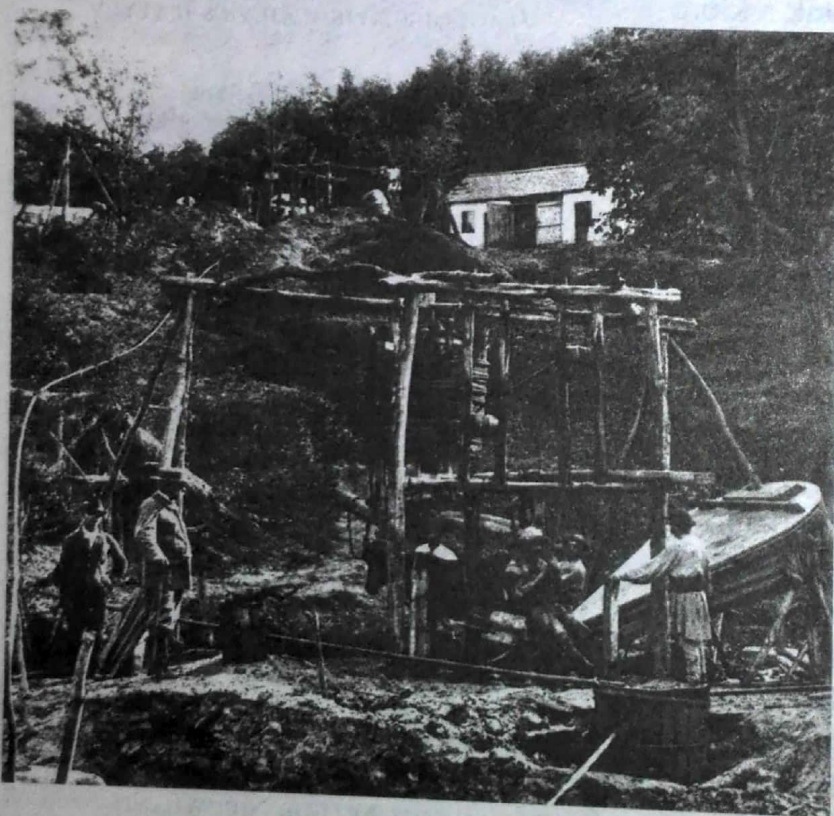


A KŐOLAJTÓL A MŰBENZINIG

A kőolajat ősidők óta ismerték, de mindössze csak néhány területen tudták hasznosítani. Mai ismereteink mellett ez szinte hihetetlennek tűnik. A 18–19. században a kőolaj iránt fokozatosan nőtt az érdeklődés. A 18. század első harmadában Oroszországban, a század közepén Krakkó környékén, a század végén pedig már Burmában ástak kutakat a kőolaj kitermelésére. 1830 körül jelentek meg az első kézi erővel működtetett „fúrótornyok”, és – egyszerű merítéssel, később szivattyúzással – csekély mélységből termelték ki a kőolajat. A módszer messze elmaradt az artézi vizek és kősóbányászat 100–200 méteres mélységig hatoló fúrásaitól. Ez a technika különösen a kősóbányászat terén fejlődött nagyot: olyan kősótelepek feltárását is megkezdték, melyhez a szokásos bányászati módszerekkel nem férhettek hozzá. A fúrással azonban lehetővé vált olyan csőrendszer kiépítése, melyben vizet juttatva a mélybe, kioldották a sót, majd a sós oldatot kiszivattyúzták és feldolgozták.



A KŐOLAJBÁNYÁSZAT KORAI MÓDSZERE

Az ásott kőolajkútba a munkást köteleken engedték le, hogy bőrszakokba gyűjtse a beszivárgó olajat. A levegőt a mélyben fűjtatóval frissítették.

szivárgó „szénolaj”-ból paraffinolajat⁶⁶, az amerikai *Abraham Gesner* (1797–1864) pedig hasonló terméket, „kerozint” (kerosz, gör. = viasz) állított elő. Gesner ismereteit a trinidadi bitumen és aszfalt vizsgálataiból merítette, és szabadalmait⁶⁷ az 1853-ban

⁶⁶ J. Young: BP. 1850. október 17., US. Pat. 1852. március 23.


⁶⁷ A. Gesner: US. Pat. Nos. 11203, 11204, 11205, 1854

A kőolajat lényegében egyszerű, folyamatos desztillálással néhány frakcióra bontották, s ezeket a termékeket használták fel évszázadokon keresztül, többek között a gyógyászatban is. Világítási célokra a paraffint, majd a petróleumot találták alkalmasnak. A fejlődést ekkor még mindössze néhány ötlet jelzi: a petróleum elkülönítésére Le Bel 1845-ben például vízgőz-desztillációt ajánlott, a kenőolajok minőségi vizsgálatára pedig 1831-ben Charles Dolfuss bevezette a viszkozimétert. Ilyen termékeket azonban máshonnan is nyertek. *James Young* (1811–1883), Faraday aszszisztense 1847-ben a derbyshire-i szénbányában elő-

megalakult „Asphalt Mining and Kerozene Gas Company” alkalmazta különböző termékek előállítására.

Az amerikai kőolajfúrás története a 19. század közepén érdekes módon kapcsolódott a kősóéhoz. Ohióban (Duck Creek) 1841-ben azt tapasztalták, hogy egy sórétegekbe beszivárgó kőolaj okozta. Lényegében így járt nem sokkal később Samuel M. Kier pittsburghi vállalkozó, amikor 120-150 méteres mélyfúrás során a felszínre anyagtól megtisztítsa, de hiába: kősója eladhatatlan maradt, és a vállalkozását csőd fenyegette. Ekkor jutott eszébe, hogy a kőolajtartalmú terméket talán gyógyszerként hozhatná forgalomba, hiszen akkoriban a petróleumot gyógyszerként is árusították.

**KIER'S GENUINE
PETROLEUM!**



OR ROCK OIL!
A NATURAL REMEDY,
Prepared from a Well 400 feet deep, and possessing wonderful Curative Powers, in Diseases of the
CHEST, WIND-PIPE AND LUNGS;
ALSO, FOR THE CURE OF
DIARRHŐA, CHOLERA, PILES.
Rheumatism, Gout, Asthma, Bronchitis, Scrofula or King's Evil;
BURNS AND SCALDS,
Neuralgia, Tetter, Ring-worm, Obstinate Eruptions of the Skin, Blotches and Pimples on the Face;
ITEL, DRAFNES, CHRONIC SORE EYES, KRYSIPELAS,
Feels in the Bones and Joints, and all that class of Disorders in which ALTERNATIVE OR PURIFYING MEDICINES are indicated.
Put up by S. M. KIER, CANAL BASIN, Pittsburgh.
FOR SALE HERE!

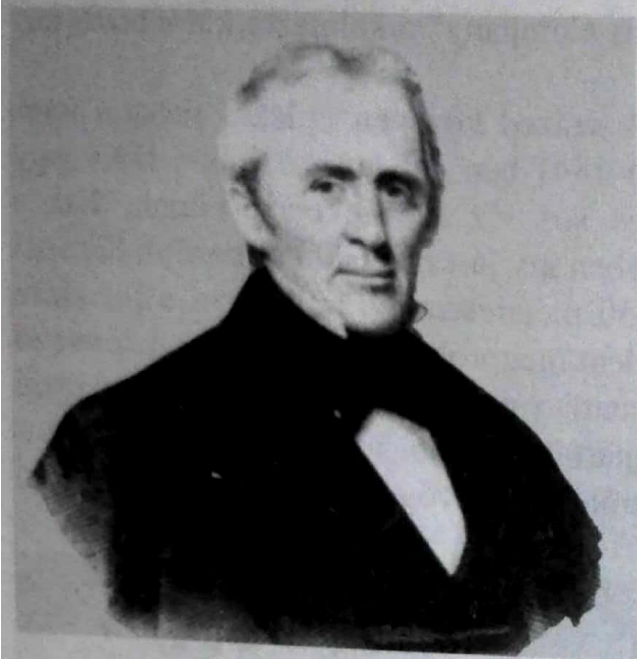
**A KIER FÉLE
PETROLEUM!**



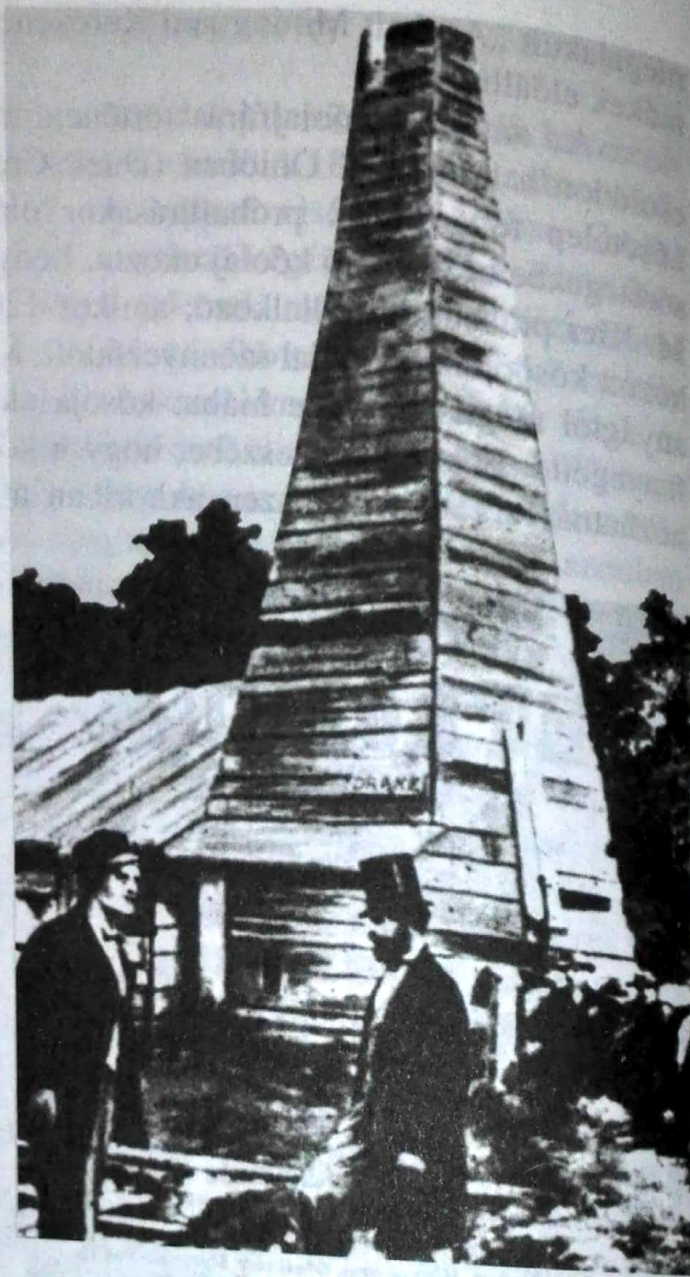
VAGY KŐOLAJ!
mint
TERMÉSZETES EREDETŰ
gyógyszer, onál egy 400 láb mély kőből termelék ki, csodálatos gyógyhatást
**MELLKAS, LÉGCSŐ ÉS
A TŰDŐ BETEGSÉGEIRE**
elégén hatásosnak bizonyult a
**HASMENÉST KOLERÁT,
ARANYERET,**
REUMÁT, KŐGÉVÉNYT, ASZTMÁT, BRONHITISZT, GÖRÖNYKÖRT,
EGÉST ÉS LEFORRAZÁST
ÉS BANTALAJAKAT, BŐRÉRT MANDAGS BŐRNYITÉSÉK, AZ ARGÉNYÉRT ÉS BATTANÁSÁRT
EPELÉNY SŰNÉTSÉN, KRONKUS SZEMBETEGSÉGEK, ORRÁNG
GRONT ÉS KÖLÉTI IÁRDALMAK ÉS MINDEN OLYAN BETEGSÉGET GYÓGYÍTÁSÁ
RA AMEDDIG:
helyett, helyett gyógyszerek használhatók
Forgalmazza S. M. KIER, CANALBASIN, Pittsburgh,
ÁRUSÍTÁS ITT!

KIER EREDETI ÉS MAGYARRA FORDÍTOTT GYÓGYSZERCÍMKÉJE

Üvegcséje hangzatos címkéjén felsorolta mindazokat a betegségeket, amelyek gyógyítására terméke alkalmas, kiemelte, hogy az ő gyógyszere „valódi”, természetes eredetű, aminek hangsúlyozására még a fúrótorony képét is rányomatta. Állítólag e címke látán merült fel *George H. Bissel* (1821–1884) ipari vállalkozóban az ötlet, hogy a kőolajat mélyfúrással hozza a felszínre. E célból 1854. december 30-án megalapította a „Pennsylvaniai Kőolaj Társaságot” (Pennsylvania Rock Oil Company), a világ legelső kőolajipari cégét, miután alkalmas kőolajforrásra is bukkant a Titusville melletti Hibbard farm területén. A kőolajból mintát küldött *Benjamin Sillimannak* (1779–1864),



BENJAMIN SILLIMAN ARCKÉPE



DRAKE A NEVEZETES KŐOLAJFÚRÓ TORONY MEL-
LETT 1859-BEN

a Yale Egyetem kémiaprofesszorának, aki 1855-ben tudománytörténeti jelentőségű dolgozatában⁶⁸ számolt be a kőolajvizsgálat eredményeiről. A kőolaj desztillációjával pontosan meghatározott hőmérsékletközönként frakciókat különített el, valamint megmérte a frakciótermékek sűrűségét és sajátságait. A különböző hőmérséklet-tartományban szedhető termékek közül külön kiemelte a világítóolaj céljaira megfelelő petróleumot és a gyertya készítésére alkalmas paraffinvaszt. Silliman nemcsak a kőolaj – későbbiek szempontjából fontos – frakcionált desztillációjának tudományos alapjait fektette le, hanem felfedezte a magasabb hőmérsékleten átpárlódó, nagymolekulájú szénhidrogének hőbontását, a krakkolás alapelvét is.

Miután Bissel magkapta a kedvező véleményt a kőolajmintáról, megbízta *Edwin L. Drake*-et (1819–1880) a Titusville melletti kőolajforrás feltárásával. 1859. augusztus 27-e nevezetes nap volt, Drake megvalósította a világ első mélyfúrásos kőolajfeltárását, és a mélyből hatalmas erővel tört a felszínre a „fekete arany”, ahogyan később a nyers kőolajat elnevezték! A környéken talán senki sem gondolt arra, hogy a pennsylvaniai olajmezők fejlődésének ez csak a kezdeti lépése volt. Ám Drake korántsem fejezte be munkáját, sőt a tapasztalatok alapján hamarosan újabb olajkutakat épített: a pennsylvaniai híres Oil Creek 1859. augusztus 27-én kezdett olajat termelni.

⁶⁸ B. Silliman: Report on the Rock Oil or Petroleum from Venango Country, Pennsylvania, with Special Reference to Its Use for Illumination and other Purposes, New Haven, 1855

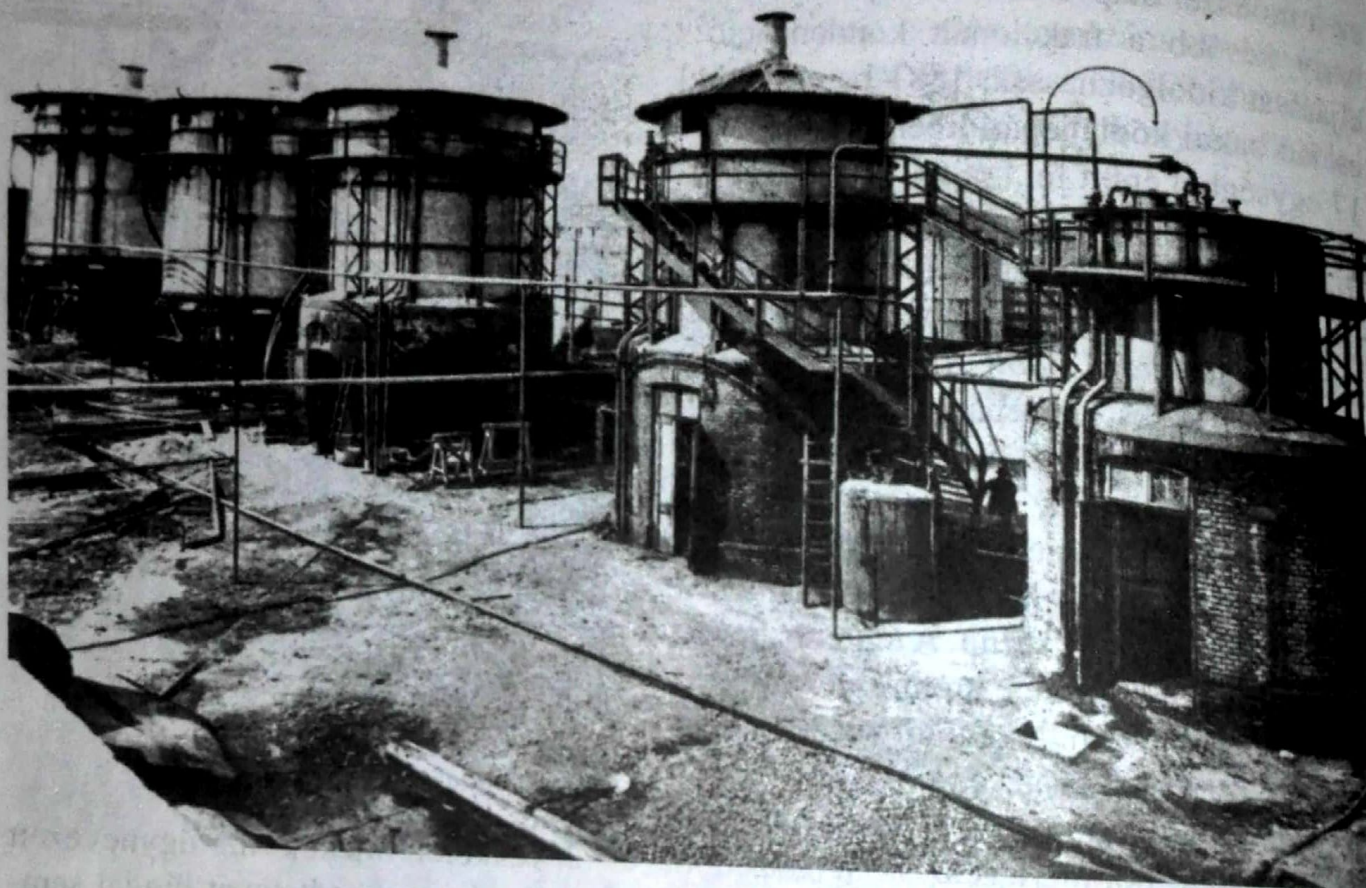


AZ OIL-CREEK-I KŐOLAJFÚRÓ TORNYSOK

Alig egy évtized alatt Észak-Amerikában, Kanadában a fúrótornyok tömegét építették, megváltoztatva ezzel a vidék képét. A példát világszerte követték. A kőolaj bányászatára, feldolgozására és tisztítására hamarosan társaságok alakultak, így például Amerikában John Rockefeller 1870-ben megkezdte a Standard Oil szervezését. 1861-ben már megkezdődött az amerikai kőolaj szállítása Európába: elsőként az Elisabeth Watts nevű hajó futott be London kikötőjébe 901 barrel (barrel, ang. = hordó⁶⁹) petróleummal a fedélzetén. Európában is fellendült a kőolajipar, kezdték feltárni az európai olajmezőket, amelyek közül a romániai és a galíciai kutak adták a legtöbb olajat. A legnagyobb lehetőségeket azonban a bakui olajvidék tartogatta, s valóban itt koncentráldott az európai és amerikai technika minden eredménye. Itt azonban sok jelentős helyi problémát kellett leküzdeni. Az első fúrótornyok beállítására 1873-ban amerikai szakembereket hívtak Bakuba, s e hely rövidesen Európa leggazdagabb olajforrása lett.

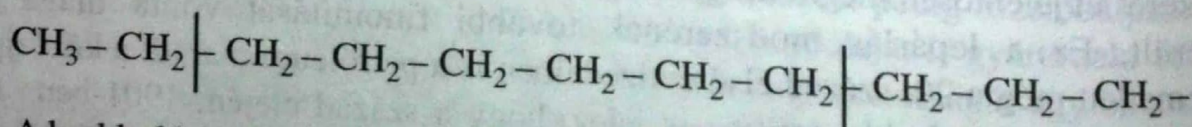
A kőolajkutak fúrásához alkalmas fúrófejre volt szükség: Drake még kovácsoltvas fúrófejet használt, amelyet gyakran kellett cserélni, hamar tönkrement. A francia bányászakértők felvetették, hogy a kemény kőzethez miért nem alkalmaznak gyémántot, hiszen 1864-ben George Auguste Leschot genfi órásmeister már feltalálta a gyémántfúrófejet, s ezt 1867-ben a párizsi világkiállításon be is mutatták. A találmányt örömmel vették át az amerikai kőolajbányászok is. 1884-ben az angol Robert Beart pedig felfedezte az úgynevezett „rotary fúróeljárást”, amelynél egy külső csőben elhelyezett forgórudazat végén lévő fúrófejjel végezték a fúrást, s eközben a csőrendszerbe vizet vezettek a fúrófej hűtésére és a kőzetpor eltávolítására.

Ekkoriban kezdték kiaknázni a kőolajat Mexikóban, Kanadában, az Egyesült Államok északi területein és a Közel-Keleten. 1915-ben pedig a világon először alkalmazták Magyarországon, Nyitra mellett az Eötvös-ingát a kőolaj felkutatására.



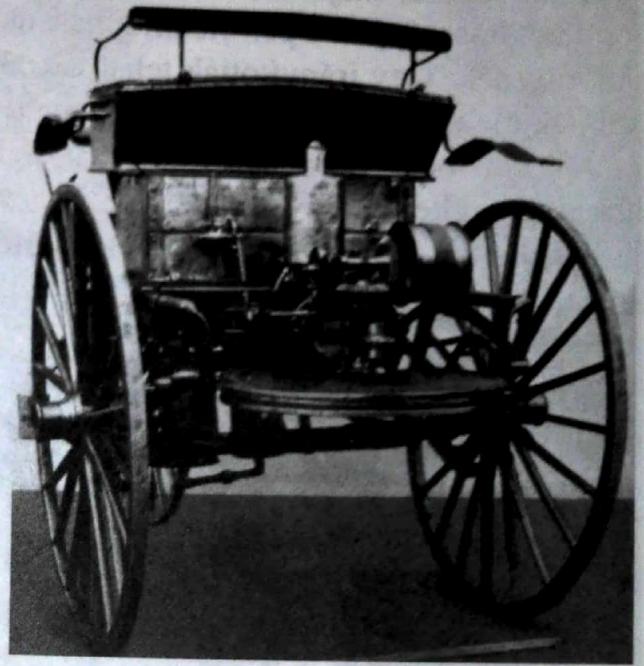
KŐOLAJLEPÁRLÓK ÉS KÉNSAVAS TISZTÍTÓK

1862-ben Amerikában a világítóolaj mennyiségének növelésére vezették be azt az eljárást, amellyel a bőségesen rendelkezésre álló fűtőolajat hőbontással petróleum-má alakították. A módszer alapelvét Silliman már kidolgozta, s a hőbontás lényege az volt, hogy a nagy szénatomszámú szénhidrogénláncok „széttördelésével” a petróleum-frakciónak megfelelő, kisebb szénatomszámú szénhidrogének nyerhetők. Ezért is nevezték ezt az eljárást krakkolásnak (to crack, ang. = törni, szakítani). Ezzel a módszerrel különböző vegyületek képződtek, attól függően, hogy hol következett be a láncszakadás:

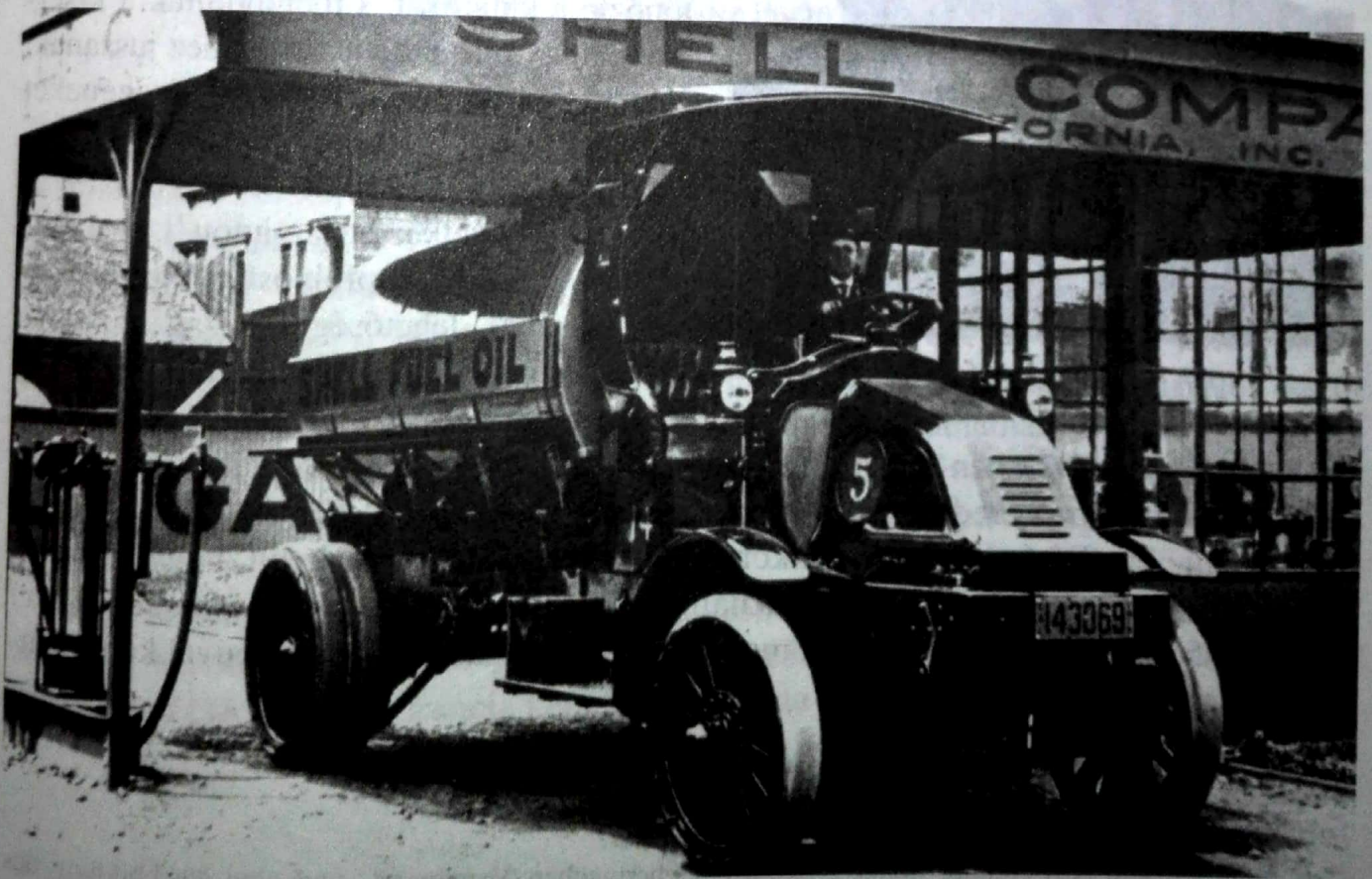


A krakkolás során a telített és főleg a telítetlen vegyületek egész sora keletkezett, sőt legtöbbször elemi szén is kivált. A kis szénatomszámú szénhidrogének gázként távoztak: a krakkgázok jelentős mennyiségű telítetlen szénhidrogént tartalmaztak, de ekkoriban ennek még kevés figyelmet szenteltek, bár 1865-ben James Young ezzel a módszerrel paraffinolajat bontott le. Csupán 1890 körül fogtak hozzá többen is a krakkolási módszer alaposabb vizsgálatához, sőt szabadalmakat is váltottak ki az eljárásra, mint például James Dewar és R. Redwood.

A kőolaj igazi jelentőségére csak a robbanómotorok feltalálását követően, 1861-ben felfedezte a négyütemű gázmotort, de bár *Nikolaus August Otto* (1832–1891) már foglalkozott. 1881-ig a gázmotor három üttörője: *Wilhelm Maybach* (1846–1929), *Gottlieb Wilhelm Daimler* (1843–1900) és *Otto* együtt dolgozott. Munkájuk eredményeként 1885-ben elkészült az első motorkerékpár. Az első gépkocsit *Carl Friedrich Benz* (1844–1929), illetve *Maybach* és *Daimler* konstruálta egymástól függetlenül 1886-ban. *Rudolf Diesel* (1858–1913) pedig 1892-ben felfedezte a gyújtógyertya nélküli „Diesel-motort”, amelyet egy évvel később szabadalmaztatt, és 1897-től megkezdődött gyártása is. Az autó készen állt arra, hogy meghódítsa a világot, s meg is hódította! De működtetéséhez az eddig haszontalannak vélt benzinekre volt szükség: a kőolaj benzinfra-



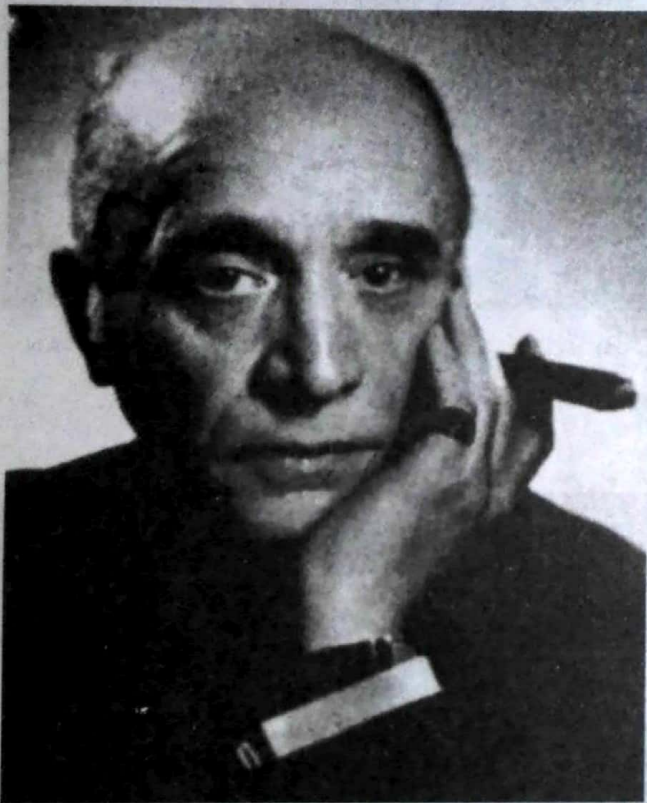
BENZ HÁROMKEREKŰ GÉPJÁRMŰVE 1886-BAN



A SAN FRANCISCO-I SHELL BENZINKÚT 1915-BEN

ciójának a jelentősége megnövekedett. Ezután már a benzin lett a legkeresettebb termék, sőt a kőolajból nyert benzinmennyiség a 20. században már elégtelennek is bizonyult. Ugyanakkor a világításra használt petróleum iránti igény az olcsó gázvilágítással, majd az elektromos világítás bevezetésével jelentősen csökkent. Így érthető, hogy éppen a petróleumot használták fel arra, hogy belőle krakkolással benzint készítsenek. Úgy irányították tehát a krakkolás kémiai folyamatát, hogy a benzinfrakciónak megfelelő szénhidrogéneket nyerjenek.

Eközben a krakkgázok felhasználásának a lehetőségeit is keresték, hiszen a krakkolás elterjedésével a keletkező gázok mennyisége is nőtt. Igaz, fűtőgázként is használhatták, de a vegyészek felismerték, hogy dús olefintartalma miatt gazdaságosabban is lehet értékesíteni. Erre dolgozták ki az úgynevezett polimerbenzin gyártását.



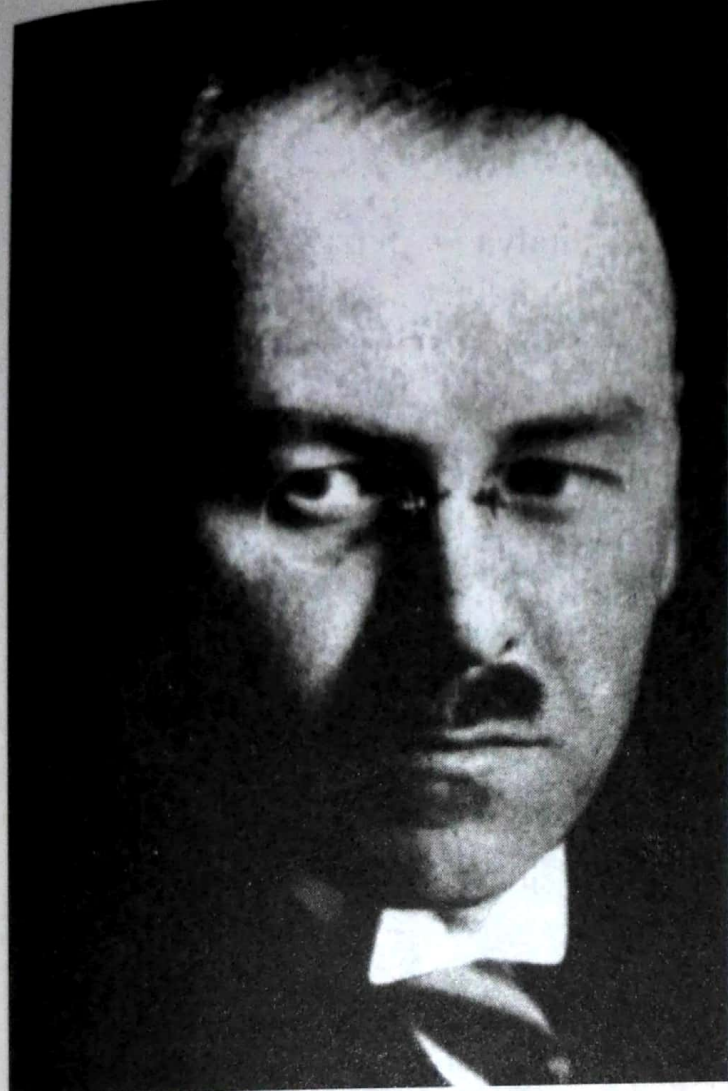
FRIEDRICH BERGIUS ARCKÉPE

Nagy nyomáson, kb. 600 °C hőmérsékleten (majd kisebb nyomáson is) katalizátorok hatására a telítetlen szénhidrogének nagyobb molekulákká egyesültek: polimerizálódtak. Ipatyev és H. Pines 1932-ben már paraffin-olefin gázelegyből is benzint készített.

A benzint tehát közvetlenül vagy közvetve a kőolajból állították elő. A rohamosan növekvő szükséglet azonban újabb módszerek kidolgozására is ösztönözte a kutatókat, s megindultak a kísérletek, hogy más úton is benzinhoz jussanak. Kézenfekvő volt, hogy a szénhidrogéneket szénből és hidrogénből szintetizálják. *Friedrich Bergius* (1884–1949) már 1912-ben erre a következtetésre jutott⁷¹, és 1916-tól már a „széncseppfolyósítás” ipari megvalósításának lehetőségeit vizsgálta, de a munka során számos gyakorlati nehézség merült fel. Szabadalma alapján az I. G.

Farbenindustrie 1927-ben kezdte meg a folyékony tüzelőanyagok gyártását, de csak 1935-ben sikerült az eredeti módszer módosításával az eljárást benzin előállítására is alkalmazni. Az eljárás különösen akkor vált értékkessé, amikor kiderült, hogy rosszabb minőségű barnaszénket is felhasználhatnak ilyen célra, amire *Varga József* (1891–1956) hívta fel a figyelmet a magyarországi barnaszén vizsgálataival kapcsolatban.

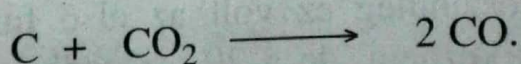
⁷¹ F. Bergius: Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle (Nagy nyomás alkalmazása a kémiai folyamatokban és a kőszénképződés folyamatainak utánzása), Doct. Diss. 1912



HANS TROPSCH ÉS FRANZ FISCHER ARCKÉPE

A szén volt az alapanyaga annak a benzinszintézisnek is, amelyet *Franz Fischer* (1877–1947) és *Hans Tropsch* (1889–1935) dolgozott ki 1923 és 1925 között. Az események ezzel kapcsolatban óhatatlanul visszavezetnek a szén égési folyamatainak korábbi vizsgálataihoz. A világítógáz-gyártásról már szó esett, s csupán technikai érdekességként említjük meg, hogy a kőszén föld alatti elgázosítását Angliában Wilhelm Siemens 1867-ben már javasolta. A módszer lényege az volt, hogy nem szükséges a szenet kibányászni a világítógáz előállításához, hanem az éghető szén-monoxidból és metánból álló gázelegyhez úgy is hozzájuthatnak, hogy a zárt szén-telepbe fúrással két csőrendszert juttatnak, és a közöttük lévő szenet a föld mélyében begyűjtják és elégetik. Az égés az egyik csövön bejuttatott levegővel volt szabályozható.

A világítógáz képződési feltételeit, a szén-monoxid és -dioxid egyensúlyának⁷² függését a hőmérséklettől és gáztérfogatoktól 1899 és 1900 között *Octave Leopold Boudouard* (1872–1901) francia kémikus határozta meg:



⁷² A Boudouard-egyensúlynál a jórészt CO- (+N₂ a levegőből!) tartalmú, úgynevezett generátorgázzról van szó, amelyet CO₂, kevés H₂ stb. szennyez.

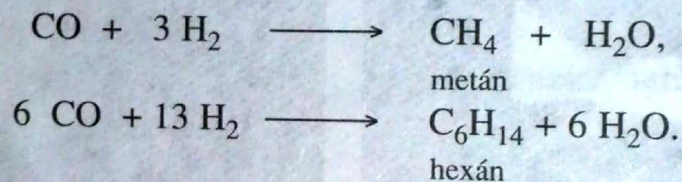
A Fischer–Tropsch-féle eljárásnál a szén elégetésével termelt hőt használták fel az izzó kokszra fúvatott vízgőz hőelnyelő reakciójához, melynek során szén-monoxid és hidrogén keletkezett:



A képződő gázelegyet – a víz hőbontására utalva – „vízgáznak” nevezték. Fischer és Tropsch technikailag a vízgázból indult ki, amelyet „szintézisgázzá” alakítottak úgy, hogy a szén-monoxid és hidrogén arányát a kívánt szintézisnek megfelelően beállították, és a gázt megtisztították a szennyezésektől. Ennek elérésére a vízgáz szén-monoxid-tartalmát katalizátor segítségével néhány száz fokon szén-dioxiddá alakították túlhevített vízgőzzel:



és a szén-dioxidot eltávolítva hidrogéngázhoz jutottak, amelyet a szintézisnek megfelelő arányában hozzákevertek a vízgázhoz. A Fischer–Tropsch-eljárás új fejezetet nyitott a szerves vegyiparban! A szintézisgázból ugyanis a legkülönbözőbb vegyületeket állíthatták elő, ha ehhez az egyéb feltételeket biztosították. Így például egyszerűsítve:



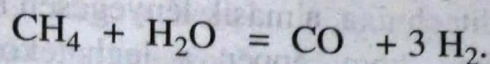
A reakciók lejátszódása a gyakorlatban korántsem ilyen egyszerű. A szintézisgázból készített benzín valójában telített és telítetlen szénhidrogéneket is tartalmazott, és mindig kellett a gáznemű szénhidrogének által okozott veszteséggel is számolni. Katalizátorokkal azonban befolyásolni lehetett, hogy zömében milyen vegyületek keletkezzenek a reakcióban. A módosított Fischer–Tropsch-szintézis oxigéntartalmú szerves vegyületek, például metil-alkohol előállítására is alkalmas volt:



A 20. század közepe felé a szintézisgázt már főleg földgázból készítették, és ezzel visszakanyarodtunk a történetben a kőolajhoz, amelynek a földgáz legtöbbször kísérője, néhol pedig önálló földgáztelepek is előfordulnak.

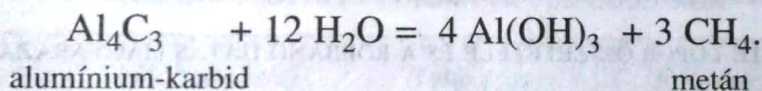
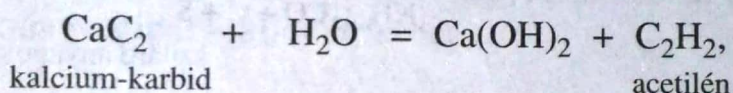
A természetes földgázkitöréseket az ókorban is ismerték, de a kőolajbányászat során óhatatlanul „találkoztak” e gázkitörésekkel. A kőolajréteg fölött elhelyezkedő nagynyomású földgáz „segítette” a kőolajbányászokat abban, hogy a belső nyomás hatására a kőolaj a csöveken át a felszínre jusson, sőt „feltörjön”. 1884-ben az amerikai Georg Westinghouse azonban fúrásakor nem kőolajat talált, hanem hatalmas földgáztelepre bukkant. Valószínűleg ez volt az első fúrással feltárt földgázforrás. Sokáig nem tudtak vele mit kezdeni, de a 20. században előbb fűtőgázként, majd a század közepétől szintézisgázként hasznosították. A földgáz jórészt metánból áll, bár ismerünk olyan előfordulásokat is, amelyekben a gáz 40-50%-át szén-monoxid alkotja. A metántartalom azonban már sokféle lehetőséget kínált a vegyészek számára.

Legfontosabb felhasználása kétségtelenül a szintézisgáz előállítása volt, miután a metán katalizátorok jelenlétében 1000 °C hőmérsékleten a vízgőzzel reagál:



A reakció már ismerős, és a földgáz ebből a szempontból kiindulási alapanyagként jutott fontos szerephez akkor, amikor a vízgáz helyett bevezették. A kőolaj és a földgáz iránti érdeklődés a 19. század második felétől napjainkig állandóan nőtt, s nagyjából 1930-tól már önálló petrokémiai iparról beszélhetünk⁷³.

A kőolaj iránti érdeklődés növekedése ismét felvetette a kőolaj keletkezésének kérdését. Korábban Mengyelejev és Le Bel, majd 1905-ben Moissan is a kőolaj szerves eredetét hirdette. Moissan abból a kísérleti tényből indult ki, hogy a fém-karbidok vízzel szerves vegyületekké alakulhatnak:



Feltevése szerint a karbidok képződésére nagy nyomásokon lehetőség van a kőszéntelepeken, és ezek az elbomlásakor keletkező egyszerűbb szénhidrogének az adott körülmények között nagyobb molekulájú vegyületekké alakulhatnak. 1906-ban más elképzelés látott napvilágot: Carl Engler és H. Höfer a kőolajat szerves eredetűnek ítélte. Szerintük a földtörténet során a tengerrészek elzáródásakor a víz párolgása következtében a sótartalom annyira feldúsult, hogy az élőlények benne elpusztultak, s e szervezetek a tengerfenéken felhalmozódtak. A levegőtől elzárt térben a zsír és más szerves anyagok bomlásnak indultak, és anaerob (oxigént nem igénylő) baktériumok hatására képződött a kőolaj. Elképzelésüket számos tudományos vizsgálat is alátámasztotta. Így például a kőolajban található nitrogéntartalmú vegyületek, amelyek nem keletkezhetek volna a fém-karbidokból. Megállapították, hogy a kőolaj optikai aktivitást mutat, ami csak szerves eredet esetén várható, és a kőolajból olyan mikrobákat tenyésztettek ki, amelyek nagy nyomáson és levegőtől elzártan is képesek voltak például a zsírok lebontására. A további kutatások során a kőolajból az élő szervezetekben előforduló bonyolult és jellegzetes szerkezetű – például porfin- és szteránvázis – vegyületeket is sikerült elkülöníteni.