

a također se koristi kao osnovica za oporezivanje poljoprivredne proizvodnje ostvarene na zemljištu.

U Jugoslaviji se utvrđivao čisti katastarski prihod sve do 1946. godine. On je prvi put utvrđen od 1869. do 1885. godine za područja koja su bila u sastavu bivše Austro-Ugarske na taj način da su za svako uzorno zemljište pojedine kulture i klase obavljena opažanja i ustanovljeni prosječni prihodi određenih proizvoda i prosječni materijalni troškovi proizvodnje. Na temelju ovih elemenata i uz primjenu tržišnih cijena izračunate su visine katastarskog čistog prihoda. Revizija ovih vrijednosti obavlja se periodično, i to za područje Slovenije, Istre i Dalmacije u vremenu od 1896. do 1900. godine, a za užu Hrvatsku, Slavoniju, Srijem i Vojvodinu u vremenu od 1909. do 1913. godine.

Na području Bosne i Hercegovine čisti katastarski prihod bio je utvrđen jedino za katastarsku kulturu šuma, dok je za ostale kulture utvrđivan samo bruto-prihod. Međutim, pored spomenutih vrijednosti, u Bosni i Hercegovini 1916. godine bila je utvrđena i vrijednost zemljišta, kao jedan novi pokazatelj, koji je uveden u katastar zemljišta i koji je služio kao osnovica u prvom redu pri otkupu zemljišta, a i za druge svrhe.

Za ostala područja, koja su bila nepremjerena, čisti katastarski prihod utvrđen je tek 1928. godine, nakon donošenja Zakona o neposrednim porezima.

Godine 1946. u Jugoslaviji je bio napušten sustav oporezivanja poljoprivredne proizvodnje na osnovi katastra zemljišta, pa je bila otpala potreba njegovog daljeg praćenja. Međutim, Zakonom o porezima građana iz 1952. godine ponovo je uveden sustav oporezivanja poljoprivredne proizvodnje prema katastru zemljišta, ali je umjesto čistog katastarskog prihoda prihvaćen katastarski prihod kao osnovica za razrez poreza i drugih obveza od zemljišta.

Katastarski prihod, kakav je prihvaćen u Jugoslaviji, obuhvaća dva oblika prihoda ostvarena iz poljoprivrede, i to prihod od ratarske (biljne) proizvodnje i prihoda od stočarstva, koji se može ostvariti krmom proizvedenom na određenom zemljištu.

Katastarski prihod utvrđuje se za svaki katastarski kotar i iskazuje ljestvicom katastarskog prihoda za određeni katastarski kotar. Prema tome, ljestvica katastarskog prihoda za jedan katastarski kotar jest visina katastarskog prihoda za svaku klasu svake katastarske kulture zemljišta, koja postoji na tom području, za površinu od jednog hektara (tabl. 1).

Tablica 1  
LJESTVICA KATASTARSKOG PRIHODA IZ 1964. GODINE ZA  
KATASTARSKI KOTAR VARAŽDIN

Katastarska kultura	Katastarski prihod u dinarima za klasu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
oronica	1400	1300	1130	960	770	610	370	185
vrt	3800	2400	1700	—	—	—	—	—
voćnjak	980	870	770	660	550	440	—	—
vinograd	1320	1110	900	720	590	450	340	225
livada	620	550	490	450	400	320	210	120
pašnjak	170	140	120	100	75	50	—	—
šuma	200	180	150	120	90	70	50	25
trstik	140	90	40	—	—	—	—	—

Od ponovnog uvođenja katastarskog prihoda u naš sustav oporezivanja poljoprivredne proizvodnje, on je jedinstveno utvrđen za cijelu zemlju 1953, 1959. i 1964. godine. Ustavnim promjenama iz 1971. godine utvrđivanje katastarskog prihoda prenjeto je u nadležnost republika i pokrajina, pa su ove obavile njegovo ponovno utvrđivanje za svoja područja u razdoblju od 1974. do 1977. godine.

LIT.: L. Heeg, Etude sur le cadastre. La Concorde, Lausanne 1923. — Th. Dreux, Le cadastre et l'impôt foncier. F. Lefebvre, Paris 1933. — Le cadastre, le livre foncier et la réforme agraire. Ministarstvo financija — Odjeljenje katastra i državnih dobara, Beograd 1936. — F. Mašek, Posemkovy katastr. Ministarstvo financija, Prag 1948. — B. Ungarov, Prilog povijesnom proučavanju katastarskih radova u Dalmaciji. Geodetski list br. 10-12, Zagreb

1950. — G. Moncada, In catasto italiano. Ministero delle finanze—Direzioe generale del catasto e dei servizi tecnici erariali, Roma 1953. — R. Herbin et H. Peberau, Le cadastre français. Les éditions—Francis Lefebvre, Paris 1953. — M. Tomić, Stanje državnog premjera i katastra zemljišta u FNRJ. Savez društava geodetskih inženjera i geometara FNRJ, Zagreb 1953. — M. Tomić, Ekonomski elementi u katastru zemljišta i problematika u vezi s njima. Društvo geodeta Hrvatske, Novi Sad 1955. — E. Dawson and V. L. O. Sheppard, Lang registration. Colonial office, London 1956. — F. G. Larsson, Land registration in developing countries, Institut of Surveing and Mapping, Diyatalawa, Ceylon 1970. — Ž. Seissel, Javna izmjera i registracija vlasništva zemljišta u SAD. Geodetski list br. 4-6, Zagreb 1976.

M. Tomić

**KATRAN**, opći naziv tekućih do polutekućih produkata koji se dobivaju termičkom razgradnjom prirodnih organskih tvari. Ti se produkti razlikuju jedni od drugih, već prema tome iz koje su sirovine dobiveni, tj. podrijetlom. Na temelju toga svrstavaju se u četiri temeljne skupine: katrani kamenog ugljena, katrani drvnog ugljena, tresetni i drvni katrani. (O drvnom katranu v. *Drvo, kemijska prerada*, TE3, str. 443). Tresetni katrani nemaju nikakvo tehničko značenje, pa se gradivo ovog članka ograničava na najvažnije o katranima kamenog i mrkog ugljena.

Kao sporedni produkt pri karbonizaciji drva, drvni katran bio je poznat već u pretpovijesno doba. Antički Egipćani već su ga upotrebljavali za različite svrhe. Ugljeni katrani pojavili su se već s prvim pokušajima koksiranja kamenog ugljena u XVI st. kao neprikladni sporedni proizvodi. Poteškoće oko disponiranja tim proizvodima raste su sve više, pogotovo nakon što je 1802. u SAD, a 1811. u Evropi počela industrijska proizvodnja gradskog (rasvjetnog) plina. U to doba katran kamenog ugljena počeo se upotrebljavati kao gorivo, kao sredstvo za zaštitu drva i metala, te za impregnaciju krovne ljepenke. Prvo postrojenje za preradu tog katrana (destilacijom) počelo je radom 1830. u Edinburghu. Od proizvoda te preradbe u prvim desetljećima njena razvoja najvažnija su bila teška katranska ulja, koja su se upotrebljavala za impregnaciju željezničkih pragova i građevnog drva.

Pedesetih godina prošlog stoljeća počela je u Njemačkoj i proizvodnja katrana mrkog ugljena, koji je služio kao sirovina za dobivanje rasvjetnog ulja (solarola) i parafina.

Potkraj prošlog stoljeća, kad se proizvodnja koksa počela naglo razvijati pod utjecajem ekspanzije crne metalurgije, katran kamenog ugljena postao je glavni izvor sirovina za veliku organskokemijsku industriju. Istodobno se potrošnja ulja od tog katrana proširila njihovom upotrebom za ispiranje benzena iz gradskog koksnog plina (kao tzv. Solvayevog ulje), za loženje i za pogon motora, te zajedno s katranskom smolom za cestogradnju. Smole katrana kamenog ugljena počele su se zatim mnogo upotrebljavati kao vezivo za briketiranje.

Početkom dvadesetih godina našeg stoljeća po prvi put je iz katrana mrkog ugljena dobiveno gorivo upotrebljivo za karburatorski pogon motora. Malo kasnije pojavila se proizvodnja koksa od smola katrana kamenog ugljena, kao važne sirovine za izradbu industrijskih elektroda. Upotreba smola od katrana kamenog ugljena za te svrhe i danas raste pod utjecajem razvoja proizvodnje aluminija.

Jače se proizvodnja katrana mrkih ugljena počela razvijati od sredine tridesetih godina, kad su ti proizvodi postali donekle zanimljivi kao sirovine za dobivanje ulja za loženje i goriva za motore hidrogenacijom. Međutim, i dalje je preradba katrana mrkih ugljena ostala ograničena uglavnom na lokalno značenje u specijalnim uvjetima samo u nekim, pretežno evropskim zemljama.

Antracenska i teška ulja katrana kamenog ugljena danas se još upotrebljavaju i za dobivanje čađe.

Procesi nastajanja katrana u biti su sasvim slični procesima nastajanja svih ostalih proizvoda termičke razgradnje ugljena (v. *Ugljen*). Pri tom se također radi o pirolitičkom cijepanju ugljikovodika u lakše i teže hlapljive spojeve.

## KATRAN KAMENOG UGLJENA

Katran kamenog ugljena uglavnom se dobiva kao sporedni proizvod degazacije (isplinjanja) kamenog ugljena. Među tim proizvodima najvažniji su katrani koji se dobivaju visokotemperaturnim (na 900--1300°C) procesima koksiranja i proizvodnje gradskog plina. (Od svjetske je proizvodnje katrana više od 80% katran od visokotemperaturnih procesa proizvodnje metalurškog koksa.) Katrani kamenog ugljena dobiveni niskotemperaturnim (ispod 700°C) degaziranjem (švelovanjem) mnogo su manje važni, jer se tim procesima prerađuju mnogo manje količine ugljena (radi proizvodnje švelnog koksa koji se u nekim razvijenim industrijskim zemljama upotrebljava kao briketirano bezdimno gorivo). Količine katrana koje se dobivaju gazifikacijom (rasplinjavanjem) kamenog ugljena vrlo su male i za praksu bez značenja.

Karakteristike i sastavi švelnih i visokotemperaturnih katrana kamenog ugljena (tabl. 1, tabl. 2) bitno se razlikuju. Također se razlikuju karakteristike i sastavi visokotemperaturnih katrana kamenog ugljena dobivenih koksiranjem i različitim postupcima proizvodnje gradskog plina. To je posljedica velikih razlika procesa nastajanja katrana u različitim uvjetima. Velika osjetljivost i složenost procesa nastajanja katrana ne dopušta točan opis tih razlika. Iz podataka u tabl. 1 i 2 može se samo razabrati da se tzv. primarni katran, koji se inače dobiva švelovanjem, procesom nastajanja visokotemperaturnog katrana dehidratira i aromatizira. (Temeljni procesi pri tom su dehidratacija hidroaromatskih spojeva, cijepanje i dehidrogenacija alkana, ciklizacija time nastalih i inače prisutnih alkana, zatim aromatizacija i dealkilacija aromatskih spojeva.)

Tablica 1  
NAJVAŽNIJE KARAKTERISTIKE RAZLIČITIH KATRANA KAMENOG UGLJENA

	Katrani od koksiranja	Katrani od proizvodnje gradskog plina		Švelni katrani
		u horizontalnim retortama	u vertikalnim retortama	
Gustoća na 20°C	1,14...1,25	1,15...1,33	1,07...1,16	0,96...1,14
Sadržaj naftalena(%)	5...12	3...8	0...4	0...2
Sadržaj fenola (%)	0,5...5	0,5...4	5...11	10...45
Čvrsti alkani (%)	tragovi	tragovi	0...5	3...15
Ostatak od koksiranja (%)	12...40	15...40	15...30	5...15
Netopljivo u benzenu (%)	2...20	20...45	2...8	0,5...10
Pepeo (%)	<0,5	<0,5	<0,5	<1,5
Voda (%)	<5	<5	<5	<5

Na sastav katrana kamenog ugljena utječe i tretman pri njegovoj kondenzaciji iz koksno (odnosno gradskog, švelnog) plina. Obično se kondenzira dvostepeno, najprije direktnim, pa indirektnim hlađenjem vodom, uz uklanjanje ostataka u plinu elektrostatičkom precipitacijom (v. Čišćenje plinova, TE3, str. 121). Pri direktnom hlađenju u plinu raspršna voda u daljem procesu kondenzacije apsorbira amonijak, sumporovodik, cija-

Tablica 2  
DESTILACIJSKA ANALIZA RAZLIČITOG KATRANA KAMENOG UGLJENA

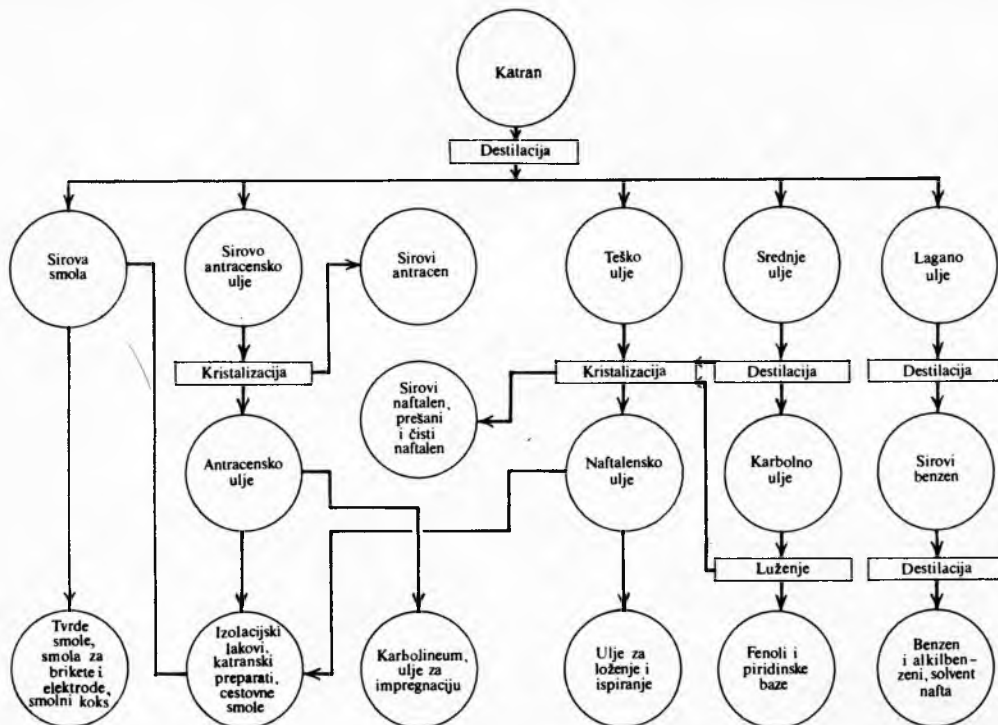
Frakcija i njeno područje vrelišta	Količina frakcije (% od katrana)			
	Katrani od koksiranja	Katrani od proizvodnje gradskog plina		Katrani od švelovanja
		u horizontalnim retortama	u vertikalnim retortama	
lagano ulje do 180°C	0,2...2	1...4	1...4	0...12
srednje ulje 180...230°C	3...10	6...9	8...12	2...23
teško ulje 230...270°C	7...15	9...12	11...13	8...22
270...300°C	3...7	3...5	6...8	5...10
300°C do smole	12...30	9...13	7...15	10...30
smola (točka razmekšavanja 67°C)	45...65	55...70	50...60	30...50

novodik, klorovodik i druge slične sastojke plina, te s dijelom čvrstih čestica iz plina stvara suspenziju koja se emulgira u katranu.

U katranu prisutna voda nepriličan je sastojak za njegovu dalju preradbu, najviše zbog njene velike topline isparivanja (peterostruke od topline isparivanja prisutnih aromatskih spojeva) i zbog vrlo korodivnog djelovanja (osobito zbog disocijacije u njoj prisutnog amonij-klorida u amonijak i klorovodik na temperaturama destilacije, iznad 250°C), pa se obično uklanja prije dalje preradbe. Najjednostavnije se to izvodi raslojavanjem sirovog katrana višednevnim mirovanjem na 60°C. Pri tom se zbog manje gustoće na površini izlučuje vodeni sloj (tzv. amonijačna voda), koji se povremeno otače, a sadržaj vode katrana smanji se za 1...2%. Uspješnije se amonijačna voda izdvaja iz katrana u posudama pod tlakom na 100...200°C. Time se sadržaj vode katrana može smanjiti na 1...1,5%.

Iz katrana izdvojena amonijačna voda također je nepriličan sporedni proizvod. Usprkos neekonomičnosti, danas se ona obično prerađuje u dušična gnojiva, jer se kao opasan kontaminant ne smije ispustiti u okolicu.

Temeljna preradba katrana kamenog ugljena zapravo je destilacijsko frakcioniranje kojemu su proizvodi katranska ulja i katranska smola. U širem smislu se pod temeljnom preradbom katrana (sl. 1) razumijeva još i preradba katranskih ulja i smola



Sl. 1. Principijelna shema temeljne preradbe katrana kamenog ugljena

u jednostavne proizvode (npr. smole za različite specijalne svrhe, smolni koks, lakove, katranske preparate, ulja za impregnaciju, loženje i ispiranje, različite aromatske ugljikovodike, fenole, otapala). U preradbju katrana ubraja se i oplemenjivanje hidrogenacijom (v. *Hidrogenacija*).

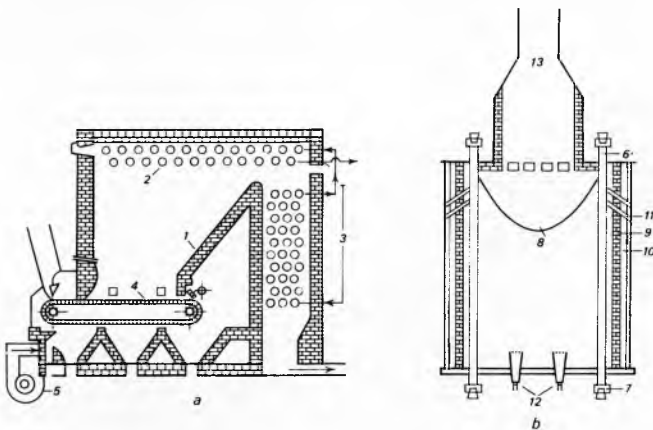
### Destilacija katrana kamenog ugljena

Moderni su postupci destilacije katrana kamenog ugljena kontinuirani. Među ostalim, prednost kontinuiranih postupaka destilacije katrana jest u tome što omogućuju veće iscrpke vrednijih frakcija, katranskih ulja (~50%, za razliku od ~46% u šaržnim postupcima) na račun manje vrijednih smola. Osim toga, kontinuiranom izvedbom destilacije eliminira se pri šaržnoj izvedbi nužna redestilacija mješavine srednjeg i teškog ulja, a dobiveno naftalensko ulje može se direktno dalje prerađivati kristalizacijom.

Svi kontinuirani postupci imaju neke zajedničke elemente. U njima se katran najprije predgrije izmjenom topline s produktima i prije početka destilacije ugrije pod tlakom na temperaturu dehidratacije, predviđenu režimom procesa. Zatim se ekspandira u koloni za dehidrataciju, pri čemu se zajedno s vodom otpari i lako ulje. Destilat se kondenzira i lako ulje odvoji se od vodenog sloja u posebnom separatoru, a dehidratirani katran, također pod tlakom, dogrije na temperaturu otparivanja hlapljivih sastojaka katrana, također zavisnu od specifičnih uvjeta pojedinih procesa. Svrha je predgrijavanja i dogrijavanja katrana pod tlakom da se spriječi prijevremeno isparivanje i za uređaj štetno koksiranje.

Obično se katran ugrijava na temperaturu dehidratacije u konvekcijskoj, a dogrijava za destilaciju u radijacijskoj zoni cijevne peći (sl. 2). Te su peći izdane od vatrootalnih materijala, a mogu biti četvrtastog ili okruglog oblika. Cijevi su im od niskolegiranih krom-niklenih čelika otpornih na koroziju.

Pojedine frakcije katrana izdvajaju se rektifikacijom (v. *Rektifikacija*). Za to se upotrebljavaju kolone s podovima ili ispunama (obično Raschigovim prstenima). Za izdvajanje težih frakcija destilira se i vodenom parom (v. *Destilacija*, TE3, str. 237) ili pod sniženim tlakom.



Sl. 2. Principi konstrukcije cijevnih peći: a četvrtasta, b okrugla cijevna peć: 1 radijacijska stijena, 2 sustav cijevi radijacijske zone, 3 konvekcijska zona (predgrijač), 4 ložišni roštilj, 5 puhalo, 6 sustav uspravnih cijevi, 7 spojna kolijevka, 8 radijacijski stožac, 9 vatrootalni ožid, 10 izolacija, 11 otvori za zrak, 12 sapnice za gorivo, 13 dimnjak

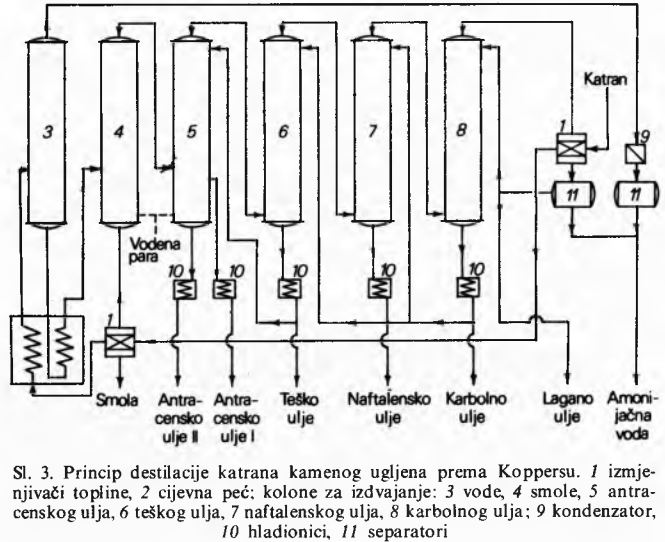
Od tih se postupaka traži oštro razdvajanje frakcija. Budući da to zahtijeva snažne reflukske u kolonama i time velike količine topline za ponavljanje isparivanja, za ekonomičnost tih postupaka izvanredno je važan stupanj iskorištenja topline. Odlučujući faktori pri tom su konstrukcija sustava rekuperacije otpadne topline u produktima i iskorištenja goriva u cijevnim pećima.

Za održavanje cijevi u pećima najvažnije je ograničenje opasnosti od koksiranja katrana u njima, pa se traže što niže radne temperature obaju njihovih sustava zagrijavanja.

Prvi postupak, s kojim je (1934) uspjelo razmjerno oštro razdvojiti frakcije katrana kamenog ugljena, izradio je H. Koppers

pers za tvrtku J. Rüttgers AG. Koppersov postupak, kojim se u originalnoj izvedbi katran destilirao pod običnim tlakom, kasnije je dotjeran izvedbom pod sniženim tlakom. Početkom pedesetih godina u istoj tvrtki izrađen je postupak za još oštrije razdvajanje frakcija katrana. Osim ta tri temeljna postupka destilacije katrana, izrađeno je i mnogo drugih.

**Postupak destilacije katrana kamenog ugljena prema Koppersu** (sl. 3). Izmjenom topline s dijelom lakog ulja koji potječe od refluksa kolone za izdvajanje karbolnog ulja (čime se ujedno on ukapljuje) i smolom koja se izvodi iz sustava, te zatim u konvekcijskoj zoni cijevne peći na ~150°C, predgrije se katran ekspandira na normalni tlak u koloni za dehidrataciju. Pri tome otpare amonijačna voda i lako ulje. Te se pare kondenziraju, a kondenzat razdvaja na vodeni i uljni sloj u separatoru. S izlučenom amonijačnom vodom postupa se kako je opisano.



Sl. 3. Princip destilacije katrana kamenog ugljena prema Koppersu. 1 izmjenjivač topline, 2 cijevna peć: kolone za izdvajanje: 3 vode, 4 smole, 5 antracenskog ulja, 6 teškog ulja, 7 naftalenskog ulja, 8 karbolnog ulja; 9 kondenzator, 10 hladionici, 11 separatori

Dehidratirani katran dogrije se u radijacijskoj zoni cijevne peći na ~380°C, pa se iz njega otpare katranska ulja destilacijom vodenom parom u koloni za izdvajanje smole.

Katranska smola proizvodi se s točkom razmekšavanja na 67°C prema Krämer-Sarnowu. Ako je potrebno, njena se točka razmekšavanja može regulirati temperaturom dogrijavanja katrana i količinom pare za destilaciju.

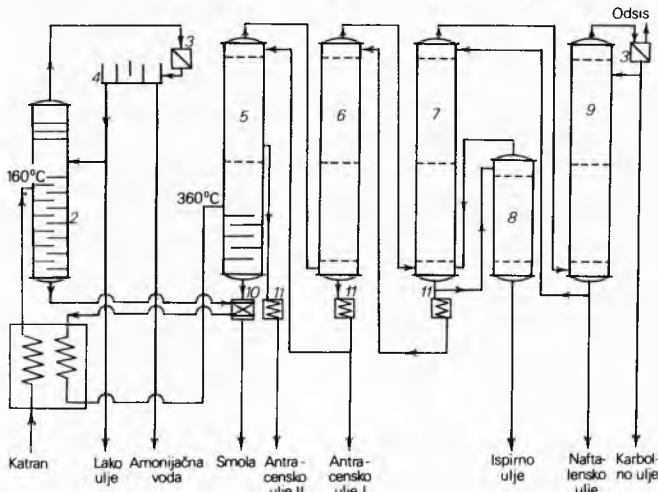
Iz katranskih se ulja zatim izdvajaju njihove frakcije uzastopnom četverokratnom rektifikacijom u četiri posebne kolone. Prva od tih kolona služi za izdvajanje antracenskog ulja (po potrebi također destilacijom parom), pri čemu je moguće dobiti dvije frakcije: teško i lako antracensko ulje (II i I) s dna, odnosno sa sredine kolone. (Prednost je tog razdvajanja što se iz lakog antracenskog ulja lakše dobiva sirovi antracen.) Druga služi za izdvajanje teškog, treća za izdvajanje naftalenskog, a četvrta za izdvajanje karbolnog (fenolnog) ulja. Lako ulje za refluks kolone za izdvajanje karbolnog ulja uzima se iz separatora. Za refluks kolone za izdvajanje naftalenskog ulja služi dio karbolnog ulja iz kolone za njegovo izdvajanje, u koloni za izdvajanje teškog, dio naftalenskog ulja, a za refluks u takvoj koloni antracenskog ulja dovodi se dio teškog ulja iz kolone za njegovo izdvajanje.

Karbolna i laka ulja dobivena ovim postupkom sadrže vrlo malo naftalena, te im je točka skrućivanja ispod 0°C. Antracensko ulje I može se dalje prerađivati kristalizacijom, jednako kao i naftalensko.

**Destilacija katrana kamenog ugljena pod sniženim tlakom.** Prednosti destilacije katrana kamenog ugljena pod sniženim tlakom (sl. 4) jesu blaži termički režim (niže temperature destilacije) i time znatno manja opasnost od koksiranja, te znatno manji utrošak topline.

Sirovi katran predgrije se izravno u konvekcijskoj zoni cijevne peći na ~160°C, pod ~0,8MPa, pa se također ekspandira na obični tlak u koloni za dehidrataciju, a nastale se pare kondenziraju i kondenzat separira u lako ulje i amonijačnu vodu.

Za razliku od Koppersova postupka, lako ulje ne upotrebljava se za refluks kolone za izdvajanje karbolnog ulja, već za refluks kolone za dehidraciju radi regulacije temperature vrha kolone. (Ostatak se također izvodi iz sustava.) Prije dogrijavanja u radijacijskoj zoni cijevne peći (na  $\sim 360^\circ\text{C}$ , pod  $\sim 1,2\text{MPa}$ ) predgrijava se dehidrirani katran (smolom).



Sl. 4. Princip destilacije katrana kamenog ugljena pod sniženim tlakom. 1 cijevna peć, 2 kolona za dehidraciju, 3 kondenzatori, 4 separator; kolone za izdvajanje: 5 smole i teškog antracenskog ulja, 6 lakog antracenskog ulja, 7 i 8 ispirnog ulja, 9 naftalenskog ulja; 10 izmjenjivač topline, 11 hladionici

U sustavu kolona za rektifikaciju dehidriranog katrana održava se sniženi tlak odsisom iz kondenzatora na izlazu para iz sustava s pomoću prikladnog vakuumskeg uređaja. Katran ekspandira na sniženi tlak na ulazu u kolonu za izdvajanje smole dovoljno jako da isparivanje nije potrebno potpomoći vodenom parom. Također, za razliku od Koppersova postupka, i teško antracensko ulje izdvaja se u ovoj koloni (sa sredine), a učinak rektifikacije poboljšan je refluksiranjem lakim antracenskim uljem, koje se izdvaja u posebnoj (slijedećoj) koloni.

Namjesto teškog ulja u ovom se procesu izdvaja ispirno (Solvayev) ulje, produženjem rektifikacije te frakcije u jednoj pomoćnoj koloni. Time se eliminira potreba dalje preradbe te frakcije, a poboljšava kvaliteta naftalenskog ulja. (Točka skrućivanja tog ulja jest  $70^\circ\text{C}$ , tako da se iz njega već kristalizacijom hlađenjem dobiva glavna količina naftalena.) U tom postupku nije potrebna ni zasebna rektifikacija karbolnog ulja. To se dobiva izravnom kondenzacijom para iz kolone za izdvajanje naftalenskog ulja.

Za refluks kolona za izdvajanje naftalenskog, ispirnog i lakog antracenskog ulja u tom postupku također služe dijelovi frakcije karbolnog, naftalenskog i ispirnog ulja.

**Destilacija katrana kamenog ugljena postupkom prema J. Rüttgersu** (sl. 5). Mnogo oštrije izdvajanje frakcija ovim postupkom postiže se nezavisnim grijanjem ostataka na dnu kolona u kojima se rektificira uz refluks pomoću zasebnih cijevnih peći. Time je omogućena nezavisna regulacija refluksa kolona i, zbog toga, izdvajanje više frakcija s užim područjima vrelišta.

Sirovi katran predgrijava se izmjenom topline s parama kolone za dehidraciju i zatim vodenom parom. Katran na dnu kolone dogrijava se na  $\sim 150^\circ\text{C}$  dijelom dehidriranog katrana, koji se za tu svrhu uzima iz prihvatnog rezervoara i cirkulira kroz cijevni sustav peći. Po izmjeni topline s katranom pare se ove kolone kondenziraju i kondenzat separira kao i u ostalim postupcima.

Za dalju destilaciju dehidrirani se katran također uzima iz prihvatnog rezervoara, pa predgrijava parama karbolnog ulja i zatim smolom koja se izvodi iz sustava, na  $\sim 250^\circ\text{C}$ . Tako predgrijani katran uvodi se u kolonu za izdvajanje karbolnog ulja neposredno iznad njena donjeg, 10m visokog dijela ispunjenog Rashigovim prstencima, iznad kojega je još 40 podova sa zvonima. Ostatak od rektifikacije u ovoj koloni dijeli se na dio koji se radi grijanja recirkulira u dno kroz cijevni sustav

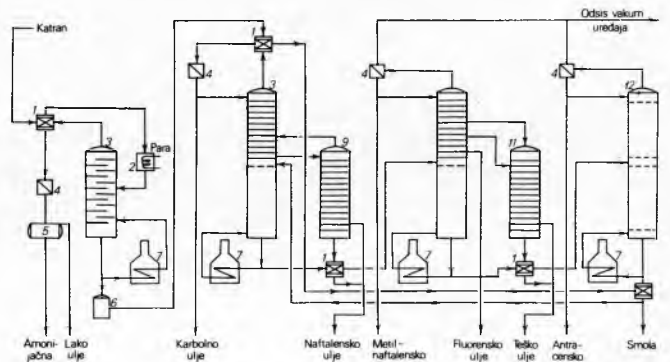
peći i dio koji se dalje rektificira. Po izmjeni topline s dehidriranim katranom pare se karbolnog ulja iz ove kolone kondenziraju, pa se jedan dio kondenzata upotrebljava za refluks, a drugi izvodi iz sustava kao produkt.

Iz sredine podnog dijela kolone za izdvajanje karbolnog ulja uzima se još i frakcija koja se zasebno rektificira u koloni za izdvajanje naftalenskog ulja. (Time se izdvaja  $\sim 95\%$  naftalena prisutnog u katranu. Sadržaj naftalena u ulju jest  $\sim 85\%$ , točka skrućivanja ulja  $72\text{--}74^\circ\text{C}$ .) Toplina potrebna za tu rektifikaciju dobiva se izmjenom s dijelom ostatka s dna kolone za izdvajanje karbolnog ulja, koji se dalje preraduje.

Ta dalja preradba izvodi se u sustavu pod sniženim tlakom, koji se proizvodi odsisom iz kondenzatora para kolona pomoću prikladnog vakuumskeg uređaja. (Proizvodnja vakuuma može se ekonomizirati primjenom termokompresije pomoću pare iz kondenzatora.)

Prva faza preradbe unutar tog sustava jest rektifikacija pod  $\sim 27\text{kPa}$  u koloni za izdvajanje metilnaftalenskog ulja, jednake konstrukcije i s analognim principom grijanja ostatka na dnu (na  $\sim 380^\circ\text{C}$ ), kao što je to u koloni za izdvajanje karbolnog ulja. Također se i proces u koloni odvija na analogan način: materijal s temperaturom  $\sim 280^\circ\text{C}$  uvodi se na jednakom mjestu i rektificira uz refluks metilnaftalenskog ulja. Jedina je razlika u tome što se pare metilnaftalenskog ulja izvan kolone kondenziraju izravno.

S dna podnog dijela te kolone izdvaja se još i fluorensko ulje, a sa sredine frakcija koja se rektificira radi izdvajanja teškog ulja u zasebnoj koloni. Princip grijanja kolone za izdvajanje teškog ulja analogan je principu grijanja kolone za izdvajanje naftalenskog ulja, izmjenom topline s ostatkom iz kolone za izdvajanje metilnaftalenskog ulja prije dalje preradbe.



Sl. 5. Princip destilacija katrana kamenog ugljena prema J. Rüttgersu. 1 izmjenjivač topline, 2 predgrijač, 3 kolona za dehidraciju, 4 kondenzatori, 5 separator, 6 rezervoar za dehidrirani katran, 7 cijevne peći; kolone za izdvajanje: 8 karbolnog ulja, 9 naftalenskog ulja, 10 metilnaftalenskog ulja, 11 teškog ulja, 12 antracenskog ulja i smole

Taj se ostatak, također s temperaturom  $\sim 280^\circ\text{C}$ , još rektificira radi razdvajanja antracenskog ulja od smole u koloni iz dva dijela ispunjena Rashigovim prstencima. Uvodi se između ta dva dijela. Ostatak na dnu također se dogrijava na  $\sim 380^\circ\text{C}$  (recirkulacijom dijela smole kroz cijevni sustav peći). Pare se antracenskog ulja koje napuštaju kolonu također izravno kondenziraju, a dio se kondenzata vraća u kolonu kao refluks. Smola koja se izvodi iz sustava hladi se već spomenutom izmjenom topline i zatim dalje do solidifikacije.

#### Preradba proizvoda destilacije katrana kamenog ugljena

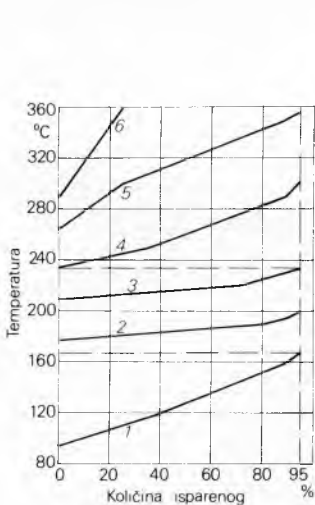
Budući da se (v. tabl. 2) destilacijom katrana kamenog ugljena dobiva najviše smole, širina njene primjene i preradbe vrlo je važna za ekonomičnost preradbe katrana.

Preradba srednjih ulja u prvom je redu važna zbog toga što su u njima koncentrirani najvažniji spojevi katrana. Po količini je od njih najvažniji naftalen (sirovi ga katran sadrži  $\sim 10\%$ ), a po važnosti za primjenu monohidroksibenzen (v. *Aromatski ugljikovodici*, TE1, str. 418; v. *Fenoli*, TE5, str. 389). Glavna količina monohidroksibenzena iz sirovog katrana koncentrira se u frakciji karbolnog ulja ( $2\text{--}3\%$  od sirovog katrana), zajedno

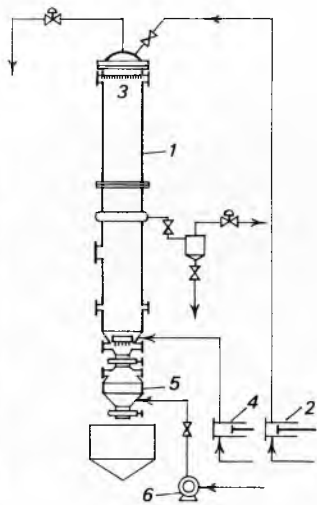
s drugim fenolima, a glavna količina naftalena (73...88% od ukupne količine) u frakciji naftalenskog ulja s vrenjem 210...220°C (sl. 6). Usprkos sve većoj proizvodnji tih spojeva iz drugih izvora, njihova se proizvodnja iz katrana kamenog ugljena u posljednjih desetak godina ne smanjuje.

Preradba lakog ulja u prvom je redu važna zbog u njemu prisutnih aromatskih ugljikovodika (najviše benzena), a preradbu antracenskih ulja prije svega diktira okolnost što su po količini, poslije smole, najvažniji produkti destilacije katrana kamenog ugljena i teško se mogu izravno upotrijebiti.

Naprotiv, ispirna se ulja ne trebaju preradivati. Najčešće se upotrebljavaju za ispiranje benzena iz plinova iz kojih se kondenzira i katran, na mjestu njegova dobivanja (odatle im i ime).



Sl. 6. Krivulje vrelišta ulja katrana kamenog ugljena dobivenih Koppersovim postupkom: 1 lako, 2 karbolno, 3 naftalensko, 4 ispirno ulje, 5 antracensko ulje I, 6 antracensko ulje II



Sl. 7. Princip granuliranja katranske smole. 1 tlačna kolona, 2 crpka za doziranje, 3 ploča sa sapnicama, 4 crpka za vodu, 5 ispusna posuda, 6 crpka za ispušt

**Preradba smole katrana kamenog ugljena.** Da bi se dobio proizvod kojim se lako manipulira, danas se katranska smola granulira direktnim hlađenjem vodom, odmah po izdvajanju destilacijom. Za tu svrhu prikladan je postupak pod tlakom u kolonama (sl. 7) u koje se smola ubrizgava kroz ploče sa sapnicama, na vrhu kolone, a voda protusmjerno s dna. Iz te kolone smola se izvodi šaržno pomoću ispusne posude. Vruća voda izvodi se s vrha i može se upotrijebiti za grijanje.

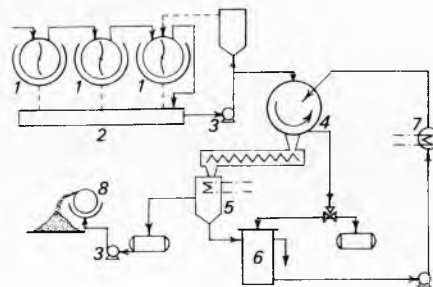
Smola katrana kamenog ugljena izravno se upotrebljava kao vezivo za briketiranje sitnog švelnog koksa u proizvodnji briketiranog goriva za domaćinstvo, za dobivanje smola za ljevaoničke kalupe (finim mljevenjem, pa miješanjem s pijeskom) i cestovnih smola (miješanjem s otpadnim uljima od preradbe drugih katrantskih ulja, osobito antracenskog teškog).

Osim toga, te se smole preraduju oksidacijom zrakom i, dalje, koksiranjem. Najvažniji od tih proizvoda jesu smole za elektrode. Dobivaju se puhanjem zraka kroz smolu na ~500°C, do povišenja njene točke razmekšavanja na (80 ± 2)°C. Velike količine te smole troše se za proizvodnju elektroda za elektrolizu glinice.

Kao međuprodukt u proizvodnji smolnog koksa dobiva se tzv. tvrda smola s točkom razmekšavanja iznad 150°C puhanjem zraka kroz smolu pod tlakom, na 400...420°C. Koksira se na 1250...1350°C. Iscrpak koksa jest ~70% od smole.

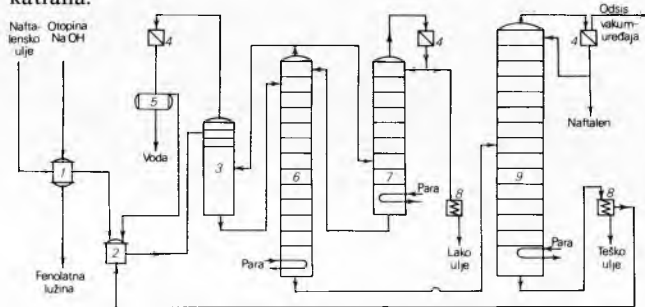
**Preradba srednjih ulja.** Za dobivanje naftalena iz srednjih ulja kristalizacijom postoji više postupaka, pa čak i kontinuiranih (sl. 8). Pri tom se naftalensko ulje s područjem taljenja 50...60°C kontinuirano indirektno hladi vodom u seriji kristalizatora uz miješanje. Zatim se smjesa razmuljuje, pa crpkom transportira na centrifugiranje uz recirkulaciju dijela kaše potrebnu da se spriječi začepljivanje vodova. Centrifugiranjem odvojeno ulje obično se upotrebljava za dobivanje fenola. U centrifugi odvojeni se naftalen pere vrućom vodom (70...80°C). Zatim se oslobodi inkludirana voda taljenjem. Odvojena voda

recirkulira se u proces, a naftalen granulira na rashladnim valjcima. Dobiva se produkt s talištem na 78,3°C.



Sl. 8. Shema dobivanja naftalena iz srednjeg ulja kontinuiranom kristalizacijom. 1 kristalizatori, 2 uređaj za razmuljivanje, 3 crpke, 4 centrifuga, 5 taložnik, 6 odvajač, 7 izmjenjivač toplote, 8 rashladni valjak

Za dobivanje naftalena iz srednjih ulja destilacijom (sl. 9) potrebno je sirovinu najprije defenolirati ekstrakcijom otopinom natrij-hidroksida. Tako dobivena fenolatna lužina preraduje se zajedno s fenolatnom lužinom od preradbe karbolnog ulja. Defenolirano ulje najprije se suši rektifikacijom pomoću para rektifikacije radi izdvajanja lakog ulja. Pare se rektifikacije radi sušenja kondenziraju, pa se kondenzat separira. Izdvojena se voda ispušta, a izdvojeno se ulje recirkulira u proces. Iz osušenog ulja izdvaja se lako ulje rektifikacijom u dvije kolone grijane parom. U prvoj (glavnoj), rektificira se uz refluks ostatak od rektifikacije dijela njenih para (koji preostaje po izdvajanju para za dehidrataciju) u drugoj (pomoćnoj) koloni. Lako ulje izdvaja se i izvodi iz sustava kao dio kondenzata para pomoćne kolone koji preostaje po njegovoj upotrebi za refluks. Iz sustava izvedeno lako ulje preraduje se zajedno s frakcijom lakog ulja od destilacije katrana. Ostatak se s dna glavne kolone za izdvajanje lakog ulja rektificira dalje u zasebnoj, također parom grijanoj, koloni radi izdvajanja naftalena (kao dijela kondenzata koji preostaje od njegove upotrebe za refluks). S dna te kolone izvode se pare teškog ulja i frakcijski kondenziraju. Lakša frakcija (srednje ulje) recirkulira se u proces, a teža (teško ulje) se preraduje zajedno s teškim uljima od destilacije katrana.



Sl. 9. Princip dobivanja naftalena iz srednjih ulja katrana kamenog ugljena destilacijom. 1 uređaj za defenolaciju, 2 prihvatna posuda za defenolirano ulje, 3 kolona za dehidrataciju, 4 kondenzatori, 5 separator; kolone za izdvajanje lakog ulja: 6 glavna, 7 pomoćna; 8 hladionice, 9 kolona za izdvajanje naftalena od teškog ulja

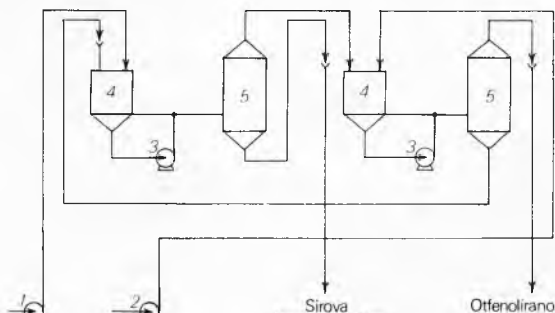
Naftalen dobiven destilacijom sadrži 2% tionaftena. Za neke se svrhe tionaften mora ukloniti. To se postiže, npr., redukcijom metalnim natrijem, rafinacijskom hidrogenacijom (v. *Hidrogenacija*).

**Preradba karbolnog ulja.** Glavna svrha preradbe karbolnog ulja jest izdvajanje fenola (tzv. prirodnog fenola, v. *Fenoli* TE5, str. 388). Za dobivanje fenola upotrebljavaju se različite preradevine drugih katrantskih ulja, npr. uz ulje, koje preostaje od dobivanja naftalena iz srednjih ulja kristalizacijom, još i ekstrakti od defenolacije lakog i naftalenskog ulja, otpadnih voda od destilacije i koksiranja ugljena.

Proces dobivanja fenola iz karbolnog i drugih katrantskih ulja sastoji se od tri glavne faze: ekstrakcije otopinom natrij-hidroksida, rafinacije time dobivene fenolatne lužine i izlučivanja

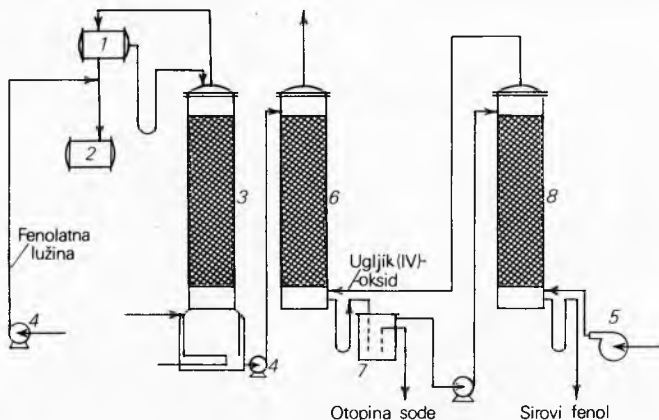
tzv. sirovog fenola iz rafinirane fenolatne lužine ugljik(IV)-oksidom. Tome se redovito pridružuje još i kaustifikacija precipitacijom nastale otopine natrij-karbonata kalcij-oksidom (v. *Natrij*) radi regeneracije otopine natrij-hidroksida i s time povezana proizvodnja vapna kojom se dobiva ugljik(IV)-oksid potreban za precipitaciju.

Ekstrahent za defenolaciju katranskih ulja jest 8...12% otopina natrij-hidroksida. (S povećanjem koncentracije natrij-hidroksida u ekstrahentu iznad toga opada topljivost fenola, a raste topljivost neutralnog ulja i sklonost emulgiraju.) Za ekstrakciju služi postrojenje (sl. 10) od dva jednaka dijela s po jednim mješačem i jednim odvajčem uljnog i vodenog sloja. Ti su dijelovi međusobno povezani tako da se ulje i ekstrahent u postrojenju gibaju djelomično protustrujno. Ulje ulazi u proces kroz jedan, a ekstrahent kroz drugi mješač. U mješaču je, kroz koji ulje ulazi u proces, ekstrahent slaba fenolatna lužina dobivena u drugom dijelu postojenja. U mješaču se, kroz koji ekstrahent ulazi u proces, ekstrahira već u velikoj mjeri defenolirano ulje (sadrži još samo 4...6% fenola). Ulje i ekstrahent u mješačima održavaju se (na ~50°C) u kontaktu cirkulacijom pomoću crpki koje služe i za transport materijala u odvajče. To su kolone dovoljno visoke da se razdvoje uljni i vodeni sloj (fenolatna lužina). Produkt, jaka fenolatna lužina, odvodi se iz postrojenja na dalju preradb u dna odvajča prvog, a defenolirano ulje s vrha odvajča drugog dijela postrojenja. Defenolirano ulje sadrži još samo ~0,5% fenola. Dalje se prerađuje radi izdvajanja piridinskih baza zajedno s lakim uljem.



Sl. 10. Princip ekstrakcije fenolâ iz karbolnog ulja. 1 crpka za karbolno ulje, 2 crpka za regeneriranu otopinu natrij-hidroksida, 3 crpke za recirkulaciju i transport u odvajče, 4 mješači, 5 odvajči

Sirova fenolatna lužina sadrži ~0,5% primjesa (ugljkovodika i piridinskih baza), koje se moraju ukloniti prije precipitacije fenola. Za tu svrhu fenolatna se lužina rafinira (sl. 11) rektifikacijom. U koloni za tu rektifikaciju nalazi se visoki sloj Raschigovih prstenaca. Grije se direktnom ili indirektnom parom. Prije ulaza u kolonu fenolatna se lužina predgrije izmjenom topline s parama od te rektifikacije. Time se pare ujedno



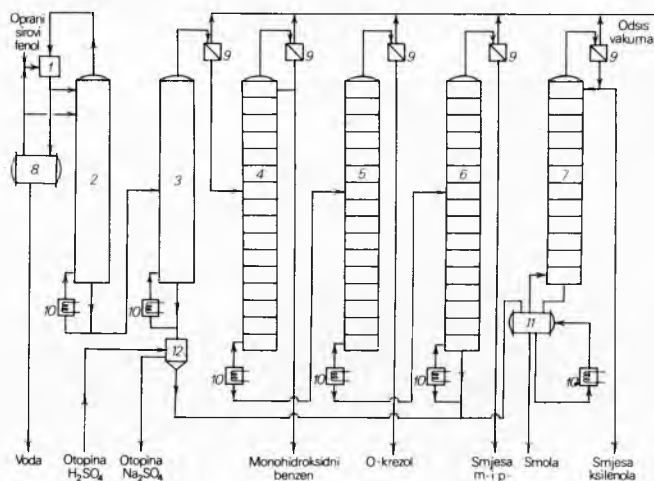
Sl. 11. Princip rafinacije sirove fenolatne lužine i izlučivanja fenolâ. 1 predgrijač, 2 separatori ulja, 3 kolona za rafinaciju, 4 crpke, 5 puhalo za ugljik(IV)-oksid, 6 kolona za precipitaciju, 7 odvajče precipitata, 8 kolona za dovršenje precipitacije

kondenziraju, pa se dobiveni kondenzat razdvoji u uljni i vodeni sloj. Uljni sloj kondenzata također se dalje prerađuje zajedno s lakim uljem.

Za izlučivanje služe dvije kolone, također sa slojevima Raschigovih prstenaca, kroz koje se materijal giblje s vrha nadolje u protustruji s ugljik(IV)-oksidom. Izlučeni sirovi fenol koji se dobiva razdvajanjem smjese s dna prve kolone sadrži još dosta inkludirane fenolatne lužine. Iz tog dijela fenolatne lužine najveći se dio fenolâ izluči u drugoj koloni. Iz smjesa koje se izvode s dna ovih kolona separirana otopina natrij-karbonata odvodi se na kaustifikaciju.

Kaustifikacijom se ne može rekuiperirati sav natrij-hidroksid, pa se za proizvodnju 1 t bezvodnog sirovog fenola u proces mora dodavati 150...80 kg svježeg. Istodobno se troši 550...700 kg vapnenca i 55...80 kg koksa.

Sirovi fenol dobiven ovim postupkom sadrži najviše monohidroksibenzena, dosta krezola i ksilenola, te 12...20% vode i 2% alkalija. Najprije se čisti od alkalija pranjem vodom (time se sadržaj alkalija smanji na ~0,3%), a dalje prerađuje destilacijskim metodama (sl. 12).



Sl. 12. Princip frakcioniranja sirovog provodnog fenola. 1 predgrijač; kolone za: 2 dehidrataciju, 3 isparivanje, 4 izdvajanje monohidroksibenzena, 5 o-krezola, 6 smjese *m*-krezola i *p*-krezola, 7 razdvajanje smjese ksilenola od smole; 8 separator, 9 kondenzatori, 10 parni grijači, 11 rezervoar za smolu, 12 praonik

Prije frakcioniranja oprani se sirovi fenol suši azeotropnom rektifikacijom. Za tu se svrhu predgrije parama od te rektifikacije koje se pri tom i kondenziraju. Dio tog kondenzata služi za refluks pri sušenju, a dio se razdvaja na uljni i vodeni sloj. Vodeni se sloj mora defenolirati prije ispuštanja u okolicu. Uljni se sloj vraća u proces zajedno sa sirovim fenolom. Kolona se za sušenje grije, kao i sve ostale kolone, recirkulacijom dijela materijala izvedenog s dna kroz parni grijač natrag u dno kroz parne grijače.

Osušeni sirovi fenol rektificira se u sustavu kolona pod sniženim tlakom (1,5...5,5 kPa). Prva kolona služi kao isparivač za odvajanje hlapljivijih od slabo hlapljivih sastojaka sirovine. Pod uvjetima koji vladaju u isparivaču kao nehlapljivo se s dna izvodi mješavina ksilenola, smola i alkalija. Po dealkalizaciji otopinom sumporne kiseline taj se ostatak prihvaća u spremnik zajedno s ostacima od izdvajanja monohidroksibenzena i krezola. Pare se iz isparivača kondenziraju, pa se čitav kondenzat dalje rektificira u četiri uzastopne kolone radi izdvajanja pojedinih frakcija uz refluks dijelom kondenzatâ njihovih para.

Kondenzat iz prve od te četiri kolone jest monohidroksibenzen, iz druge *o*-krezol, a iz treće smjesa *m*-krezola i *p*-krezola. Ostaci od toga, zajedno s ostacima od rektifikacije u isparivaču rektificiraju se radi razdvajanja smjese ksilenola i fenolne smole.

**Preradba antracenskog ulja.** Uz antracen, lako antracensko ulje sadrži još i mnogo fenantrena i karbazola. Prerađuje se najviše zbog izdvajanja antracena, kao osnovne sirovine za dobivanje antrakinonskih bojila, i ulja koje preostaje od toga, kao važne sirovine za izradbu različitih mješavina s katranom (npr.

ulja za impregnaciju, loženje) i katranskom smolom (npr. cestovnih smola, izolacijskih materijala za građevinarstvo).

Pri tom se najprije odvaja tzv. sirovi antracen (mješavina 20...35% antracena, 40...50% fenantrena i 12...20% karbazola) od ulja. Sirovi se antracen koncentrira najprije prekrizacijom ili destilacijom. Time se dobiva frakcija sa ~40% antracena i tzv. sirovi fenantren. Antracenska se frakcija dalje koncentrira prekrizacijom iz selektivnih otapala (npr. piridina, mješavina toluena i acetona, mješavina benzena i metanola). Time se dobiva koncentrat sa ~80% antracena. Sirovi fenantren također se koncentrira prekrizacijom iz selektivnih otapala (npr. metanola) ili redestilacijom. Tako se može dobiti materijal sa 96...99% fenantrena. (Međutim, fenantren nije ni približno toliko važan koliko antracen.)

Glavni sastojci teškog antracenskog ulja jesu fluoranten i piren, pa se ulje može frakcionirati tako da se dobiju fluorantenska i pirenska frakcija s područjima vrenja: 373...385 i 385...396°C. Međutim, takva preradba nema tehničkog značenja, te se uglavnom upotrebljava teško antracensko ulje bez preradbe.

**Preradba lakog ulja.** Uz benzen i njegove homologe lako ulje sadrži još i 10...40% nezasićenih spojeva, koji lako polimeriziraju (osmoljuju se), 3...10% fenola, 2...7% piridinskih baza i nešto naftalena.

Temeljni procesi potpune preradbe lakog ulja jesu: defenolacija, izdvajanje piridinskih baza iz defenoliranog ulja i frakcioniranje time dobivenog neutralnog ulja rektifikacijskim operacijama.

Lako se ulje defenolira već opisanim postupcima. Time se dobivena fenolatna lužina dalje prerađuje s fenolnim lužinama od preradbe drugih katranskih ulja.

Piridinske se baze ekstrahiraju iz defenoliranog ulja otopinom sumporne kiseline sličnim postupcima, a iz ekstrakta izlučuju amonijakom ili otopinom natrij-hidroksida. Izlučena se smjesa piridinskih baza suši i zatim rektificira u mnoštvo frakcija iz kojih se izoliraju različiti za sinteze organske kemije i proizvodnju lijekova važni spojevi. Najvažniji od tih spojeva jest piridin koji se koncentrira do ~76% u frakciji s područjem vrenja 110...128°C.

Rektifikacijom neutralnog ulja obično se dobivaju dvije frakcije tzv. sirovog benzena (vrenje 70...160°C, odnosno 160...185°C), zatim frakcija tzv. teškog benzena (vrenje 185...200°C), koja se izravno upotrebljava kao otapalo, i na kraju ostatak koji se prerađuje zajedno s naftalenskim uljem, jer sadrži do 50% naftalena. Frakcije sirovog benzena ponovno se peru otopinama natrij-hidroksida i sumporne kiseline da bi se iz njih uklonili ostaci fenola i piridinskih baza. Tako dobiveni ekstrakti prerađuju se s ekstraktima od čišćenja lakog ulja. U novije vrijeme sirovi se benzen priprema za rektifikaciju rafinacijskom hidrogenacijom (v. *Hidrogenacija*).

Rafinat lakše frakcije sirovog benzena sadrži uglavnom benzen i njegove homologe, te se izravno rektificira radi dobivanja frakcija u kojima su koncentrirani pojedini od tih spojeva. Rafinat teže frakcije sirovog benzena također sadrži te spojeve, ali su u njemu koncentrirani i lakopolimerizabilni ugljikovodici (stiren, kumaron, inden i metilderivati kumarona i indena) koji se moraju ukloniti prije rektifikacije. To se, uz prethodno sušenje (kemikalijama), postiže katalitičkim osmoljivanjem ugljikovodika, obično koncentriranom (78%) otopinom sumporne kiseline. Tzv. kumaronske smole, izlučene osmoljivanjem (v. *Umjetne smole*), važni su materijali za izradbu obloga, veziva, naliča, plastičnih i izolacijskih masa, prerađevina kaučuka itd.

### KATRAN MRKOG UGLJENA

Visokotemperaturnim koksiranjem mrkog ugljena (na ~1200°C) može se proizvesti metalurški koks, uglavnom samo kao surogat za metalurški koks od kamenog ugljena, ali i tada uglavnom predobradom švelovanjem (na ~600°C) i uvijek u smjesi s kamenim ugljenom. Zbog toga je katran mrkog ugljena, ako njegova proizvodnja uopće dolazi u obzir, pretežno švelni. Uz to se katran mrkog ugljena može dobiti i gazifikacijom (to je tzv. generatorski katran mrkog ugljena).

Već prema sastavu sirovine, švelovanjem mrkog ugljena dobivaju se različite količine katrana, npr. od bitumenoznih ugljena,

kad su glavni proizvodi tekući i plinoviti, a koks sporedan proizvod, 9...10%, od lignitnih, kad je koks glavni proizvod, ~7%, s obzirom na ugljen.

Tablica 3  
DESTILACIJSKA ANALIZA SUHE ORGANSKE TVARI  
KATRANA MRKOG UGLJENA (%)

Produkt	Švelni katran	Generatorski katran
sirovo ulje	11	15
parafinska masa	77	65
koks	7	15
plinovi i gubitak	5	5

Za razliku od aromatskih katrana od visokotemperaturnog koksiranja kamenog ugljena, švelni i generatorski katran mrkog ugljena alifatskog su karaktera. U njima ima najviše čvrstih i mnogo tekućih alifatskih ugljikovodika (tabl. 3). Osim tih spojeva, švelni, a pogotovo generatorski katrani mrkog ugljena, sadrže dosta spojeva kisika, u industrijskoj praksi zvanih kreozotima (tabl. 4). Švelni i generatorski katrani mrkog ugljena najviše se međusobno razlikuju sadržajima vode, mehaničkih primjesa i asfaltnih tvari (tabl. 5). Glavne mehaničke primjese tih katrana jesu ugljena prašina i pepeo. Švelni katran mrkog ugljena sadrži i malo spojeva azota (piridinskih baza) i sumpora (uglavnom homologa tiofena).

Tablica 4  
SADRŽAJ KREOZOTA POJEDINIH FRAKCIJA  
KATRANA MRKOG UGLJENA (%)

U frakciji	Švelni katran	Generatorski katran
sirovog ulja	32	28
parafinske mase	12	15
u cijelom destilatu	14	15,8

Tablica 5  
SADRŽAJ VODE, MEHANIČKIH PRIMJESA I  
ASFALTNIH TVARI KATRANA MRKOG UGLJENA (%)

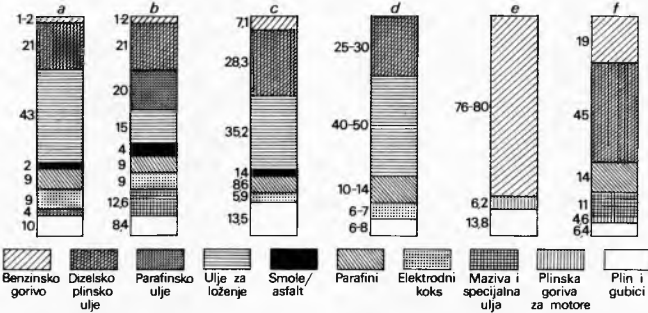
Sastojak	Švelni katran	Generatorski katran
voda	0,1...0,3	0,4...5
mehaničke primjese	0,3	1,2
asfaltna tvar	3,0	11,2

Temeljna se preradba katrana mrkog ugljena također zasniva na frakcioniranju destilacijom. Jedan od nedostataka preradbe tog katrana izravno destilacijom jest proizvodnja velikih količina frakcija ugljikovodika s velikim molekulama, koje ni približno nisu toliko važne kao smjese ugljikovodika s manjim molekulama, prikladne za dobivanje motorskih goriva. Taj se nedostatak katrana mrkog ugljena može eliminirati prethodnim koksiranjem (v. *Nafta*) ili hidrogenolizom. Još jedan nedostatak preradbe katrana mrkog ugljena izravno destilacijom jest visoki sadržaj kreozota u proizvodima. Osim hidrogenacijom, te se stvari mogu ukloniti iz katrana mrkog ugljena još i ekstrakcijom tih tvari. Nedostatak preradbe katrana mrkog ugljena izravno destilacijom jest i pri tome neizbježna koksiranje asfaltnih tvari koje uzrokuje poteškoće i povećava gubitke. Te su stvari također izdvojive ekstrakcijom i mogu se konvertirati u tekuće ugljikovodike hidrogenolizom.

Proizvodi koji se dobivaju tim različitim procesima preradbe katrana mrkog ugljena međusobno se mnogo razlikuju (sl. 13). S gledišta proizvodnje kapljevitih ugljikovodika, kao najvažnijih produkata, od svih tih procesa najzanimljiviji su hidrogenacijski, posebno hidrogenolitički.

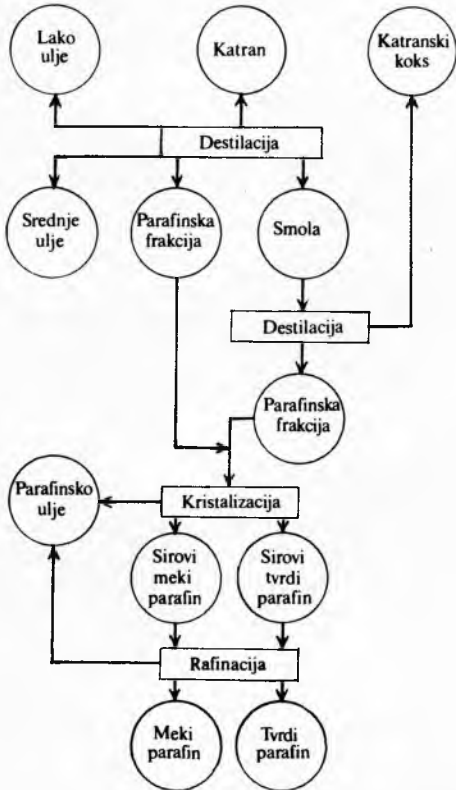
Visoki sadržaj vode, mehaničkih primjesa i kreozota, te asfaltnih tvari, koje nastaju i u produktima destilacije (polimerizacijom tokom destilacije nastalih fenola), čine generatorski katran mrkog ugljena lošijom sirovinom za preradbu od švelnog

katrana. Naročito je teško rafinirati parafinske frakcije generatorskog katrana mrkog ugljena.



Sl. 13. Približni asortiman produkata preradbe katrana mrkog ugljena različitim postupcima. *a* i *b* asortiman produkata preradaba starijim postupcima izravne destilacije, *c* krekiranjem i destilacijom, *d* destilacijom i ekstrakcijom, *e* hidrogenolizom, *f* rafinacijskom hidrogenacijom

**Destilacija švelnog katrana mrkog ugljena** (sl. 14), u užem smislu, destilacijsko je frakcioniranje radi dobivanja sirovog ulja, parafinske frakcije i smole. Dotjeranim postupcima za tu destilaciju dobiva se više frakcija (npr. dvije frakcije sirovog ulja: lako i srednje; tri parafinske frakcije). U širem smislu, destilacija katrana mrkog ugljena obuhvaća još i preradbu parafinskih frakcija (sl. 13).



Sl. 14. Principijelna shema preradbe katrana mrkog ugljena destilacijom

Preradba parafinske frakcije (parafinske mase I) obično počinje redestilacijom kojom se kao destilat dobiva parafinska masa II i ostatak (smola). Ta se smola koksira radi rekuperacije još jedne parafinske frakcije (parafinske mase III) kao destilata i dobivanja katranskog kokska upotrebljivog za izradbu elektroda. (Na jednaki način može se i iz smole od primarne destilacije katrana rekuiperirati jedna parafinska frakcija i dobiti elektrodni koks.)

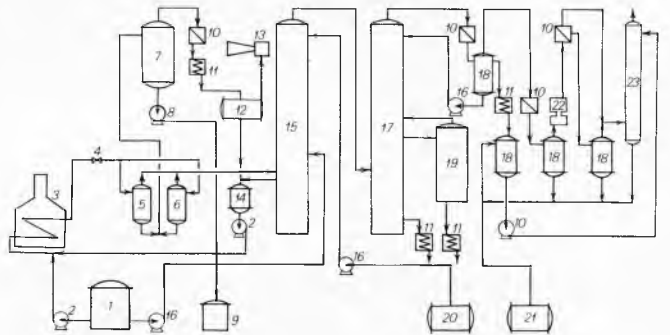
Destilati od redestilacije parafinske mase I i koksiranja smola, koji sadržavaju ~20% parafina, dalje se frakcioniraju kristalizacijom. Obično se dobivaju dvije frakcije sirovog parafina na ~ -10°C. Kristalizati se odvajaju od ulja filtracijom ili centri-

fugiranjem i rafiniraju. Ulje odvojeno od tvrdog parafina (tzv. parafinsko ulje) može se upotrijebiti bez preradbe (npr. kao apsorpcijsko za čišćenje plinova ili za loženje) ili se dalje preraduje.

Sirovi parafini mogu se rafinirati iznojavanjem ili pranjem selektivnim otapalima (obično mješavinom benzena i metanola). Iznojavanjem, odnosno destilacijom filtrata od ispiranja kristalizata radi rekuperacije otapala, izdvojeno parafinsko ulje tretira se kao i parafinsko ulje odvojeno od sirovog tvrdog parafina.

Dalja preradba parafinskog ulja također obuhvaća rafinaciju, obično ekstrakcijom selektivnim otapalima i zatim destilacijom. Time se dobivaju motorska goriva i maziva te ulja za loženje.

**Krekiranje katrana mrkog ugljena** može se usmjeriti u proizvodnju benzina ili dizelskog goriva kao glavnih produkata. Međutim, prvo je, zbog potrebnih oštrijih uvjeta, povezano s općenito neprilichnim koksiranjem u mnogo jačoj mjeri. Vjerojatno je zbog toga u industriji bilo prihvaćeno samo krekiranje katrana mrkog ugljena usmjereno u proizvodnju dizelskih goriva čisto termičkim (nekatalitičkim) postupkom DEA (tvrtke Deutsche Erdöl AG), u razmjerno blagim uvjetima (sl. 15).



Sl. 15. Shema krekiranja katrana mrkog ugljena postupkom DEA. 1 rezervoar za katran, 2 visokotlačne pumpe, 3 cijevna peć, 4 ekspanzijski ventil, 5 i 6 odvajaci smole, 7 isparivač, 8 pumpa za tvrdi smolu, 9 rezervoar za smolu, 10 kondenzatori, 11 hladionici, 12 prihvatna posuda za destilat od koncentriranja smole, 13 termokompresor, 14 posuda za vruće ulje, 15 refluksna kolona, 16 pumpe, 17 kolona za izdvajanje dizelskog ulja, 18 sakupljači benzina, 19 pomoćna kolona za izdvajanje benzinskih para iz frakcije dizelskih ulja, 20 rezervoar za dizelsku frakciju, 21 rezervoar za benzinske frakcije, 22 kompresor, 23 skraber

Sirovina za preradbu tim postupkom ne smije sadržavati više od 1% vode, ni više od 0,2% suspendirane prašine. Smjesa od 50...60% svježeg katrana i 40...50% recirkulacijskog materijala (od rektifikacije produkata) predgrije se u konvekciskoj, a zatim dogrije pod tlakom (4...8MPa) u radijacijskoj zoni plinom ložene cijevne peći na temperaturu krekiranja, na kojoj se održava za željeni učinak krekiranja dovoljno dugo vrijeme (4...5 min) primjeravanjem brzine strujanja u cijevnom sustavu peći. Zatim se ekspandira (na 0,05...0,15MPa) i počinje frakcionirati.

Najprije se izdvajaju ekspanzijom ispareni sastojci od smole. Time odvojene pare dalje se frakcioniraju. Prije nego se smola izvede iz sustava, iz nje se u posebnom isparivaču, pod sniženim tlakom (proizvedenim s pomoću termokompresijskog uređaja) izdvoje hlapljivi ostaci. (O tome se u praksi govori kao o koncentriranju smole.) Pare se tih ostataka kondenziraju, destilat ohladi i prihvaća u posebnu posudu, te recirkulira u proces krekiranja radi povećanja iscrpka frakcija iskoristivih za proizvodnju motorskih goriva.

U prvoj fazi frakcioniranja para, u tzv. refluksnoj koloni, rektificira se uz refluks ostacima od slijedeće faze frakcioniranja (s vrha kolone) i svježim katranom (sa sredine kolone). Refluksom katranom smanjuje se opseg štetnog djelovanja krekiranja na veliki dio hlapljivih sastojaka katrana izravno iskoristivih za proizvodnju motorskih goriva. Teško hlapljivi sastojci katrana koji preostaju od tog refluksa recirkuliraju se u proces krekiranja jednako kao i destilat od koncentriranja smole.

Pare iz refluksne kolone rektificiraju se u koloni za izdvajanje dizelskog ulja. Iz benzinskih para s vrha te kolone kondenzira se teža frakcija i prihvaća u jedan sakupljač. Jedan



dio tog kondenzata recirkulira se u kolonu kao refluks. Sa sredine te kolone izdvaja se lakša frakcija dizelskog ulja i sasvim debenzinira u jednoj pomoćnoj, parom grijanoj koloni. Benzinske pare vraćaju se u kolonu, a debenzinirana se dizelska frakcija ohladi i prihvaća u rezervoar. Ostatak s dna ove kolone služi za već spomenuti refluks u vrha refluksne kolone.

Ostatak kondenzata teške frakcije benzina iz para kolone za izdvajanje sirovog dizelskog ulja sasvim se ohladi i prihvaća u drugi sakupljač, odakle se jedan dio prihvaća u rezervoar kao produkt, a drugi služi kao apsorbens za degazoliniranje plinovitih produkata.

Ostatak benzinskih frakcija u plinovitim produktima koji napuštaju sustav za izdvajanje dizelskog ulja rekuperira se u tri faze: najprije kondenzacijom hlađenjem, pa kompresijom i hlađenjem (pri čemu se dobiveni kondenzati prihvaćaju u posebne sakupljače), te na kraju degazoliniranjem apsorpcijom u teškom benzinu. Obje lake frakcije iz sakupljača i teški benzin s najlakšim frakcijama otopljenim u njemu prihvaćaju se kao produkt zajedno s dijelom destilata kolone za izdvajanje dizelskog ulja koji se izravno izvodi iz sustava. Plin iz skrabera može se upotrijebiti za loženje cijevne peći.

Alternativno se katran mrkog ugljena može kreirati i zatim rektificirati bez koncentracije smole. Međutim, postupkom s koncentriranjem smole dobije se bolji asortiman proizvoda (tabl. 6): skoro jednake količine benzinske, ali više frakcije dizelskog ulja, a manje smole.

Tablica 6  
ASORTIMAN PROIZVODA TERMIČKOG KREKIRANJA  
KATRANA MRKOG UGLJENA POSTUPKOM DEA UZ  
KONCENTRACIJU SMOLE

Proizvod	Područje vrelišta °C	Iscrpak (% od sirovine)
plin za loženje		6...10
sirovi benzin	50...220	8...12
sirovo dizelsko gorivo	190...350	45...60
smola		25...35
koks		1...2

**Destilacijsko-ekstrakcijski procesi preradbe katrana mrkog ugljena** (sl. 16) obično obuhvaćaju frakcioniranje u četiri temeljne frakcije i redestilaciju parafinske mase uz koksiranje time dobivenih smola, kako je već opisano. Dalje se proces razlikuje od destilacijskog, uglavnom samo u tome što se parafinska masa II frakcionira ekstrakcijom tekućim sumpor(IV)-oksidom. Dobiveni rafinat i iz otopine u sumpor(IV)-oksidu destilacijom izdvojeni ekstrakt također se prerađuju kako je već opisano (kristalizacijom i pranjem, odnosno ekstrakcijom selektivnim otapalima).

**Preradba primarnih proizvoda od katrana mrkog ugljena.** Dalje se benzinska i frakcija dizelskog ulja, dobivene preradbom katrana mrkog ugljena, prerađuju na način uobičajen u proizvodnji motorskih goriva.

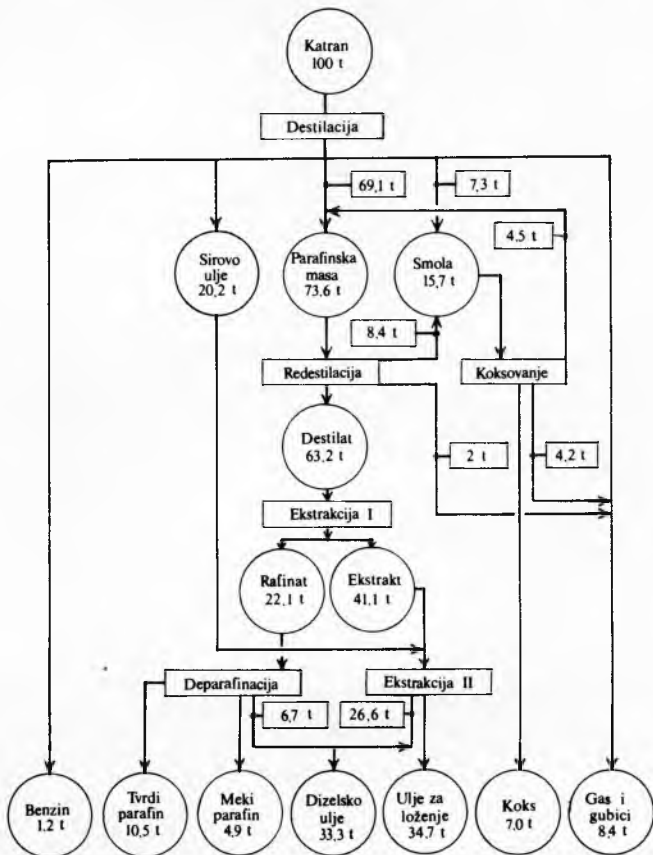
Slijedeća, po količini važna frakcija ulja za loženje katrana mrkog ugljena upotrebljava se bez dalje preradbe. Važno svojstvo tog ulja u upotrebi za energetsko gorivo jest njegovo nisko talište (ispod  $-20^{\circ}\text{C}$ ).

To je gorivo bilo vrlo važno u pomorstvu za brodove na parni pogon. Jedno od njegovih najvažnijih svojstava za upotrebu u te svrhe jest što mu je gustoća iznad jedinice, pa ne gori na površini vode, već tone. To ga čini manje opasnom od drugih energetskih goriva u havarijama popraćenim požarom.

Meki se parafin obično rafinira iznojavanjem. Postupak se sastoji u postepenom zagrijavanju skrtnute mase iznad  $32^{\circ}\text{C}$ . Pri tome se iz parafina cijedi ulje. Radi dekoliranja meki se parafin obrađuje adsorbensima, obično aktivnom glinom.

Da bi se iz tvrdog parafina dobio sasvim bijel proizvod bez neugodnog vonja i okusa, kakav se najviše traži na tržištu, potrebno ga je prati selektivnim otapalom, dekolirati i deodorizirati. Za selektivno otapalo za pranje obično služi mješavina benzena i etanola (4:1). Parafin se isitni i miješa s otapalom. Rafinat se odvoji centrifugiranjem (filtracijskom centrifugom).

Rekuperacija otapala pri izlučivanju ekstrakta složena je zbog razrjeđivanja vodom iz sirovog parafina. Sastoji se od dvije faze: otparivanja benzena i koncentracije etanola rektifikacijom. Za dekoliranje i deodorizaciju parafin se rastali, pa na  $\sim 80^{\circ}\text{C}$  miješa sa 1...2% aktivne gline, za vrijeme od 20...30 min i filtrira. Za dobivanje sasvim bezmirisnog i bezokusnog proizvoda parafin se još obrađuje sumpornom kiselinom i otopinom natrij-hidroksida.



Sl. 16. Principijelna shema preradbe katrana mrkog ugljena destilacijom i ekstrakcijom s grubom bilansom materijala

Laka i srednja ulja od destilacije katrana mrkog ugljena također se mogu preraditi u motorska goriva. Srednje se ulje također može izravno upotrijebiti kao ulje za loženje, ako se od njega ne traži nisko talište. Inače mu se talište može sniziti aditivima, što, međutim, poskupljuje proizvod.

## PROIZVODNJA KATRANA I PRODUKATA NJIHOVE PRERADBE

Razvoj proizvodnje katrana kamenog ugljena i produkata njegove preradbe u prvom redu zavisi od razvoja proizvodnje metalurškog koks. Sredinom šezdesetih godina svjetska je proizvodnja katrana kamenog ugljena iznosila  $\sim 16\text{Mt}$ . Najveći je dio toga proizveden i prerađen u desetak privredno najrazvijenijih zemalja (tabl. 7, tabl. 8). Svjetska proizvodnja katrana kamenog ugljena i njegovih prerađevina raste za par postotaka godišnje.

Tablica 7  
PROIZVODNJA KATRANA KAMENOG UGLJENA SREDINOM  
ŠEZDESETIH GODINA U PRIVREDNO NAJRAZVIJENIJIM  
ZEMLJAMA (Mt)

Zemlja	Proizvodnja	Zemlja	Proizvodnja
SAD	3 350	Francuska	625
SSSR	2 500	Belgija	282
V. Britanija	2 439	Italija	245
SR Njemačka	1 724	Holandija	137
Japan	1 380		
		<i>Ukupno</i>	12 682

Tablica 8

PROIZVODNJA GLAVNIH PRERAĐEVINA KATRANA KAMENOG UGLJENA SREDINOM ŠEZDESETIH GODINA U PRIVREDNO NAJRAZVIJENIJIM ZEMLJAMA (kt)

Zemlja	Smola	Naftalen	Benzenski ugljikovodici*	Mono-hidroksi-benzen*	Krezoli*
SAD	1816	239	308	18	69
SSSR	1200	557	314	13	329
V. Britanija	470	83	200	19	66
SR Njemačka	972	165	437	14	26
Japan	602	81	337	4	9
Francuska	250	58	127	3	5
Belgija	100	20			
Italija	85	12			
Holandija	80	10			
<i>Ukupno</i>	5575	1225	1723	71	504

\*Zajedno s produktima rekuperiranim iz plinova od koksiranja

Industrija švelovanja katrana mrkog ugljena i preradbe njegovih proizvoda počela se naglo razvijati tridesetih godina i dostigla je vrhunac 1943. u Njemačkoj, a u manjoj mjeri u nekim drugim zemljama koje se tada, zbog ratnih prilika, također nisu mogle normalno snabdijevati naftom. U to doba Njemačka je pokrivala više od 60% svoje potrošnje motorskih goriva i maziva proizvodima preradbe ugljena, najviše mrkog (blizu 20% samo izravnim proizvodima destilacije katrana i više od 40% drugim proizvodima preradbe katrana i izravno ugljena, najviše hidrogenacijom).

Kao proces, kojim se kao glavni proizvodi dobivaju sirovine za tekuća motorska i energetska goriva te čvrsti alifatski ugljikovodici, švelovanje mrkog ugljena ne može biti rentabilno u današnjim normalnim uvjetima opskrbljivanja naftom. Zbog toga je značenje švelovanja katrana mrkog ugljena veoma opalo odmah poslije rata, a tokom pedesetih godina manje-više sva je industrija, koja se time bavila, obustavila proizvodnju, pa ni preradba katrana mrkog ugljena danas nema tehničko značenje. U skorju budućnosti očekuje se da će se iscrpiti prirodni izvori nafte, pa su perspektive preradbe katrana mrkog ugljena u revitalizaciji švelovanja mrkog ugljena.

U Jugoslaviji se katran uglavnom proizvodi pri koksiranju ugljena u kokso-kemijskom kombinatu u Lukavcu i metalurškom kombinatu u Zenici. Svrha je koksiranja u Zenici isključivo proizvodnja metalurškog koksa za potrebe željezare kombinata, pa se pri tom dobiveni katran troši kao gorivo u kombinatu. Proizvodnja je katrana u Lukavcu od 10kt u 1953. narasla na 40kt u 1976. Te iste godine destilacijom je katrana u Lukavcu proizvedeno 20kt smole za elektrode, 12t sirovog naftalena i, zajedno s rekuperiranim iz koksnog plina, 6kt sirovog benzena. Osim toga, u Lukavcu se preradbom katrana dobiva i nešto sirovog antracena i ulja za impregnaciju.

Uskoro će se jugoslavenska proizvodnja katrana i njegovih prerađevina povećati gradnjom novih kapaciteta kombinata u Lukavcu i nove koksare u Bakru, i, što se očekuje, preradbom katrana koji se sada troši kao gorivo u Zenici.

LIT.: B. Riediger, Brennstoffe-Kraftstoffe-Schmierstoffe. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. — H. J. P. Winkler, Der Steinkohlenteer und seine Verarbeitung. Verlag Glückauf G. M. B. H., Essen 1951. — A. Lissner, A. Thau, Die Chemie der Braunkohle. VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle 1953. — A. Rieche, Grundriss der technischen organischen Chemie. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1956. — K. Wimmacker, L. Kiichler, Chemische Technologie. Carl Hauser Verlag, München 1959. — H. G. Franck, G. Collin, Steinkohlenteer—Chemie, Technologie und Verwendung. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968.

L. Fridman

**KAUKČUK I GUMA.** Kaučuk je prirodna ili sintetska makromolekulska tvar, koja se kemijskim reakcijama prevodi u umreženu strukturu dajući proizvod nazvan guma ili elastomer. Guma je izvanredno žilav materijal koji se u širokom temperaturnom području može reverzibilno elastično deformirati. Za razliku od drugih krutih materijala, kao što su metali, kojima

reverzibilna istezljivost iznosi samo do 1%, tipična guma podnosi reverzibilnu istezljivost pet do deset puta svoje prvobitne duljine. Za istezanje čelične žice od 1% potrebna je sila  $10^5$  puta veća od sile potrebne za isto istezanje gumenog uzorka. Mogućnost elastične deformacije usko je povezana s promjenom molekularnih oblika, a time i entropije sustava, pa je velika elastičnost svojstvena samo makromolekulskim sustavima. Brojni polimerni materijali pokazuju svojstva elastomera. Međutim, za praktičnu primjenu služe samo oni kojima je temperatura ostakljenja niža od  $-20^{\circ}\text{C}$ , što im omogućuje fleksibilno ponašanje na temperaturama na kojima se primjenjuju. Temperatura ostakljenja karakteristična je veličina elastomera. To je prijelazna temperatura na kojoj dijelovi makromolekula postaju dovoljno pokretljivi, pa tvar prelazi iz plastičnog u elastično stanje.

Nepolarne polimerne molekule vrlo su fleksibilne i zato se lako giblju njihovi segmenti i na niskim temperaturama. Takav je npr. prirodni kaučuk, koji ima temperaturu ostakljenja  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Fleksibilnost makromolekularnog sustava povećava se međusobnim povezivanjem makromolekula uz nastajanje umreženih struktura. Na taj način molekule rastezanjem poprimaju izdužene oblike (konformacije), a nakon prestanka djelovanja sile ponovno zauzimaju statističku orijentaciju uvjetovanu termičkim gibanjima. Međumolekularna povezanost ujedno sprječava klizanje jedne molekule uz drugu. U gumarskoj industriji taj se proces međusobnog povezivanja molekula naziva *vulkanizacija* i obično se provodi dodatkom sumpora ili njegovih spojeva. Fizička svojstva vulkaniziranog kaučuka ovise o gustoći umreženja. Ako je ona mala (5 dijelova sumpora na 100 dijelova kaučuka), dobiva se guma velike elastičnosti. Međutim, ako je gustoća umreženja vrlo velika (oko 50 dijelova sumpora), nastaje tvrd, neelastičan materijal, zvan ebonit.

Kaučuk i guma sastavni su dijelovi industrijske epohe već oko 150 godina. Današnja civilizacija nezamisliva je bez tih materijala. Njihova je potrošnja postala jedno od mjerila industrijske razvijenosti, jer se oni nalaze u većini potrošnih dobara, od prijeko potrebnih automobilskih guma, transportnih traka, cjevovoda, dijelova strojeva i uređaja do odjevnih predmeta i igračkaka. Kao sirovina do prvoga svjetskog rata upotrebljavan je isključivo prirodni kaučuk dobiven iz prašuma Južne Amerike, a nakon 1870. skoro jedino s plantaža Dalekog istoka.

Prvu vijest o kaučuku donio je u Evropu Kristof Kolumbo 1496. godine nakon svog drugog putovanja, kada je opisao igre urođenika Haitija lopicama dobivenim iz soka drveta zvanog cau-uchu (drvo koje plače). Mnogo godina kasnije Charles de la Condamine, poslan od Francuske akademije, istražio je područja Amazone i Perua i 1736. godine donio uzorke prirodnog kaučuka. Njegovu primjenu podrobnije je ispitao F. Fresneau i načinio mnogo predmeta direktno od soka. Krajem XVIII stoljeća, 1791. godine, Francuz Fourcroy došao je do važnog otkrića stabilizacije soka kaučukovca dodatkom male količine amonijaka. Taj se postupak upotrebljava i danas. Primjena prirodnog kaučuka, posebno u tekstilnoj industriji, naglo je porasla nakon otkrića Škotlandanina Ch. Macintosha da se kaučuk dobro otapa u destilacijskim ostacima pri dobivanju rasvjetnog plina. On je 1823. godine patentirao postupak za izradbu nepromočivog kišnog ogrtača, koji se sastojao od slojeva tkanine i kaučuka.

Veliki nedostatak, koji nije dopuštao širu primjenu kaučuka, bila je njegova osjetljivost prema temperaturnim promjenama. Na povišenim temperaturama postajao je ljepljiv i zatim viskozozan, a na niskim, u zimskim uvjetima, tvrd i lomljiv. Taj nedostatak uklonjen je važnim otkrićem procesa vulkanizacije Amerikanca Ch. Goodyeara 1839. godine, kad je zagrijavanjem kaučuka s nekoliko postotaka sumpora dobio elastičan proizvod, gumu. Engleski kemičar A. Parkins proveo je 1846. godine vulkanizaciju u hladnom pomoću sumpor(I)-klorida, a oba navedena postupka i danas su osnovni procesi vulkanizacije. Navedena otkrića omogućila su primjenu kaučuka za izradbu kotača vozila, pogotovo kada je 1888. godine J. B. Dunlop primijenio otkriće R. W. Thomsona i započeo proizvodnju pneumatika, što je dovelo do upravo revolucionarnog razvoja transporta, a time i potrošnje kaučuka i gume.

Znanstvenici su godinama pokušavali naći zamjenu za prirodni kaučuk. Potrebe razvijenih zemalja da budu neovisne o uvozu i o inače nestabilnom tržištu kaučuka, te tehnički zahtjevi za materijalima koji bi bili postojaniji prema utjecaju kemijskih agensa i superiorniji u drugim svojstvima, dali su poticaj tim istraživanjima. Engleski kemičar G. Williams još je 1860. godine otkrio da iz tekućeg produkta suhe destilacije prirodnog kaučuka nastaje spužvasta elastična masa. Direktnu sintezu izoprena proveo je Englez W. H. Perkin 1909. godine iz amilnog alkohola kao ishodne sirovine. Iste se godine u Njemačkoj započelo s malom proizvodnjom polizoprena. Budući da rezultati nisu bili zadovoljavajući, eksperimenti su nastavljani s 2,3-dimetilbutadienom. Dobiveni poli-2,3-dimetilbutadien, nazvan metilni kaučuk, bio je prvi komercijalni sintetski produkt, kojega je za vrijeme prvoga svjetskog rata u Njemačkoj proizvedeno 2350 t.