy około 6 500 wag. rocznie olejów lekkich i smarowych, którebyśmy mogli przerobić przez kraking na około 3 000 wag. benzyny. Przyjmuję, że spożycie nafty świetlnej nie pozwala na użycie jej jako materiału wyjściowego do fabrykacji benzyny. Również nie zostanie zużyty na ten cel nadmiar parafiny, jako produktu zbyt drogiego.

Jeśli chodzi o stronę techniczną tego procesu, to polega on w zasadzie na ogrzewaniu płynącego przez system rur surowca do temperatur zwykle około 450°, w których następuje rozpad większych cząstek na mniejsze. Rozróżniamy kraking w fazie płynnej lub parowej, zależnie od tego, czy przegrzewamy cięższe oleje pod ciśnieniem jako płyny, czy też przeprowadzamy je najpierw w stan pary, a następnie pary te przegrzewamy.

Oba urządzenia krakingowe znajdujące się w Polsce, systemu Cross, mają łączną wydajność 15-20 wag. dziennie. Instalacje te są z powodu małego zapotrzebowania benzyny motorowej przeważnie nieczynne, co wynika z tego, że produkcja benzyny krakingowej wynosiła w r. 1935, według zestawień P. E. N., ogółem tylko 102 wagonów.

Rozkład termiczny gazu ziemnego nie daje dotąd, mimo licznych prac w tym kierunku, rezultatów, któreby pozwalały spodziewać się, że na tej drodze będzie można większe ilości płynnego paliwa w razie potrzeby uzyskać. Doświadczenia prowadzone w ostatnich latach w licznych laboratoriach dadzą się ująć w ten sposób, że można wprowadzić działaniem wysokich temperatur (około 1 200 °C) otrzymać z gazu ziemnego, wzgl. z metanu, węglowodory płynne typu benzolu, jednak uzyskane wydajności (ok. 6%) są zbyt małe, a temperatury reakcji zbyt wysokie, aby móc na tej metodzie oprzeć fabrykację płynnego paliwa.

W Polsce, gdzie dysponujemy praktycznie nieograniczonymi zasobami węgla i bardzo poważnymi ilościami gazu ziemnego, produkcja paliw syntetycznych z tych materiałów wyjściowych nie jest praktycznie ograniczona ilością surowca i może być wskutek tego dostosowana do zapotrzebowania. Istnieje zatem teoretyczna możliwość daleko idącej motoryzacji, opartej na własnych materiałach pędnych. Przeróbka węgla kamiennego lub brunatnego może być prowadzona albo przez ekstrakcję, albo przez uwodornienie, albo też drogą zupełnej syntezy z tlenku węgla i wodoru przez gaz wodny.

Ekstrakcja węgla kamiennego w temperaturach bliskich do temp. rozkładu węgla, t. j. około 400° C, mieszaninami tetraliny i krezolu według pomysłu Pott'a i Brachego pozwala uzyskać z węgla około 80 % i więcej stałej substancji, wolnej zupełnie od popiołu. Ekstrakt ten, o konsystencji smoły, może być podobno użyty wprost jako paliwo w silnikach Diesela, a w każdym razie jest doskonałym materiałem do dalszej przeróbki przez uwodornienie. Ponieważ metoda ta jest stosunkowo nowa, więc nie mamy jeszcze technicznych danych z jej przebiegu, w każdym jednak razie należy przypuszczać, że będzie ona miała dla przeróbki węgla poważne znaczenie.

Stanisław Pilat
Paliwa syntetyczne w Polsce
Referat wygłoszony na zebraniu plenarnym cz.3

Porównanie składu chemicznego węgla kamiennego i brunatnego, teru węglowego, ropy naftowej z benzyną według tabeli II, wskazuje, że przy przemianie węgla na materiały pędne musimy zrealizować dwa postulaty. Z jednej strony należy zwiększyć zawartość wodoru w drobinie, z drugiej - wielkie drobinę rozbić na mniejsze.

TABELA II.
Skład chemiczny paliw *)

	%C	%H	%O, N, S
Węgiel kamienny	82	5,5	12,5
Ter z węgla kamiennego	87	6,6	6,4
Węgiel brunatny	70,5	6,0	23,5
Ropa naftowa	85	11,0	4,0
Benzyna	85,7	14,3	-
Metan	75	23	-

*) **M. Pier. Chem. Fabrik 8. 54 (1935).**

Zrealizowanie tych postulatów przeprowadził pierwszy **F. Bergius** w szeregu znanych prac, rozpoczętych jeszcze w r. 1910, a ujawnionych w zgłoszeniu patentowym z r. 1913. Zasadniczym pomysłem było użycie wysokich ciśnień wodoru (ok. 200 atm), przy równoczesnym zastosowaniu wysokich temperatur - ok. 400 °C. Jeśli abstrahujemy od działania stalowych ścian autoklawów i tlenku żelaza, mającego na celu usunięcie połączeń siarkowych, to reakcja według pierwotnego pomysłu Bergiusa przebiegała bez katalizatora. Pokazało się jednak, że węgiel wchodzi w reakcje trudno i że korzystniejszy przebieg uwodornienia da się osiągnąć przez wprowadzenie do procesu pasty z węgla sproszkowanego z olejem; w tych warunkach można było osiągnąć zamianę 80-90% substancji węgla na materiały płynne.

Wielkie techniczne znaczenie upłynnienia węgla zawdzięczamy pracom **I. G. - Farben**, która, po wielu doświadczeniach przygotowawczych, wybudowała w Leuna w r. 1927 próbne techniczne urządzenie do otrzymywania syntetycznego paliwa z węgla brunatnego. Z biegiem lat i doświadczeń urządzenie to powiększano tak, że gdy w jesieni roku ubiegłego miałem sposobność urządzenia to zwiedzać, produkcja benzyny osiągnęła 100 wag. dziennie. Dla porównania należy przypomnieć, że produkcja benzyny całej Polski wynosi niespełna 40 wag., spożycie krajowe - niespełna 20 wag. dziennie.

Doświadczenia I. G. Farben wykazały przede wszystkim, że przez zastosowanie odpowiednich katalizatorów, odpornych na działanie zatruwające siarki, reakcja przyłączenia wodoru zostaje tak przyśpieszona, że unika się w zupełności powstawania mazistych substancji przez polimeryzację olefinów. Jako katalizatorów użyto siarczków molibdenu i wolframu, przyczem początkowo (w 1925 r.) pracowano tylko w fazie parowej. To znaczy, że ter węglowy zamieniano na parę i te pary w strumieniu wodoru przy ciśnieniu 200 atm i temp. 450 °C prowadzono nad katalizatorami. Ponieważ prężność cząstkowa par ciężkich składników teru jest nawet w temperaturach około 450 °C stosunkowo niewielka, przeto z konieczności pracowano z wielkim nadmiarem wodoru, i te okoliczności obniżyły znacznie wydajność aparatury. Okazała się więc konieczność przeprowadzenia reakcji przemiany wysokodrobinowych surowców w benzyny o małym ciężarze drobinowym w dwóch etapach. W pierwszym etapie ter węglowy lub węgiel zawieszony w oleju, zadany katalizatorem w wielkim rozdrobieniu, przemienia się w lekki olej, przyczem reakcja z wodorem zachodzi w fazie płynnej. W drugim stadium przeprowadza się pary tego oleju z wodorem nad stale umieszczonymi katalizatorami, przyczem otrzymuje się jako produkt końcowy benzynę.

Stanisław Pilat

Paliwa syntetyczne w Polsce

Referat wygłoszony na zebraniu plenarnym cz.4

Zależnie od doboru temperatur, koncentracji wodoru i rodzaju surowca można w szerokich granicach zmieniać jakość produktów, stosując się do potrzeb. Tak np., pracując tylko w fazie płynnej, w niskich temperaturach – ok. 400 °C – i używając jako surowca ciężkich olejów, można polepszać znacznie ich własności. Stosując niskie temp. w fazie parowej, możemy rafinować benzynę lub benzol. Można też lekki olej przy rozkładzie utrzymanym w wąskich granicach zamieniać na naftę świetlną. Wreszcie pracując w wyższych temperaturach – około 500 °C – uzyskujemy uboższe w wodór paliwa syntetyczne o charakterze aromatycznym i wybitnych własnościach przeciwstukowych. Jeśli dodamy, że w tej samej aparaturze i analogicznych warunkach zamienia się na syntetyczną benzynę węgiel brunatny i kamienny, to widzimy, że opisywany sposób fabrykacji jest niezmiernie elastyczny i daje się w wysokim stopniu przystosować do różnorodnych warunków pracy.

Techniczny rozwój tej metody nasuwał szereg trudności w doborze odpowiednich materiałów i konstrukcji wytrzymałych na długotrwałe działanie wysokich temperatur, wielkich ciśnień i korodującego wpływu siarki, a także i samego wodoru. Główna część aparatury, t. j. przestrzeń, w której się odbywa reakcja przyłączania wodoru i rozkładu większych drobin na mniejsze, ma postać pionowo ustawionych grubościennych rur, sporządzonych ze specjalnych gatunków stali. Aby uchronić tę kosztowną część aparatów przed odwęglającym działaniem wodoru, a także przed korozją, zastosowano wewnątrz rur wyłożenie z czystego żelaza, które stosunkowo małym kosztem może być wymienione. Korozja występująca w innych częściach aparatury ma swe źródło w zawartej w większości surowców siarce. Okazało się, że dobrą ochronę daje pocynkowanie aparatów, tak prowadzone, że powierzchnia zostaje pokryta stopem cynku i żelaza.

Reakcja przyłączania wodoru jest wyraźnie egzotermiczna. Skutkiem tego przy zwiększeniu prędkości reakcji zapomocą aktywnych katalizatorów i podwyższeniu dzięki temu ilości przerabianego surowca, licząc na czas i pojemność aparatury, można ograniczyć podgrzanie materiału do temperatur wystarczających do rozpoczęcia reakcji. Temperatury te wynoszą dla węgla około 400 °C, zaś przy uwodornieniu w fazie parowej – około 250 °C. Ponieważ straty ciepła przez promieniowanie są małe, przeto okazuje się, że trzeba reakcje hamować, aby temperatura nie przekroczyła optymalnych granic. Osiągnięto unormowanie reakcji przez doprowadzanie w odpowiednim miejscu zimnego oleju, względnie zimnego wodoru.

Trudności innego rodzaju powodował przy syntezach opartych na węglu, szlam, tworzący się z popiołu oraz tych części węgla, które nie uległy upłynnieniu. I w tym wypadku aktywność katalizatora okazała się czynnikiem decydującym. Im katalizator aktywniejszy, tem zupełniejsze przeprowadzenie węgla w płyn, a więc tem mniejsza ilość części nieupłynnionych.

Reakcja prowadzona na węglu kamiennym pozwoliła na uzyskanie z tonny węgla gazowniczego 600 kg benzyny o liczbie oktanowej 66 - 68, która przez 10%-owy dodatek alkoholu podwyższa się na 73 - 76, a przez dodatek czteroetylku ołowiu da się jeszcze dalej podnieść.

Paliwa syntetyczne w Polsce

Referat wygłoszony na zebraniu plenarnym cz.5

Niepodobna w ramach krótkiego referatu omówić wyczerpująco sprawy upłynnienia węgla, należy jednak zwrócić uwagę, że problem ten jest w zupełności rozwiązany pod względem technicznym i że mamy już w Europie dwa urządzenia – po jednym w Anglii i w Niemczech – które w bardzo wielkich rozmiarach węgiel brunatny i kamienny zamieniają na paliwo syntetyczne.

T A B E L A III.
Uwodornianie węgla brunatnego *)

	A	B
Zawartość C w %	68	68
Zawartość bitumów w %	13	8
Wydajność produktów w % na C		
Benzyna	33	37
Oleje smarowe	13	13
Parafina	11	7

*) **M. Pier.** *Chem. Fabrik* 8. 46 (1935).

Z formalnego punktu widzenia, zamiana węgla przez uwodornienie na płynne paliwo syntetyczne jest raczej rodzajem odbudowy wysokodrobinowej substancji węglowej, i to odbudowy tak prowadzonej, aby w głównej części dochodziła do substancji zawierających w drobinie od 5 do 15 atomów węgla, co właśnie odpowiada benzynom, otrzymanym z rop naftowych.

Równoległe z temi pracami rozwijała się w Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung w Mülheim, pod kierunkiem prof. **F. Fischera**, metoda przetwarzania węgla, względnie gazu ziemnego, na produkty płynne, która to metoda, w przeciwieństwie do opisanej poprzednio, stanowi rzeczywistą syntezę, w najbardziej ścisłym tego słowa znaczeniu.

Punktem wyjścia licznych prac prof. Fischera była obserwacja dawniejszych badaczy, jak Sabatier z r. 1902, że tlenek węgla (CO) może być przy użyciu niklu jako katalizatora zredukowany do metanu. W tej dawniejszej formie reakcja ta nie budziła jeszcze wystarczającego praktycznego zainteresowania i dopiero w r. 1925 w rękach Fischera i Tropscha dała nieoczekiwany rezultat, mianowicie redukcję tlenku węgla do węglowodorów o większych drobinach. Zasadniczym warunkiem tego pod względem przemysłowym interesującego efektu był odpowiedni dobór katalizatorów, aktywowanych przez odpowiednie dodatki. Początkowo pracowano katalizatorami żelaznymi i kobaltowymi, z których pierwsze aktywowano miedzią i alkalicznymi, drugie - tlenkiem cynku. W ciągu systematycznych badań nad katalizatorami tej reakcji ustalono, że najlepsze są katalizatory kobaltowo-torowe, osadzone na ziemi okrzemkowej, i to zarówno ze względu na wydatek syntezy, jak na odporność przeciw zatruciu.

T A B E L A IV.
Katalizatory *)

	Wydajność w g/m ³ gazu	Zmniejszenie aktywności w 80% po:
Fe Cu na krzem . strącony	28	8
Ni Mn Al " "	105	45
Co Th " "	110	60
Co Th Cu " "	105	60
Cu Th " rozłoż.	105	25
Co Ni " stopiony	85	12

*) **F. Fischer,** *Brennsolf-Chemie* 16, 1 (1935)

Stanisław Pilat

Paliwa syntetyczne w Polsce

Referat wygłoszony na zebraniu plenarnem cz.6

Mieszanie gazów, tlenku węgla i wodoru w stosunku 1 : 2, otrzymuje się działaniem pary wodnej na koks, względnie pary wodnej na gaz ziemny w wysokich temperaturach.

Widzimy więc, że w tym wypadku mamy do czynienia z zupełną syntezą paliwa, przyczem surowcami są koks i woda. Ten fakt nie jest bez znaczenia dla kopalnictwa węglowego, ponieważ, jak wiadomo, zbyt koks nastęcza często trudności, podczas gdy gaz, smoła węglowa i benzol łatwo znajdują odbiorców.

Ale nie tylko koks może służyć jako surowiec przy tym systemie fabrykacji. Również można użyć do tego celu gazu ziemnego, który, wchodząc w wysokich temperaturach w reakcję z parą wodną, daje mieszaninę tlenku węgla i wodoru, na której ten sposób fabrykacji paliwa syntetycznego jest oparty.

Reakcja redukcji tlenku węgla do węglowodorów jest reakcją wybitnie egzotermiczną i każdy metr sześć. przereagowanego gazu wydziela około 600 Kal, które muszą być odprowadzone, aby nie przekroczyć optymalnej temperatury, która przy użyciu kobaltowego katalizatora waha się w granicach 180 – 200 °C. Najciekawszym z praktycznego stanowiska kosztów inwestycyjnych jest jednak to, że reakcja, w przeciwieństwie do bezpośredniego uwodorniania węgla, przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym. Wskutek tego przeprowadzenie tej syntezy, przynajmniej w półtechnicznych aparatach, jest bardzo proste. Gaz wodny, wzbogacony w wodór znanymi sposobami, przechodzi przez oczyszczalnik, mający na celu usunięcie siarki i połączeń siarkowych, któreby zatruły katalizator, i wchodzi do aparatu kontaktowego, w którym umieszczony jest katalizator. Celem odprowadzenia ciepła przewidziane jest w aparacie kontaktowym chłodzenie olejem tak, że temperatura utrzymuje się w optymalnych granicach 180-200 °C. Urządzenia kondensacyjne dla węglowodorów płynnych oraz urządzenia adsorbcyjne dla produktów pod zwykłym ciśnieniem gazowych, jak propan i butan, uzupełniają aparaturę.

Wydajność produktów przedstawia się tak, że z 1 m³ gazu, zawierającego około 29% CO i 58% H₂, otrzymuje się 100 – 120 g płynnych produktów, zamiast teoretycznego wydatku, który powinien wynosić około 180 g.

Interesujący jest skład produktów na tej drodze otrzymanych, w których, obok lekkich i cięższych benzyn, otrzymuje się także stałą parafinę o bardzo wysokim, około 80 °C i wyżej leżącym punkcie topienia.

T A B E L A V.

Produkta syntezy z gazu CO+2H₂ na kontakcie kobaltowym *)

	Temp. wrzenia	% wag.	% obj. olefinów
Gazol.	niżej 30°	4	50
Benzyna	30 – 200°	62	30
Olej	wyżej 200°	23	10
Parafina z oleju	topl. 50°	7	-
Parafina z kontaktu . . .	topl. 70-80°	4	-

*) F. Fischer, *Brennstoff-Chemie*, 16, 1 (1935).

Paliwa syntetyczne w Polsce

Referat wygłoszony na zebraniu plenarnym cz.7

Otrzymana benzyna wrząca między 50 a 180 °C ma liczbę oktanową 47; dodatek czteroetylklu ołowiu podwyższa ją na 70 – 80. Olej po odparafinowaniu przedstawia typ paliwa w rodzaju oleju gazowego. Jest zrozumiałe, że przez polimeryzację olefin zawartych w tych benzynach, np. zapomocą chlorku glinu, można je zamienić na oleje smarowe, względnie przez estry kwasu siarkowego w wyższe alkohole.

Jeśli porównamy omówione zasadnicze sposoby otrzymania paliw syntetycznych (tabela VI), to widzimy, że bezpośrednie uwodornianie węgla kamiennego lub brunatnego, teru węglowego lub pozostałości dystalacyjnych przebiega w wysokich temperaturach i wysokich ciśnieniach, wymaga zatem skomplikowanych i kosztownych urządzeń, które mogą być rentowne dopiero przy bardzo wielkich rozmiarach urządzenia.

T A B E L A VI.

Porównanie syntetycznych metod otrzymywania paliw

	I.- G. - Farben	Fischer
Inwestycja	wielka	niższa
Materiał	surowy	chem. czysty
Wydajność	95%	65%
Ciśnienie	150 – 200 atm	1 atm
Temp. °C	350 – 480	180 – 250
Katalizatory	tanie	drogie
Aparatura	stal specjalna	blacha kotłowa

Synteza zupełna według Fischera nie wyszła dotąd ze stadjum półtechnicznych doświadczeń, trudno więc porównywać ją z bezpośrednim uwodornianiem. O ile jednak można wnioskować na podstawie dotychczasowych wyników, to punkt ciężkości tej metody będzie leżał raczej w ekonomicznym rozwiązaniu otrzymania i oczyszczenia gazu wodnego, a nie w przejściu od tego pośredniego produktu do syntetycznego paliwa. Ponadto zdaje się, że system może być zrealizowany także w mniejszych jednostkach, co niewątpliwie w naszych skromnych warunkach musi być wzięte pod rozwagę. Fakt, że posiadamy w Polsce poważną produkcję gazu ziemnego i, jak się zdaje, wielkie możliwości dalszego jej rozwoju, pozwala przypuszczać, że synteza według Fischera mogłaby przy sprzyjających warunkach mieć u nas powodzenie. Nasz gaz ziemny jest idealnie czystym surowcem, którego użycie nie będzie wymagało kosztownych urządzeń oczyszczających i pozwoli na długotrwałe użycie katalizatorów bez obawy ich zatrucia przez zanieczyszczenia siarkowe, od jakich gaz wodny otrzymany z koksu nigdy nie jest wolny.

Powyższe wywody uprawniają do wniosku, że produkcja paliw syntetycznych w Polsce jest możliwa przy użyciu którejkolwiek ze znanych metod, ponieważ posiadamy zarówno węgiel, jak i gaz ziemny – podstawowe surowce tego rodzaju fabrykacji. Kiedy do tej fabrykacji będzie można przystąpić, to zależy z jednej strony od rozwoju motoryzacji i zapotrzebowania paliwa płynnego, z drugiej – od stanu produkcji ropy, która na należyty stopniu rozwoju jest ciągle jeszcze najtańszym źródłem paliwa płynnego.

Literatura

1. Pott, Broche, *Brennstoffchemie* 14, 452 (1933).
2. M. Pier, *World Petr. Congress*, London 1933, str. 290.
3. P. Pier, *Chem. Fabrik* 8, 45 (1935).
4. C. Bosch, *Chem. Fabrik*, 7, 1 (1934).
5. K. Gordon, *World Petr. Congress* 1933, str. 318.
6. F. Fischer, H. Tropsch, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 59, 830, 923 (1936).
7. F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoffchemie* 7, 97 (1926).
8. F. Fischer, *Brennstoffchemie* 17, 24 (1936).
9. P. K. Frolich, P. Wiezewich, *Ind. Eng. Chem.* 27, 1055 (1935).