

## PŘEHLED ZÁKLADNÍCH C-SUROVIN A JEJICH ZPRACOVÁNÍ

<b>Obsah</b>		
<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Tuky a oleje</b>	<b>3</b>
2.1	Výroba mýdla	
2.2	Výroba mastných kyselin hydrolyzou triglyceridů	
2.3	Výroba vysokých alkoholů	
<b>3</b>	<b>Sacharidy</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Dřevo a jeho zpracování</b>	<b>5</b>
4.1	Pyrolýza dřeva	
4.2	Výroba celulosy	
4.2.1	Kyselý (sulfitový) způsob	
4.2.2	Alkalický (sulfátový) způsob	
<b>5</b>	<b>Uhlí a jeho zpracování</b>	<b>8</b>
5.1	Karbonizace uhlí	
5.1.1	Nízkotepečná karbonizace hnědého uhlí	
5.1.2	Vysokotepečná karbonizace černého uhlí	
5.1.3	Zpracování surového benzolu	
5.1.4	Zpracování kamenouhelného dehtu	
5.2	Zplyňování uhlí	
<b>6</b>	<b>Zemní plyn</b>	<b>20</b>
6.1	Parní reformování	
<b>7</b>	<b>Ropa</b>	<b>21</b>
7.1	Chemické složení ropy	
7.2	Rozdělení rop	
7.3	Těžba ropy	
7.4	Úprava ropy před zpracováním	
7.5	Primární zpracování ropy	
7.5.1	Vakuová destilace	
7.5.2	Atmosférická destilace	
7.5.3	Vakuová destilace mazutu	
7.6	Sekundární zpracování ropných frakcí	
7.6.1	Odsíření ropných destilátů	
7.6.2	Katalytická isomerace	
7.6.3	Katalytická alkylace	
7.6.4	Katalytické reformování	
7.6.5	Katalytické krakování	
7.6.6	Katalytické hydrogenační krakování	

## 1. Úvod

V přírodě existují suroviny, které tvoří zdroj uhlíku, zdroj, z kterého lze chemickotechnologickými procesy syntetizovat a průmyslově vyrábět prakticky všechny organické sloučeniny. Surovinové zdroje lze rozdělit na zdroje obnovitelné a na zdroje fosilní, neobnovitelné v historicky krátkém období. Společným jmenovatelem obou je fotosyntéza z atmosférického CO<sub>2</sub>.

C-suroviny pocházejí vesměs ze tří zdrojů:

Živočišný materiál: oleje a tuky.

Rostlinný materiál: dřevní hmota, oleje, sacharidy, vosky.

Fosilní materiál: uhlí, ropa, zemní plyn.

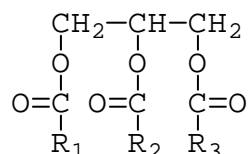
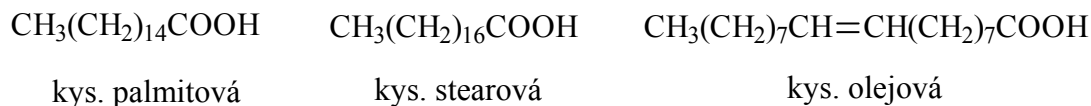
**Fosilní materiál** představuje v současné době nejvýznamnější surovinovou základnu pro výrobu elektřiny a tepla (uhlí, topné oleje z ropy a zemní plyn), a pro výrobu pohonných hmot (ropa). Pouze relativně malé procento těchto surovin zpracovává chemický průmysl (petrochemie). Protože fosilní suroviny jsou v reálném čase neobnovitelné a jejich zásoby nejsou nevyčerpatelné, je jejich spalování v jakékoliv formě nesmírná škoda; tyto suroviny totiž tvoří nenahraditelnou surovinovou bázi pro všechna odvětví chemického průmyslu. Naproti tomu je evidentní, že bez elektrické energie a pohonných hmot si už nelze moderní civilizaci představit: Je proto žádoucí a aktuální hledat a rozvíjet jiné a nové zdroje energie jako jsou: jaderná energie, využívání sluneční energie, H<sub>2</sub> – palivové články, využívání biomasy, a podobně. Odmyslíme-li si fosilní suroviny, potom v zásadě existují dvě cesty, jak uspokojit nároky petrolejářského (výroba pohonných hmot) a zpracovatelského chemického průmyslu.

První cestou je **genové inženýrství rostlin a využití slunečního záření** při "výrobě biomasy". Zvládnutí zákonů fotosyntézy rostlin může v budoucnosti přinést plodiny s vyšším kvantovým výtěžkem fotosyntézy (současné rostliny jej mají v rozsahu 0.2 – 0.3). Intenzita záření dopadajícího na zemský povrch není velká, ale má se za to, že plocha jižního Švédska by měla pokrýt současné energetické nároky lidstva, za předpokladu, že by se tato plocha celá využila pro pěstování rostlin obsahujících olej a cukr (obecně biomasy).

Druhá cesta je cestou **výroby elektrické energie** (jaderná energie – nově jaderná fúze či transport energie z kosmu). Tato energie se pak může použít například k redukci atmosférického oxidu uhličitého a tak k výrobě organických sloučenin.

## 2. Tuky a oleje

Živočišné tuky (sádlo, máslo, lůj), živočišné oleje (rybí oleje) a rostlinné oleje (olivový, slunečnicový, palmový aj.) jsou převážně estery glycerolu a vysokých mastných nasycených (tuky) či nenasycených (oleje) karboxylových kyselin (Obr. 1).



Obr. 1 Chemické složení tuků (olejů)

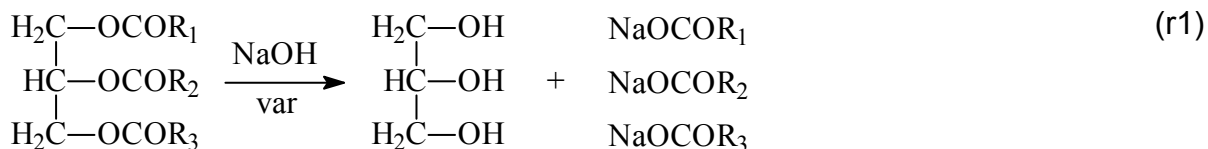
Ve vzorci na Obr. 1 mohou být  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  a  $\text{R}_3$  totožné a představují dlouhé nasycené či nenasycené uhlovodíkové řetězce (kys. palmitová, stearová, olejová).

Je zřejmé, že využívání hlavně živočišných tuků a olejů jako C-surovin pro chemický průmysl by bylo neefektivní a drahé. Navíc tyto zdroje jsou značně omezené a jsou takřka zcela spotřebovány potravinářským průmyslem.

Nicméně, vzhledem ke své chemické struktuře jsou tuky využívány v chemickém průmyslu ve výrobě mýdla, výrobě mastných kyselin a vysokých alkoholů. Rostlinné oleje jsou glyceridy různých mastných nenasycených kyselin, především kyseliny olejové ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ) s bodem tání  $-13^\circ\text{C}$ . Hydrogenací dvojně vazby (na Ni) se zvýší bod tání glyceridu. Tomuto procesu se říká **hydrogenační ztužování tuků** a je základem výroby margarínů.

### 2.1 Výroba mýdla

Alkalickou hydrolýzou tuků (r1) vzniká detergent, který je v surovém stavu značně alkalický díky zbytkovému hydroxidu sodnému.



Pro výrobu mýdla se tento surový produkt dále upravuje.

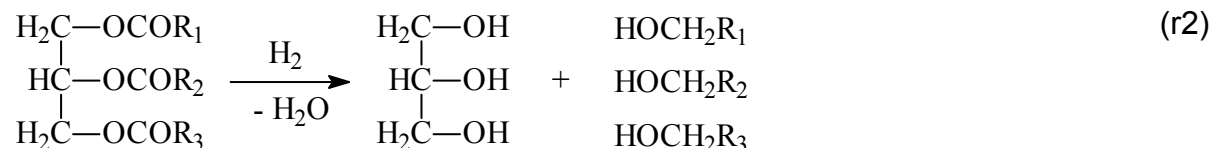
Alkalická hydrolýza tuků představuje zároveň hlavní způsob výroby glycerolu pro farmaceutický a kosmetický průmysl. Pro průmyslové účely se glycerol připravuje synteticky z propenu.

## 2.2 Výroba mastných kyselin hydrolýzou triglyceridů

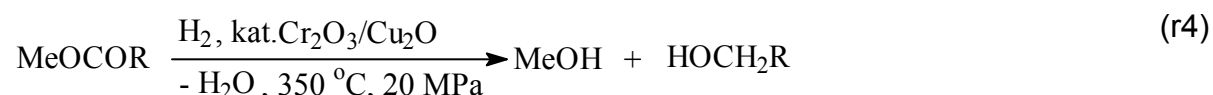
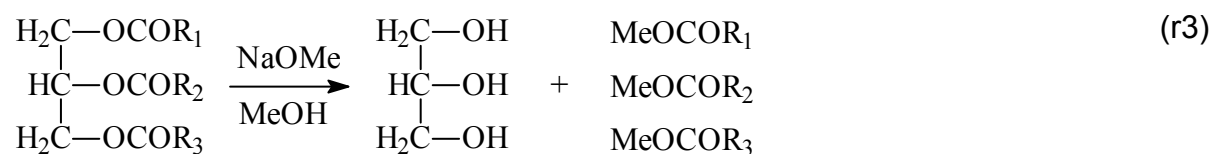
Provádí se vodní parou a představuje neekonomičtější přípravu těchto sloučenin, např. kyseliny stearové. Přímé syntetické postupy jsou velmi náročné a tudíž drahé.

## 2.3 Výroba vysokých alkoholů

Hydrogenolýza (reduktivní štěpení) tuků a olejů (r2) poskytuje směs glycerinu a vysokých alkoholů.



Přímá hydrogenolýza triglyceridů se prakticky neprovádí, protože separace glycerolu od vysokých alkoholů je značně komplikovaná (blízké a vysoké body varu). V praxi se nejprve provede reesterifikace glyceridů methanolem (r3). Vzniklé methylestery se od glycerinu dobře separují. Ve druhém kroku se hydrogenolýze (r4) podrobí methylestery vysokých kyselin. Výsledná směs vysokých alkoholů a methanolu se dá dobře separovat a methanol se recykluje. Je-li glyceridem řepkový olej, pak odpovídající methylestery kyselin jsou základem tzv. **bionafty**.



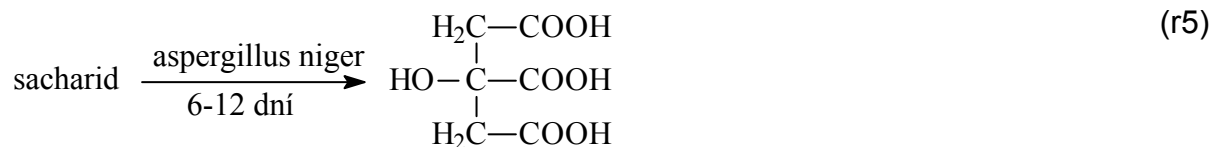
Hydrogenolýza se provádí v autoklávu při teplotě 300 – 350 °C, tlaku kolem 20 MPa. Katalyzátorem je směs oxidů Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O (heterogenní katalýza).

Protože tuky a oleje jsou pestré směsí různých triglyceridů (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> a R<sub>3</sub>), vzniká při hydrogenolýze směs alkoholů. Tato směs se nedělí na jednotlivé sloučeniny, ale frakcionuje se pouze na určité frakce podle jejich praktické aplikace. Například komerční lauryl alkohol (C<sub>12</sub>) obsahuje proměnné množství alkoholů C<sub>10</sub>, C<sub>14</sub> a C<sub>16</sub>. Tato směs perfektně vyhovuje pro výrobu povrchově aktivních látek v kosmetickém průmyslu.

## 3. Sacharidy

Cukry jsou obsaženy v rostlinném materiálu. Pomocí mikroorganismů je lze fermentačními procesy přeměnit na jednodušší sloučeniny. Nejdéle známým a doposud využívaným procesem je kvašení cukru na ethanol. Dalšími produkty fermentace jsou například butanol a aceton. Vedle nesporných předností má z technologického hlediska fermentace i řadu nevýhod: je málo efektivní, používá

drahé suroviny, proces je pomalý a probíhá při relativně nízkých koncentracích zúčastněných látek. To vyžaduje objemná zařízení, provoz je nákladný a je nutná opět objemná separace. Přes to lze nalézt syntézy, kde fermentace má nezastupitelné místo. Na příklad v průmyslovém měřítku se takto vyrábí kyselina citrónová (r5).



#### 4 Dřevo a jeho zpracování

Stěna rostlinných buněk se skládá z celulosových mikrofibril a amorfních hmot (hemicelulosa, pektiny, bílkoviny). Má podobnou strukturu jako železobeton, kde ocelovým prutům odpovídají mikrofibrily a betonové výplni pak amorfní složky. Každá rostlinná buňka si vytváří vlastní stěnu. Místo, kde se sousední buňky stýkají se nazývá střední lamela a nachází se v ní mezibuněčný tmel, podmiňující soudržnost rostlinných pletiv. Dřevo je patrně nejdostupnější organickou surovinou. Používá se jako palivo, konstrukční materiál a chemická surovina. Složení dřeva jako uhlíkaté suroviny je ukázáno v tabulce 1.

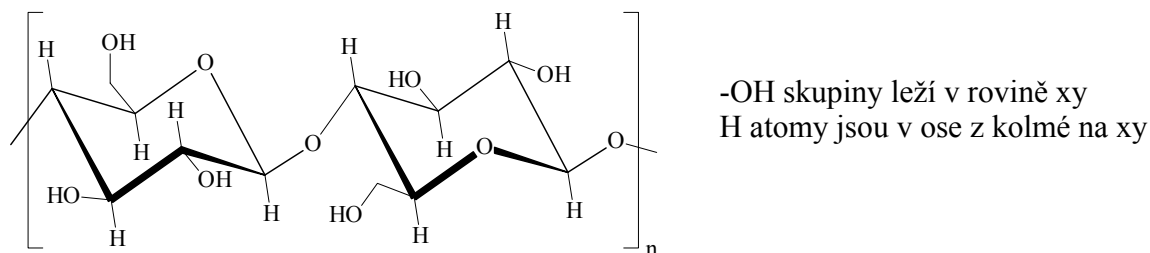
**Tabulka 1**

Složení dřeva podle obsahu jednotlivých prvků

Prvek	Obsah %
C	50
H	6.1
O	43
N	0.3
anorganické látky (popel)	0.6

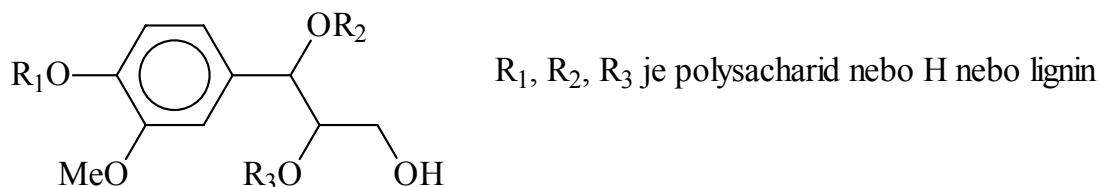
Z chemického hlediska se převážně jedná o makromolekuly složené z polysacharidických řetězců vázaných k ligninu.

**Polysacharidy** jsou lineárního typu. Jejich podíl u suchého dřeva (čerstvě vytěžené dřevo obsahuje až 50% vody) činí 70 – 85%. Z tohoto množství asi 2/3 připadají na celulosu a 1/3 na tzv. hemicelulosu, což je polymer níže molekulární ve srovnání s celulosou. **Celulosa** je polykondenzát složený z jednotek anhydro-D-glukopyranosy vázaných v polohách 1 a 4 (Obr. 2) s průměrným polymeračním stupněm 200 až 5000 (tvrdá listnatá dřeva). Sumární vzorec celulosy je  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ .



Obr. 2 Konformační vzorec celulosového řetězce

**Lignin** je polymer s rozvětvenou trojrozměrnou strukturou, jeho podíl ve dřevě je 15 – 30%. Lignin „stmeluje“ vláknité řetězce do pevné dřevní hmoty. Jedná se o soubor aromaticko–alifatických makromolekul (fenylypropanových) s relativní molekulovou hmotností  $10^3 - 10^6$ , vzájemně různě provázaných (Obr. 3).



Obr. 3 Předpokládaná strukturní jednotka ligninu

#### 4.1 Pyrolýza dřeva

Dnes se tato metoda používá hlavně k výrobě bezdýmového grilovacího paliva a také adsorpčních hmot. Pyrolýza se uskutečňuje obvykle diskontinuálně v retortách při teplotách 300 – 450 °C, při objemu až 100 m<sup>3</sup>. Vyhřívání je zpravidla přímé, zaváděním vlastních přehřátých pyrolyzních plynů do reaktoru.

#### 4.2 Výroba celulosy

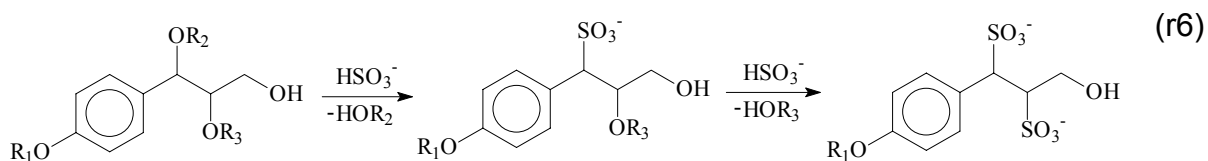
V našich krajích se celuloza vyrábí zpracováním dřeva a to oddělením ligninu a ostatních sloučenin od celulosy.

Principiálně existují dva způsoby výroby buničiny – kyselý a alkalický. Oba způsoby využívají rozpustnosti fragmentů ligninu ve vodě. Dřevo se před "vyvárkou" nejprve zbaví kůry a mechanicky se rozštípe na tzv. štěpky.

Kvalitní vlákniny se získávají tzv. plně chemickými postupy, to je hlubším rozkladem dřeva pomocí tzv. varných roztoků, kde do roztoku přechází lignin a podstatná část hemicelulos.

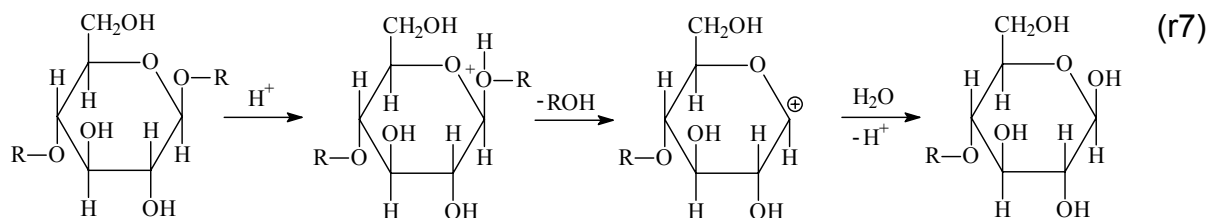
##### 4.2.1 Kyselý (sulfitový) způsob

Varnými roztoky jsou kyselé roztoky  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  s určitým podílem "volného"  $\text{SO}_2$ , kde z ligninu vznikají vodorozpustné sole tzv. ligninsulfonanů (r6). Reaktorem je vařák – autokláv a reakční teploty jsou 120 – 150 °C, reakční doba je 6 – 12 hodin. Poměr štěpků dřeva k varným roztokům je objemově asi 1 : 4.



Problém tohoto postupu spočívá v tom, že substituce na  $\beta$ -uhlíku (druhý krok v r6) neprobíhá snadno, závisí na navázaném zbytku  $R_3$  a je možná pouze u některých dřev. Nelze ji provádět u tvrdých dřev (listnaté stromy).

Vedle toho probíhá i kyselé odbourávání celulosových řetězců (jejich zkracování). Odbourávání (r7) je silně závislé na pH a na teplotě. Při nízkých hodnotách pH probíhá již při 100 °C.

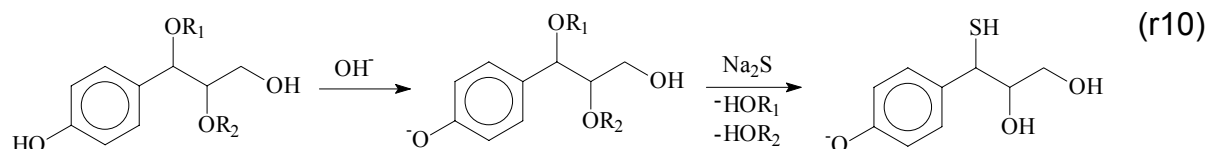


#### 4.2.2 Alkalický (sulfátový) způsob výroby buničiny

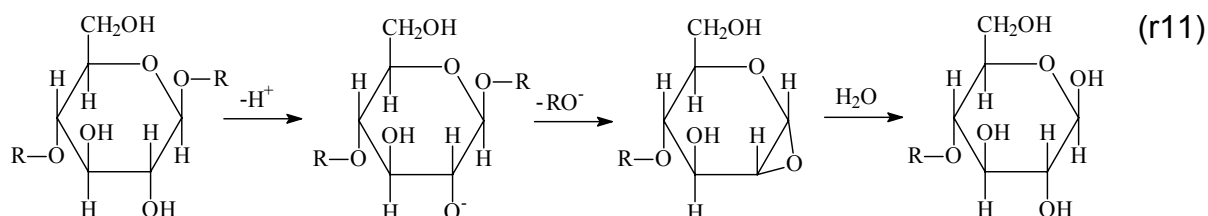
Varnými roztoky jsou roztoky NaOH spolu s  $Na_2S$ . Protože sulfid sodný se ve výrobnách získával redukcí síranu (r8), označuje se tento výrobní postup jako sulfátový. Funkce sulfidu sodného spočívá v tvorbě iontu  $HS^-$  (r9), který je silnějším nukleofilním činidlem než  $OH^-$ .



U ligninu nejprve dochází k neutralizaci kyselých -OH skupin a posléze pak k hydrolyze a vzniku ve vodě rozpustných sodných solí (r10).



Výhoda tohoto postupu spočívá v tom, že jej lze použít i na tvrdá dřeva. Alkalické odbourávání celulózy (r11) probíhá až při teplotách nad 150 °C, a tedy stupeň depolymerizace vlastní celulózy je podstatně menší, než u kyselého způsobu.



Výroba je opět diskontinuální, používá se vařák, autokláv, kde reakční teplota bývá 160 – 180 °C, doba vyvárky 3 – 6 hodin. Výchozí surovinou jsou štěpky všeho druhu, případně sběrný papír.

Surová buničina se posléze bělí opět vyvářkou, dnes převážně alkalicky za přídavku peroxidu vodíku. Dříve se jako oxidační činidla používaly sloučeniny chloru, ale dnes, kdy je zvládnuta levná výroba  $H_2O_2$ , jsou tyto postupy z ekologického hlediska pozastaveny.

## 5. Uhlí a jeho zpracování

Uhlí se zpravidla považuje za surovinu chemického průmyslu, který vznikl v podstatě jako technologie zpracování dehtových produktů. Výstupem jsou organické látky používané pro další aplikace. Tyto budou probrány při výkladu surovin technologie organických látek. Uhlí je však, a to zvláště v podobě z něho získaného koksu, případně v podobě své nejhodnotnější odrůdy antracitu, rovněž důležitou surovinou ve výrobcích anorganických látek, a to především pro svůj obsah uhlíku, který slouží při mnohých vysokoteplotních procesech jako **redukovadlo**. Kromě toho je uhlí hlavním **zdrojem energie**.

**Uhlí se vytvořilo** z pozemních a bažinných rostlin, které rostly na propadající se půdě. Tím se stalo, že organický materiál byl ponořením do bahna uchráněn působení vzduchu. Různými chemickými a mikrobiologickými pochody vznikla při celkem atmosférickém tlaku a povrchové teplotě nejdříve rašelina, která se (při dalším klesání ložiska zvýšením teploty a tlaku) dále měnila na hnědé uhlí. Materiál se zhutňoval a ztrácel vodu, proto jeho energetický obsah rostl. Tato první fáze tvorby uhlí se označuje jako biologická.

Při dalším zvyšování tlaku a teploty, způsobeném zvláště dalším poklesem materiálu (tzv. geologická fáze) ztrácel svoje těkavé podíly a jeho obsah uhlíku rostl, zatím co obsah vodíku a kyslíku klesal. Vzniklo tak černé uhlí. V celkem výjimečných případech se prakticky veškerý vodík a kyslík odstranil a vznikl tzv. antracit, který je tedy energeticky nejhodnotnější a obsahuje až cca 90% uhlíku. Rychlost těchto pochodů závisí daleko více na teplotě a tlaku, takže se mohlo stát, že některá hnědá uhlí jsou dnes geologicky starší než černé uhlí případně antracit.

Mezi různými **druhy uhlí** jsou velmi značné rozdíly. Obsah uhlíku kolísá od cca 65% uhlíku v hnědém uhlí až k cca 90% v antracitu (hodnoty vztažené na sušinu). Také obsah vody je velmi rozdílný, v hnědém uhlí může být až 50% vody, v kamenném černém uhlí 5%, u antracitu ještě méně. Stejně kolísá i obsah popele a jeho složení. Zvláště nepříjemná je přítomnost síry, které je zvláště mnoho v hnědém uhlí, a která je hlavní příčinou znečišťování ovzduší při jeho spalování. Znečištění může být zesíleno také tím, že v některých druzích uhlí je obsažen i arsen.

Při použití uhlí jako paliva je významné nejen množství popele, ale i vlastnosti popele. Zvláště je důležité, aby popel měl dostatečně vysoký bod tání. Nízký bod tání, způsobený zvláště přítomností alkálií způsobuje totiž značné potíže v topeništi, protože dochází k ucpávání roštů. Důležitá je i velikost uhlí. Nejčastěji používané druhy uhlí se označují jako ořech 1 až 5, při čemž větší číslo značí menší velikost. Pro chemické účely se používá ořech 4 nebo 5 s velikostí 10 až 20 mm, resp. 5 až 10 mm.

Z technologického hlediska se uhlí oceňuje podle obsahu těkavých látek, spékavosti a koksovateľnosti a samozřejmě také výhřevnosti. Maximum výhřevnosti, asi 35000 kJ/kg (tj. 8500 kcal/kg), nemá antracit, jak by se podle jeho vysokého obsahu uhlíku zdálo, ale kamenné uhlí s poměrně vysokým obsahem těkavých součástí (15 – 20%). Výhoda antracitu je však v tom, že obsahuje málo popele a vody, takže se nejlépe hodí jako redukovadlo.



Obsah těkavých látek a spékavost uhlí rozhoduje o tom, zda je koksovatelné, tj. zda zahřátím na vysoké teploty (okolo 1000 °C) vytvoří dostatečně mechanicky pevný koks. Jeho pevnost je nutná proto, aby se v železářské vysoké peci nerozpadalo vlastní vahou závážky. Koksovatelné uhlí, které je zvláště ceněné, musí být spékavé. Obsah těkavých látek pak vyvolává pórovitost koksu. Jestliže obsah těkavých látek je příliš vysoký vzniklý koks je málo pevný. Takové uhlí se však hodí pro výrobu syntézního plynu (směs CO + H<sub>2</sub>).

Požadavky na kvalitu koksu se řídí jeho upotřebením. Pro železářství je důležité, aby měl vysokou mechanickou pevnost a neobsahoval síru. Pro chemické účely, kde se používá jako redukovalo (např. při výrobě karbidu vápníku, redukci síranu sodného na siřník atd.) požadavek mechanické pevnosti není tak důležitý. Důležité je však to, aby neobsahoval nečistoty, které by přecházely do produktu, jako síru a fosfor. Dále aby měl pokud možno nízký obsah popele. Popel, tvořený zvláště křemičitany a hlinitany vápníku, hořčíku, železa atd. je obsažen v různých množstvích podle druhu použitého uhlí. U dobrého koksu se obvykle počítá s cca 10% popele. Také obsah vody v koksu je proměnlivý a závisí jak na způsobu jeho skladování a transportu (v otevřených vagonech) tak i na způsobu jeho přípravy. Pro některé účely, jako například pro výrobu karbidu, se musí sušit.

Jako uhlí se tudíž označují hmoty s rozličným obsahem uhlíku. Od nejjednoduššího tzv. "lignitu" s cca 30% C, přes uhlí hnědé a černé, až k tzv. "antracitu" s 90% C. Uhlí se až na malé úpravy dodává spotřebitelům v tzv. těžebním stavu. Vyskytuje se vždy s příměsí anorganických solí či oxidů ("popelovin", mnohdy až desítky %) a vody (rovněž proměnlivé množství, nejvíce až kolem 50% u lignitu). Tyto příměsi a podobně další možné (síra vázaná i volná aj.) pochopitelně komplikují zpracování uhlí.

V dalším si blíže všimneme vlastního organického podílu uhelných hmot, který je z hlediska chemického využití rozhodující. I zde je ovšem nutno uvažovat určitá malá množství jiných vázaných prvků (vedle síry též kyslíku a dusíku).

Chemická struktura uhlí je velmi složitá a podle druhu uhlí velmi proměnlivá. Typické přibližné složení uhlí je C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (kyslík je ve formě hydroxyly nebo karbonyly, dále je obsaženo malé množství sloučenin s dusíkem a sírou). Poměr uhlík/vodík ukazuje na přítomnost kondensovaných uhlovodíků.

O strukturním složení uhlí je známo poměrně málo. Lze říci, že organická složka má složitou polyaromatickou makromolekulární povahu, v podstatě tvořenou polykondenzovanými benzenovými jádry a podíly o různé velikosti makromolekul. Tomu odpovídají i určité rozdíly v jeho vlastnostech, jak fyzikálních (např. různá rozpustnost v organických rozpouštědlech), tak chemických (různá stabilita za vyšších teplot, náchylnost vůči oxidaci aj.). Tak např. podíl rozpouštějící se v benzenu bývá označován jako "bitumen" (živice), který je směsí různých organických látek (vosky, pryskyřice, vyšší nasycené i nenasycené uhlovodíky, též vyšší alkoholy, mastné kyseliny aj.).

Ner rozpustný podíl bývá označován jako "huminové látky". Některé z nich jeví kyselé vlastnosti (tzv. huminové kyseliny a anhydridy rozpouštějící se za horka v roztocích zásad).

Kvalita uhlí je závislá na obsahu hořlaviny (C + H) a dále na obsahu uhlíku v hořlavině. Rozdílnost obsahu hořlaviny a uhlíku v jednotlivých druzích je patrná z tabulky 2.

## Tabulka 2

Obsah hořavin a uhlíku v různých druzích uhlí

Druh uhlí	Obsah v %	
	Hořlavina	Uhlík
Lignit	42 – 57	28 – 47
Hnědé uhlí	56 – 67	40 – 58
Černé uhlí	76 – 95	66 – 87
Antracit	87 – 95	80 – 90

K získávání chemických sloučenin z uhlí je třeba pracovat za drastických podmínek. Další nevýhodou zpracování uhlí je obtížná manipulace s tuhou fází ve velkém měřítku – úprava, transport, obtížná automatizace. Přesto bylo uhlí po mnoho let hlavní C-surovinou pro chemický průmysl a ve větším měřítku je využíváno dodnes. Karbonizací uhlí za nepřístupu vzduchu se získává surovina pro výrobu benzenu, naftalenu a anthracenu (v malé míře se získávají i výše kondenzované aromatické uhlovodíky).

V poslední době se však zvyšuje zájem o možnost nahrazení petrochemických primárních výrobků produkty zušlechťování uhlí. Zcela obecně by bylo možné vyrábět organické primární produkty z uhlí obdobnými procesy jako z ropy. Výhodou uhlí (o nevýhodách byla již zmínka) ve srovnání s ropou a zemním plynem je jeho podstatně nižší cena. Přesto ani v Evropě ani v USA není výroba benzínů z uhlí stále ještě dostatečně hospodárná. Lze však předpokládat, že význam uhlí jako C-suroviny dále poroste. Je však nutno zvýšit rentabilitu jeho zušlechťování a vyvinout nové technologie.

Principiálně lze k výrobě chemických primárních výrobků z uhlí použít tyto postupy:

- 1) karbonizace uhlí
- 2) zplyňování uhlí na syntézní plyn ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) a jeho přeměnu na základní organické chemikálie
- 3) hydrogenace nebo hydrogenační extrakce uhlí
- 4) výroba ethinu (acetyleny) přes karbid vápníku

### 5.1 Karbonizace uhlí

Tento proces probíhá za nepřístupu vzduchu, kde při teplotě kolem  $300\text{ }^\circ\text{C}$  nastává rozklad. Při asi  $900\text{ }^\circ\text{C}$  vzniká uhlík ve formě koksu, kapalný produkt a svítiplyn (směs  $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Koks je nezbytnou surovinou pro ocelárny, svítiplyn slouží k vytápění. Pro chemický průmysl má význam kapalný podíl (surový benzol). Jeho destilací se získá benzen, toluen, pyridin, kresoly; z destilačního zbytku (uhelného dehtu) se získá naftalen, anthracen a další polykondenzované aromáty v malém množství. O efektivitě tohoto procesu z hlediska produkce chemikálií svědčí to, že z jedné tuny uhlí se získá přibližně např. 5 kg benzenu, 3 kg naftalenu, 0.5 kg fenolu. Praktický význam má však získávání vyšších kondenzovaných aromátů z dehtu.

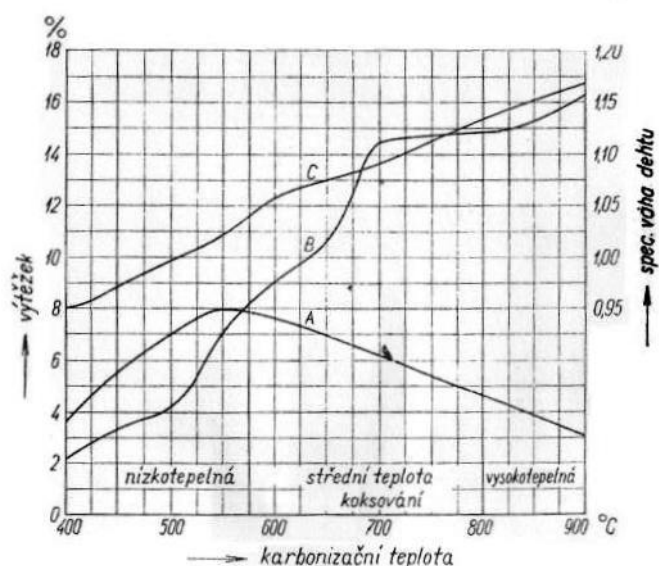
Opakovaně řečeno, karbonizace je chemický proces, při kterém se na uhelnou hmotu působí teplem za nepřístupu kyslíku. V průběhu karbonizace dochází k rozkladu uhelné hmoty a k složitým přeměnám primárně vznikajících produktů.

Postupným zahříváním dochází k chemickým reakcím a fyzikálním změnám.

Při teplotě do:

$150\text{ }^\circ\text{C}$  se uvolňuje volná i hygroskopická voda a unikají plyny okludované v uhlí ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , ethan a dusík),

200 – 300 °C se odštěpuje reakčně vázaná voda a plyny ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) a začínají vznikat páry uhlovodíků,  
 300 – 400 °C dochází k destrukci hořlaviny za současného vývoje dehtových par, vodní páry a plynů, v nichž vedle  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  převládají methan a jeho homology,  
 400 – 450 °C rozklad pokračuje a začíná vznikat  $\text{NH}_3$  rozkladem dusíkatých látek,  
 550 – 600 °C přestává se tvořit dehet a vodní pára a v peci zbývá polokoks (Obr. 4),  
 600 – 1000 °C uniká již jen plyn, v němž přibývá vodík a ubývá methanu. Polokoks se při tom mění na koks a proces karbonizace se dokončuje.



Obr. 4 Vliv karbonizační teploty na výtěžek plynu a dehtu a na jeho měrnou hmotnost (č. uhlí). A – výtěžek dehtu, B – výtěžek plynu, C – měrná hmotnost dehtu.

Při karbonizaci dochází k těmto chemickým reakcím:

- Štěpení**, kdy polymerní a vysokomolekulární látky se mění na jednodušší s nižší molekulární hmotností;
- Polymerace**, kdy přechodně vznikající nenasycené sloučeniny se polymerují na sloučeniny s vyšší molekulovou hmotností až na těžko definovatelné makrosoučiny dehtovité a asfaltovité povahy;
- Kondenzace**, vedoucí k podobným látkám jako u reakcí polymeračních, avšak z jiných výchozích látek a jiným mechanismem;
- Cyklizace**, při kterých vznikají cykloalkany a aromatické uhlovodíky;
- Izomerace**, kdy dochází ke změně struktury primárně vzniklých uhlovodíků;
- Dehydrogenace a hydrogenace** Při dehydrogenačních reakcích se odštěpuje vodík a vznikají nenasycené uhlovodíky až samotný uhlík. Vzniklý vodík působí v některých případech jako hydrogenační činidlo a vznikají zpět nasycené uhlovodíky.

Obecně platí, že při karbonizaci se nejdříve rozkládá ta část hořlaviny, která obsahuje kyslík, např. tzv. huminové kyseliny. Štěpí se na  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  a fenolické látky. Pak se rozkládají další podíly hořlaviny za vzniku alkanů a cykloalkanů, z nichž část se dehydrogenuje na aromatické uhlovodíky. Vyšší uhlovodíky se dále štěpí na jednodušší a vodík. Rozkladem sirných sloučenin se uvolňuje  $\text{H}_2\text{S}$ , dusíkatých  $\text{NH}_3$ . Čím vyšší je teplota při karbonizaci, tím více vzniká plynných produktů ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) a

snižuje se podíl dehtu. Např. při karbonizaci černého uhlí do teploty 500 °C vzniká kolem 7% dehtu a 4% plyných produktů, zatímco při teplotě kolem 900 °C množství dehtu klesá na 2 – 3% výtěžek plyných produktů se zvyšuje na 16%. Rozdíl je i ve složení vzniklých dehtů. Dehet získaný při karbonizaci kolem 500 – 600 °C má nižší hustotu, velký obsah tzv. lehkých olejů s obsahem alifatických uhlovodíků a málo smoly. Dehet získaný při teplotě karbonizace kolem 1000 °C obsahuje monocyklické i více cyklické aromatické uhlovodíky, podíl smoly činí přes 50%.

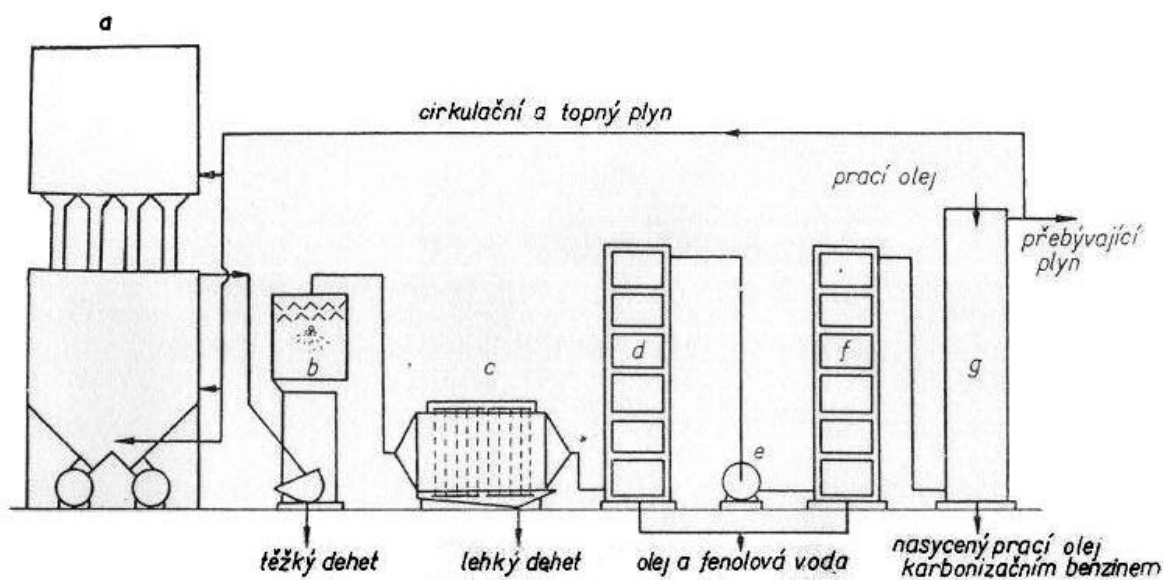
### 5.1.1 Nízkoteplotní karbonizace hnědého uhlí

Nízkoteplotní karbonizací se zpravidla zpracovává hnědé uhlí (Obr. 5). Velkého rozsahu dosáhla ve 30. letech našeho století a v průběhu 2. světové války, kdy jí bylo používáno pro výrobu pohonných hmot a syntézních plynů. V 50. letech byla vytlačena zpracováním relativně mnohem výhodnější suroviny, a to ropy. Dnes však s ohledem na nepříznivý stav ve světových zásobách ropy a zemního plynu není vyloučeno, že se hnědé uhlí bude opět ve větší míře chemicky zpracovávat.

Nízkoteplotní karbonizace představuje termické zpracování uhlí do teploty 500 – 550 °C, kdy potřebné teplo je dodáváno horkými spalinami získanými hořením karbonizačního plynu.

Hlavními produkty nízkotepele karbonizace jsou:

- polokoks, kolem 45%
- dehty, střední olej a karbonizační benzín, kolem 12%
- karbonizační a fenolové vody, kolem 14%
- karbonizační plyn, kolem 8%, kde značná jeho část se spaluje k získání potřebného tepla.



Obr. 5 Karbonizační zařízení Lurgi. a –karbonizační pece, b –sprchový předchladič, c –elektrostatický srážecí dehtu, d –chladič I, e –dmychadlo, f –chladič II, g –olejová pračka benzínu.

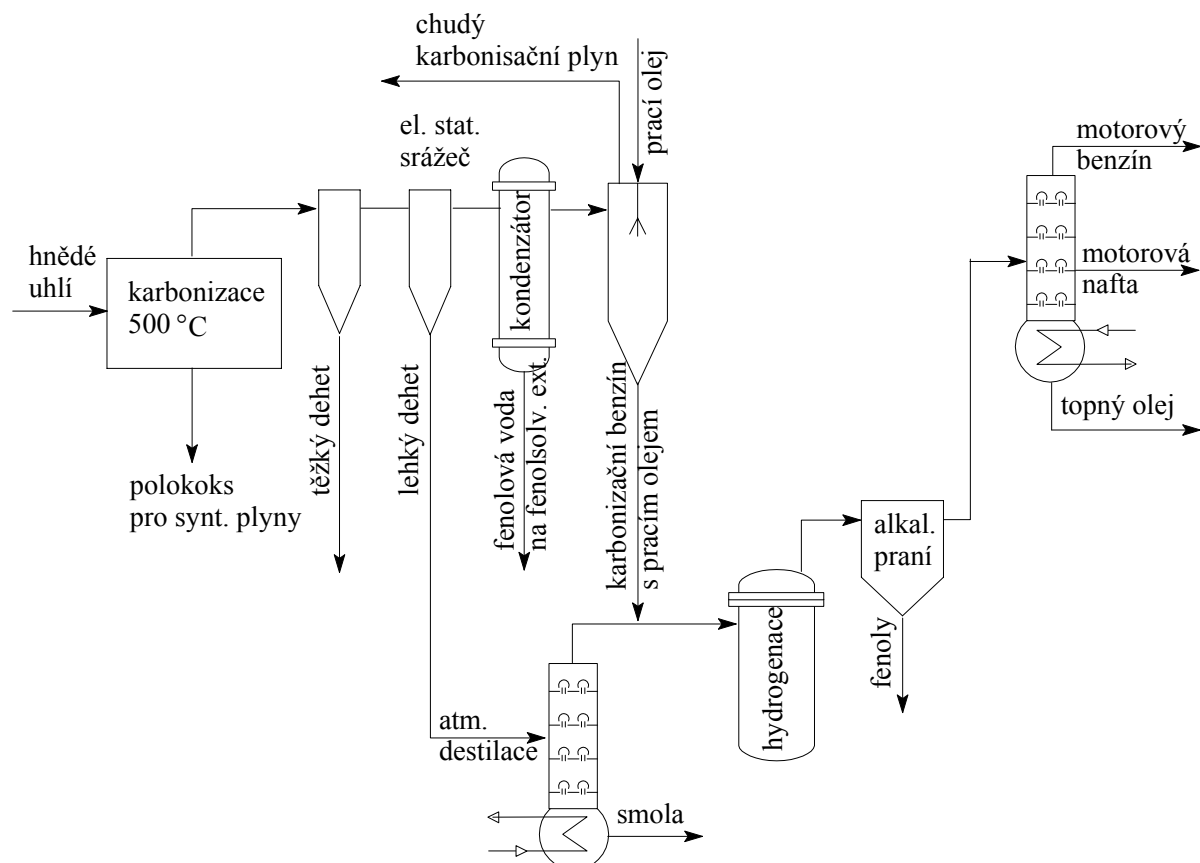
Využití produktů nízkotepebné karbonizace bylo následující:

Polokoks je málo pevný, drobný, velmi porézní, stykem se vzdušným kyslíkem může dojít k jeho samovznícení. Obsahuje kolem 65% C, 25 – 30% popelovin, zbytek tvoří vodík, kyslík, dusík a síra. Využíval se přímo v místě jeho vzniku pro výrobu syntézních plynů či jako palivo.

Těžký dehet obsahuje velký podíl uhelného prachu a popeloviny, které spolu s parami dehtu unikají z generátoru. Podroboval se centrifugací. Pevný podíl byl jako uhlodehet využíván přímo na místě jako palivo, kapalný podíl pak jako těžký topný olej.

Lehký dehet z elektrostatických srážeců a střední olej, získaný z produktů zkondenzovaných v trubkových chladičích byly zpracovávány společně. Nejdříve byly podrobeny atmosférické destilaci, při které byla jímána frakce vroucí při 100 – 320 °C (získáno kolem 42 – 43%, závisí od jakosti výchozího uhlí). Hlavním podílem této frakce byly neutrální látky (uhlovodíky) kolem 71%, dále fenoly (28%) a basické látky. Karbonizační benzín obsahuje převážně neutrální látky (přes 90%). Druhou hlavní složkou jsou opět fenoly (kolem 7%).

Frakce získaná destilací lehkého dehtu a středního oleje spolu s karbonizačním benzínem se nejdříve podrobila hydrogenaci k odstranění nenasycených uhlovodíků, pak odstranění fenolu a nakonec rektifikací. Finální produkty tohoto zpracování byly motorový benzín, motorová nafta a topný olej.

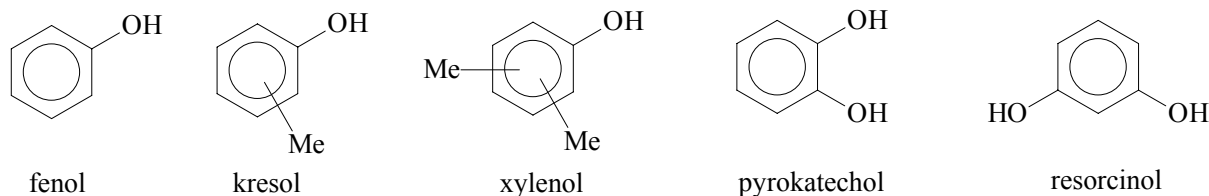


Obr. 6 Schéma zpracování produktů nízkotepebné karbonizace uhlí

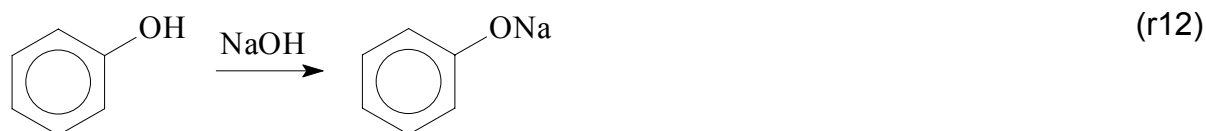
Významnou složkou nízkotepebné karbonizace jsou kyselé organické látky – fenoly. Jsou obsaženy v dehtech, středním oleji i karbonizačním benzínu v celkovém

množství kolem 26%, dále jsou obsaženy v karbonizačních a fenolových vodách (kolem 5%).

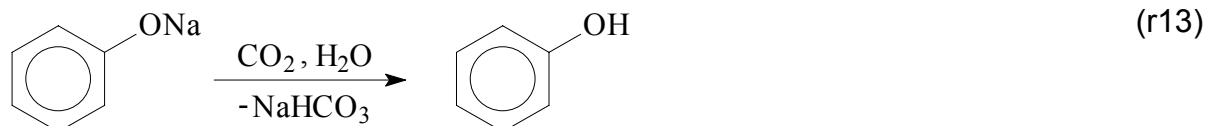
Směs fenolů vznikající při nízkoteplné karbonizaci je velmi pestrá. Obsahuje monofunkční fenoly jako fenol, kresoly a xylenoly, polyfunkční fenoly, např. pyrokatechin, resorcin, methylpyrokatechniny apod.



Isolace fenolů se provádí dvojím způsobem. Fenoly obsažené v dehtech a olejových podílech se izolují tzv. louhovou extrakcí, přibližně 10%ním roztokem NaOH. Působením louhu přecházejí fenoly na fenoláty (r12), které jsou rozpustné ve vodě a nerozpustné v organické fázi.



Vodný roztok fenolátů se oddělí od organické fáze, zbytky dehtových a olejovitých podílů se oddestilují vodní parou. Z čistých roztoků fenolátů se fenoly získají oxyslením  $\text{CO}_2$  podle rovnice:



Vyloučený hydrogenuhličitan sodný se oddělí filtrací a jeho kaustifikací se získá zpět NaOH:



Rektifikací směsi fenolů se získává 100%ní fenol, čistý *o*-kresol, cca 40%ní *m*-kresol, tzv. trikresol (směs izomerů) a xylenoly. Isolace fenolů z karbonizačních a fenolových vod se provádí odlišným způsobem. Nejdříve se tyto vody zbavují emulgovaných a suspendovaných dehtových a olejovitých podílů, horkou vodní parou se vypudí amoniak, sirovodík a určité množství ketonů. Takto upravené vody se pak podrobí tzv. fenolsolvánové extrakci. Je to protiproudá extrakce technickým butylacetátem, kterou se sníží obsah fenolů ve vodě na 4 g/l u bifunkčních fenolů a na 0.1 g/l u monofunkčních fenolů.

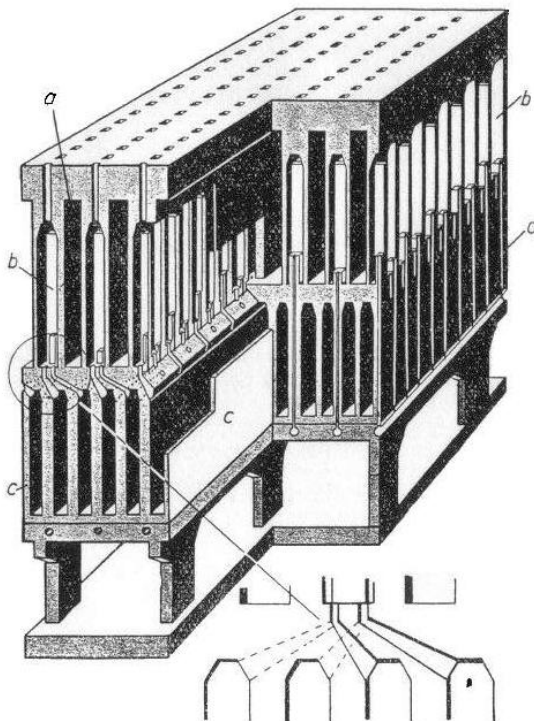
Fenolsolvánový extrakt se podrobí destilaci, kterou se oddělí fenoly od extrakčního činidla (to se vrací zpět do výrobního procesu).

Směs fenolů se opět zpracovává frakcionovanou destilací na fenol, *o*-kresol, 40%ní *m*-kresol, xylenoly a pyrokatechinovou frakci. Krystalizací pyrokatechinové frakce, např. pomocí trichlorethylenu se získává čistý pyrokatechin.

Karbonizační plyn je chudý na spalitelné podíly. Obsahuje kolem 22% H<sub>2</sub>, 11% methanu a jeho homologů, 11% CO, 8 – 11% CO<sub>2</sub> a kolem 45 – 55% N<sub>2</sub>. Jeho spalné teplo je kolem 8880 kJ/m<sup>3</sup>. Většina se používala jako chudý topný plyn k vyhřívání karbonizačních pecí, zbývající podíl se mísil s výhřevnějšími plyny, např. svítíplynem (produkt zplyňování uhlí, to je směs CO + H<sub>2</sub>).

### 5.1.2 Vysokoteplotní karbonizace černého uhlí

Vysokoteplotní karbonizace se provádí při teplotě 500 – 1000 °C. Cílem výroby je obvykle hutnický koks pro výrobu surového železa. Štěpení uhelné hmoty se provádí zevním ohřevem v úzkých komorách (délka 13 – 14 m, výška 4 – 5 m, šířka 0.5 m) uspořádaných v koksárenských pecích (Obr. 7). Šířka komor určuje koksovací dobu. Ohřev se provádí koksárenským plynem.



Obr. 7 Koksárenská pec s topnými tahy a dělenými regenerátory. a – komory, b – topné stěny, c – regenerátory pro předehřívání vzduchu nebo topného plynu.

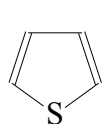
Hlavními produkty karbonizace jsou:

- a) koks, kolem 75%
- b) koksárenský plyn, kolem 16%
- c) dehet, 2,5%
- d) surový benzol, 1%
- e) čpavková voda, 3,5%
- f) amoniak, 1%

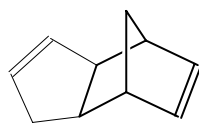
Koks je převážně používán jako redukovalo při hutní výrobě železa a je surovinou pro výroby anorganických sloučenin. Využití ostatních produktů je následující:

Dehet a surový benzol představují nejcennější organické suroviny. Tyto jsou významným zdrojem aromatických uhlovodíků, dále obsahují fenoly, pyridinové a chinolinové báze. Dehtu lze využít i jako kvalitního nízkosírného topného oleje, pro výrobu isolačních a konzervačních nátěrů, jako pojiva briquet apod. Zpracování kamenouhelného dehtu a surového benzolu bude probráno níže.

Koksárenský plyn je rovněž velmi cenným produktem. Obsahuje kolem 60% H<sub>2</sub>, 20 – 30% methanu, 6 – 9% CO, 2 – 4% CO<sub>2</sub> a kolem 2 – 4% nenasycených uhlovodíků (ethylen), kolem 4 – 8% dusíku. Mimoto obsahuje malá množství H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, COS, HCN, thiofenu a cyklopentadienu.

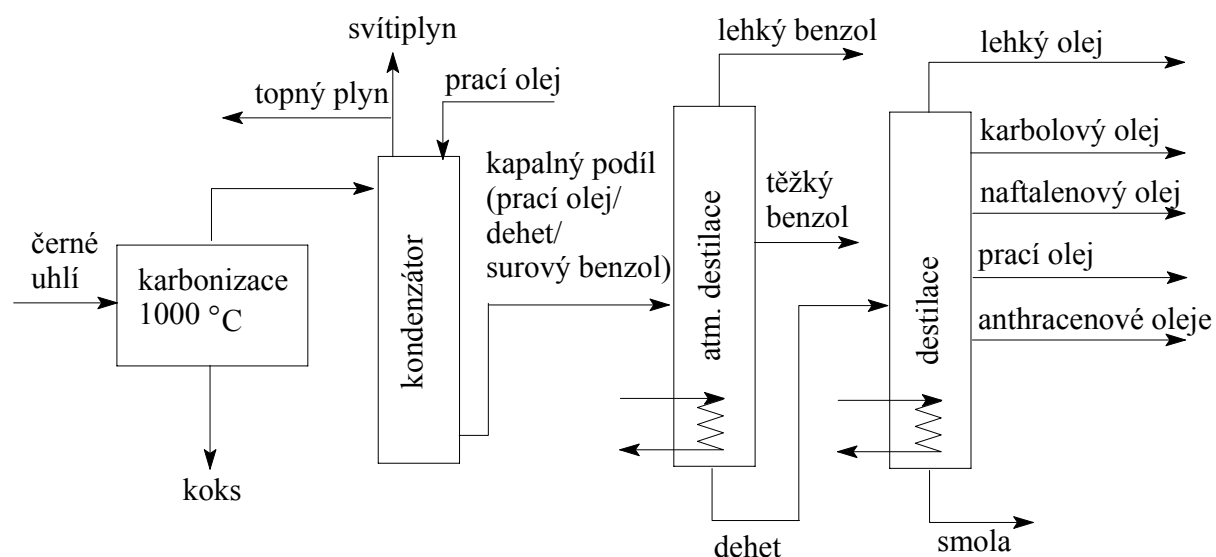


thiofen



dicyklopentadien

Asi 50% vyrobeného plynu se spotřebuje přímo v místě vzniku pro vytápění koksárenských pecí. Pro tento účel se neupravuje, zatím co pro transport potrubím pro jiné účely zpracování, např. pro výrobu vodíku či jako topný plyn se musí zbavit především sírných sloučenin a vlhkosti aby nedocházelo ke korozi kompresorů a potrubí. Chemicky se koksárenský plyn využíval především pro výrobu syntetického plynu pro výrobu amoniaku (3H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub>).



Obr. 8 Schéma zpracování produktů vysokoteplotní karbonizace uhlí

### 5.1.3 Zpracování surového benzolu

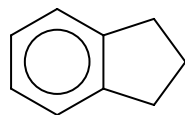
Surový benzol získaný destilací pracího oleje (produkt destilace dehtu) se obvykle získává ve dvou frakcích o různém bodu varu: do b.v. 155 °C tzv. lehký benzol, od 155 do 220 °C těžký benzol.

Tyto frakce se nejdříve podrobují tzv. hydrogenační rafinaci, která se provádí v plynné fázi za použití sírníkových hydrogenačních katalyzátorů či katalyzátorů na bázi CoO, MoO<sub>3</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako nosiči při teplotě kolem 350 °C a tlaku 5 MPa.

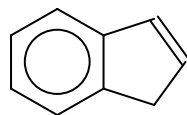


Hydrogenací se odstraňují nenasycené alifatické uhlovodíky (nehydrogenují se dvojně vazby v aromatických uhlovodících) a dochází k hydrogenačnímu štěpení sírných a dusíkatých sloučenin za vzniku uhlovodíků a H<sub>2</sub>S či NH<sub>3</sub>.

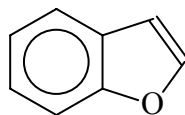
Benzolové frakce se po hydrogenaci podrobí rektifikaci. Z lehkého benzolu se získá technicky čistý benzen, technicky čistý toluen a směs xylenů. Z těžkého benzolu se získává tzv. Solventnafta I a Solventnafta II, užívané jako rozpouštědla. Obsahují také indan, inden a kumaron.



indan



inden



kumaron

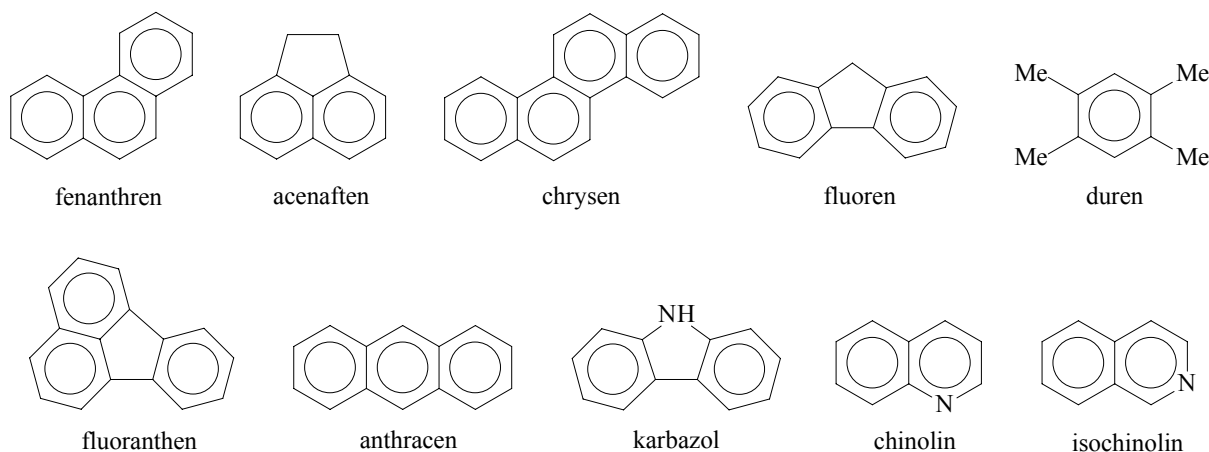
### 5.1.4 Zpracování kamenouhelného dehtu

Kamenouhelný dehet je velmi pestrá směs látek. Z několika tisíc sloučenin, které v dehtu předpokládáme, jich bylo izolováno přes 350. Praktický význam má asi 1/10 z izolovaných produktů. V dehtu jsou obsaženy látky neutrální (uhlovodíky), kyselé (fenoly), látky zásadité (pyridinové a chinolinové báze) a další. Přehled hlavních známých sloučenin v dehtu, jejich obsah a výtěžnost při izolaci jsou patrné z tabulky 3.

**Tabulka 3**

Obsah aromátů v dehtu

Sloučenina	Obsah v dehtu v %	Výtěžnost izolace v %
Naftalen	5 – 10	90
Fenanthren	4 – 6	50
Acenaften	1.5 – 2	33
Chryzen	1.5 – 2	
Fluoren	1 – 2	33
2-Methylnaftalen	1 – 1.5	
Dimethylnaftaleny	1 – 1.5	
Krezoly ( <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -)	0.6 – 1.2	76
Duren	0.6 – 1.5	
Anthracen	0.5 – 1.5	65
Fluoranthen	0.5 – 1.5	
1-Metylnaftalen	0.5 – 1	
Fenylether	0.5 – 1	33
Xyleny (směs izomerů)	0.4 – 0.8	72
Fenol	0.2 – 0.5	100
Bifenyl	0.2 – 0.4	
Pyridin a homology	0.5 – 1.5	73
Karbazol	1 – 2	
Chinoliny	0.4 – 0.8	



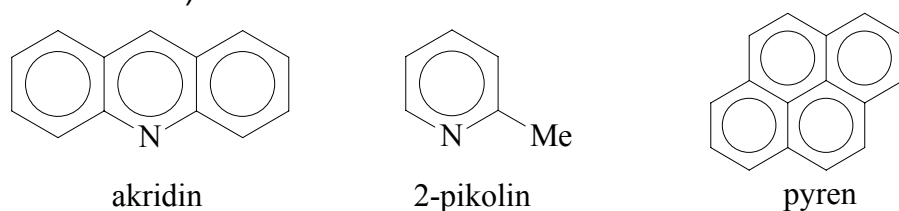
Z kamenouhelného dehtu se izolují pro další průmyslové využití zejména: naftalen, anthracen, fenol, krezoly a xyleny, pyridinové zásady. V menším rozsahu se v některých zemích dále izolují karbazol, acenaften, pyren.

Jednotlivé individuální produkty se z dehtu získávají **atmosférickou destilací** a dalšími isolačními postupy. Destilace dehtu se provádí na kontinuálním destilačním zařízení, hlavními frakcemi při destilaci dehtu jsou:

**Lehký olej:** 0.5% z celkové váhy dehtu. Po odstranění fenolů (viz zpracování nízkoteplotného dehtu) se neutrální podíl zpracovává společně se surovým benzolem.

**Karbolový olej:** 2.2% váhy dehtu. Obsahuje vysoký podíl fenolů, kolem 35%. Fenoly se izolují a dělí obdobným způsobem jako u nízkoteplotné karbonizace. Získává se čistý fenol, směs krezolů a xylenolů, které je možno dále dělit.

Basické látky se izolují extrakcí zředěnou kyselinou sírovou (přecházejí do vody jako rozpustné sulfáty). Působením plynného amoniaku se zpět uvolní volné báze, jako vedlejší produkt vzniká síran amonný. Získané pyridinové báze se destilací dělí na pyridin, 2-pikolin a tzv. denaturační pyridin (směs methyl- a dimethylpyridinů a dalších látek).



Neutrální uhlovodíkový podíl se destilací dělí na dvě frakce. Níže vroucí se zpracovává s těžkým benzolem, výše vroucí se přidává do naftalenového oleje.

**Naftalenový olej:** 10% z váhy dehtu. Obsahuje přes 90% neutrálních látek, převážně naftalenu (80%), zbytek tvoří methylnaftaleny, thinafteny, inden a kumaron. Rektifikací naftalenového oleje se získá frakce obsahující kolem 95% naftalenu. Z této frakce se naftalen získává krystalizací. V soustavě trubek, ve které se nechá pomalu ochladit naftalenem bohatá frakce tak, aby se vyvinuly krystaly. Chlazení se přeruší až teplota poklesne na 20 °C. Potom se chladící médium začne vyhřívat tak, aby se teplota přiblížila bodu tání požadované kvality naftalenu, např. 78.5 °C. Pomalým vyhříváním roztají nečistoty a malé množství naftalenu, které vytékají z trubek. V trubkách zůstává čistý naftalen, který se pak vytaví zvýšením teploty. Získává se tak technicky čistý naftalen využitelný pro další syntézy. Chemicky čistý naftalen se získává následnou rafinací kyselinou sírovou.

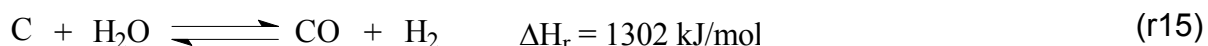
Prací olej představuje asi 8% podíl z dehtu. Obvykle se dále nezpracovává na jednotlivé chemické produkty, využívá se jako prací olej pro vypírání benzolu z koksárenského plynu a jako komponenta pro výrobu tzv. preparovaných dehtů, určených k isolačním účelům a jako silniční dehty.

Anthracenové oleje: Zpravidla se získávají tři frakce anthracenových olejů. Anthracenový olej I (9%) obsahuje jako hlavní složky fenanthren (35%) a anthracen (10%). Slouží k získávání anthracenu. Ochlazením anthracenového oleje I se vyloučí cca 45%ní anthracen obsahující jako vedlejší látky karbazol a fenanthren. Dnes se čistý anthracen získává vakuovou rektifikací spolu s čistým karbazolem. Pro fenanthren není zatím technické využití. Zbytků po izolaci technicky čistého anthracenu, anthracenového oleje II a anthracenového oleje III se používá pro výrobu sazí, případně pro výrobu preparovaných dehtů a impregnačních olejů. Anthracenový olej II a III obsahuje jako vedlejší složky karbazol a fenanthren. Čistý anthracen se získává vakuovou rektifikací spolu čistým karbazolem. Pro fenanthren není zatím technické využití. Anthracenový olej II a III obsahuje jako hlavní složky poly-kondenzované uhlovodíky, např. fenanthren, pyren, fluoranthen, chryzen, dále karbazol, akridin a další látky.

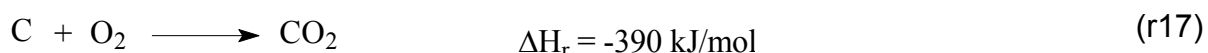
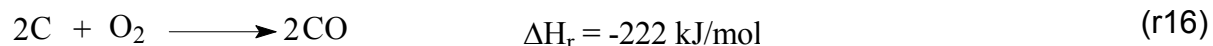
Smola představuje více než polovinu z celkového množství dehtu. Tvoří pevnou látku asfaltického vzhledu s bodem měknutí kolem 65 – 75 °C: chemické složení není dosud známé, předpokládá se, že je tvořena aromatickými dvou- až devíti-jadernými uhlovodíky, nebo heterocykly aromatické povahy. Využívá se především pro výrobu briket jako pojivo uhelného prachu, silničních dehtů a asfaltů, pro výrobu smolného koksu, jako přísada do topných olejů a pro výrobu sazí.

## 5.2 Zplyňování uhlí

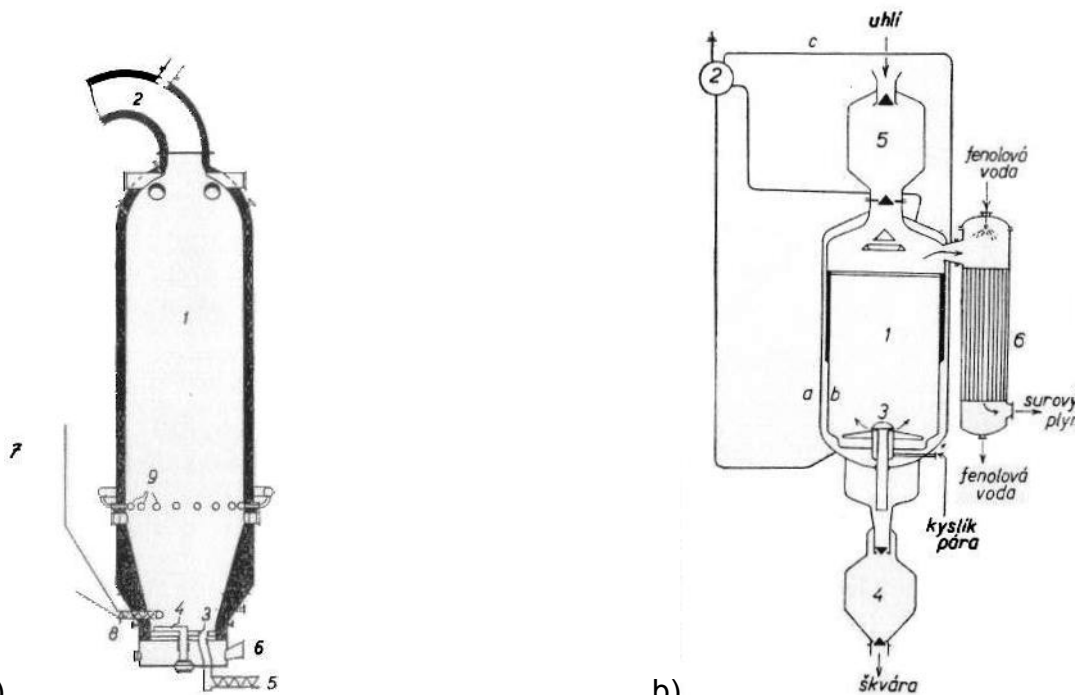
Jedná se o asi nejefektivnější proces na využití uhlí jakožto C-suroviny. Výsledkem procesu je syntézní plyn (CO + H<sub>2</sub>) používaný ve Fischer-Tropschových syntézách. V praxi používané technologie zplyňování se od sebe liší druhem používaného uhlí a jeho fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Druhým rozlišovacím znakem jsou typy reaktorů. Technicky osvědčené postupy jsou známy pod označeními Winklerovo zplyňování, proces Koppersův-Totzekův a Lurgiho tlakové zplyňování.



Prakticky se zplyňování provádí tak, že se přes rozžhavené uhlí vede vodní pára a vzduch. Teplo potřebné ke krytí energetických požadavků endotermické reakce a dosažení potřebných reakčních teplot (900 – 1100 °C) se získá spalováním části nasazeného uhlí (princip starodávného milíře).



Syntézní plyn je surovinou pro významné velkotonážní průmyslové syntézy základních chemikálií: methanol, vyšší alkoholy a aldehydy (OXO-syntézy) a jiné. Syntézní plyn lze také vyrábět parním štěpením ze zemního plynu a ropy (viz níže).



a) Obr. 9 a) Winklerův generátor. 1 -šachta generátoru, 2 -odtah plynu, 3 –rošt, 4 -chlazené hrablo, 5 -popelová výpust, 6 -přívod kyslíku a vodní páry, 7 -zásobník paliva, 8 -šnekové dopravníky paliva, 9 -sekundární přívod zplyňovacích plynů.  
 b) Tlakový generátor Lurgi. 1 -šachta generátoru, 2 -parní kotel, 3 -otočný rošt, 4 -výsypka škvára, 5 -násypka uhlí, 6 -předchladič plynu, a -vnější plášť generátoru, b -vnitřní plášť generátoru, c -parní potrubí spojující plynový prostor s parním prostorem.

## 6. Zemní plyn

Snad ještě více než uhlí patří zemní plyn a ropa mezi suroviny organického průmyslu. Jejich zpracování spadá do oblasti tzv. petrochemie.

Zemní plyn, který ve většině případů je téměř čistým methanem, má dnes obrovský význam pro energetiku. Podle obsahu a druhu uhlovodíků se zemní plyny dělí na:

- suché, které obsahují v podstatě samotný methan;
- mokré, které obsahují vedle methanu i vyšší uhlovodíky;
- kyselé, s vyšším obsahem sulfanu (sirovodíku);
- s vysokým obsahem inertů.

Zemní plyn je samozřejmě také surovinou chemického průmyslu, hlavně pak ve výrobě syntézního plynu ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) a vodíku. Navazující je pak v anorganickém průmyslu výroba amoniaku a s tím spojená výroba dusíkatých hnojiv. Z organických výrob můžeme jmenovat výrobu methanolu a „oxo-procesy“.

### 6.1 Parní reformování

Parní reformování alkanů je procesem vedoucím k výrobě syntézního plynu. Vzhledem k surovinové základně je dnes nejdůležitější parní reformování zemního plynu (odsířeného methanu), které se provádí v trubkovém reaktoru, kde se methan

spolu s vodní párou vedou přes nikelnatý katalyzátor (obsahuje promotory, obvyklé složení NiO/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) při 900 – 1000 °C. Na povrchu katalyzátoru probíhá řada reakcí, kde nejdůležitější je tvorba syntézního plynu, to je směsi oxidu uhelnatého a vodíku (r18). Rovněž probíhá reakce mezi oxidem uhelnatým a vodou (r19).



V principu platí, že 1/3 vzniklého vodíku pochází z vody. Nežádoucí reakcí, která vede k „zauhlíkování“ katalyzátoru, je redukce CO až na uhlík. Proces se proto musí provádět tak, aby uhlíkových úsad vznikalo co nejméně. To je samozřejmě největší technologický problém tam, kde jako surovina výroby syntézního plynu slouží nafta (vyšší alkaný). Prakticky se postupuje tak, aby molární poměr C/H<sub>2</sub>O byl 1/3.

Firma ICI vyvinula pro parní reformování vyšších alkanů speciální niklové katalyzátory, které obsahují K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a tím potlačují tvorbu uhlíkových úsad. Jako surovina slouží uhlovodíky až do bodu varu 200 °C. Katalyzátorem je Ni/K<sub>2</sub>O na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reakce probíhá v trubkovém reaktoru, vyhřívaném spalováním zemního plynu při teplotě 700 – 830 °C a tlaku 1.5 – 4 MPa. Katalyzátor je velmi citlivý na přítomnost síry; surovina musí proto být předem pečlivě odsířena; k odsíření se používá tzv. hydrorafinační postup, tj. vedení suroviny při 350 – 400 °C přes katalyzátor CoO/MoO<sub>3</sub> na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vzniklý H<sub>2</sub>S se adsorbuje na ZnO.

Kromě katalytického parního štěpení existuje také tzv. autothermní štěpení (technologie BASF, Texaco, Shell). Zde se spotřeba tepla kryje částečným spalováním suroviny bez katalyzátoru při tlaku 3 – 8 MPa a teplotě 1200 – 1500 °C. Teplo vzniklé ve spalovací části reaktoru se pak využije na vlastní "parní štěpení suroviny" (kombinace exotermních a endotermních reakcí). Surovinou mohou být všechny uhlovodíky počínaje methanem a konče těžkým topným olejem.

## 7. Ropa

Ropa je surovina, která měla a má pro lidstvo klíčový význam. Je nezbytná ve všech odvětvích průmyslu, její cena určuje ceny ostatních průmyslových produktů. Kvůli ovládnutí ropných nalezišť se vedou války. Je to základní, a můžeme říci, dnes nejdůležitější C-surovina pro průmyslovou výrobu organických sloučenin a pohonných hmot.

Původně se tato surovina označovala jako nafta (z perského slova „nafátá“ což znamená vytékat), ale protože u nás se jedna z pohonných hmot nazývá „motorová nafta“, zkráceně se říká „nafta“, byl pro surovinu zvolen název používaný v polštině. V němčině se tato surovina označuje „Erdöl“, anglický název je „Petroleum“ nebo „Crude oil“. Poslední název se používá častěji v americké odborné literatuře.

Zatímco hlavní složkou zemního plynu je methan (i když existují naleziště s relativně vysokým obsahem vyšších alkanů), je složení ropy nepoměrně složitější. Hlavní složkou jsou lineární alkaný (až do C<sub>35</sub>); v závislosti na charakteru ložiska pak může ropa obsahovat i cykloalkany a aromatické uhlovodíky. Kromě uhlovodíků obsahuje ropa většinou také malé množství sloučenin kyslíku, dusíku a síry.

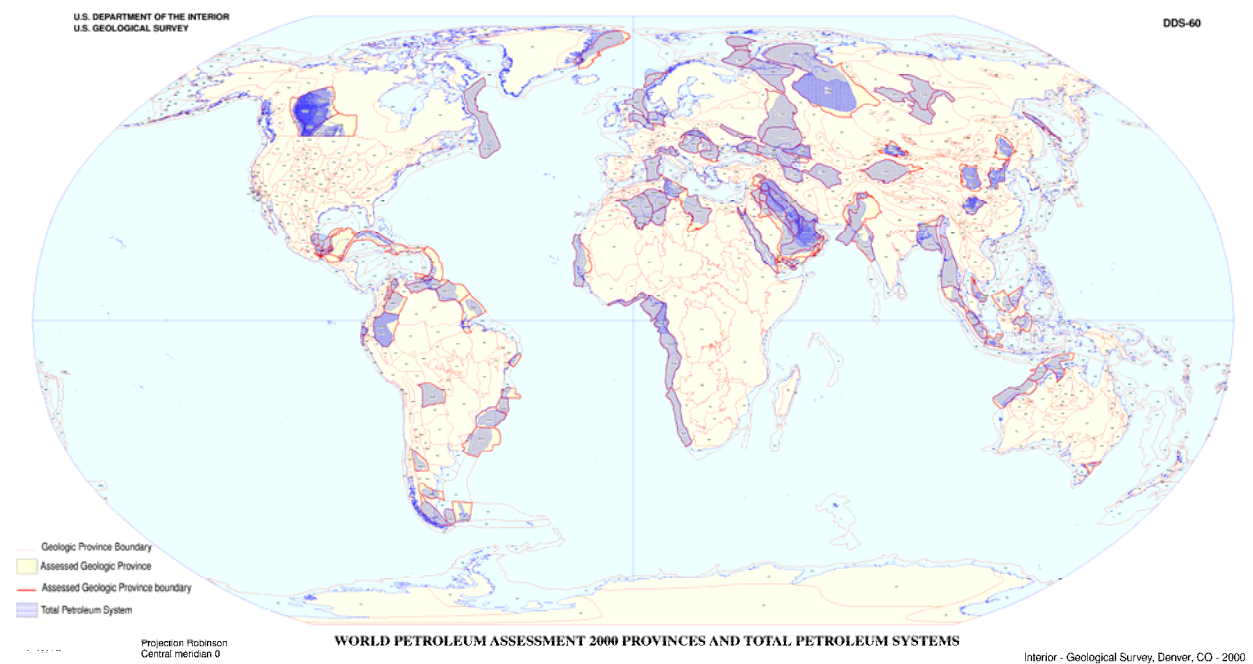
Vytěžená ropa se využívá k výrobě kapalných paliv pro tryskové, benzínové a Dieselovy motory, k výrobě základních organických sloučenin a jako palivo k vytápění. Pro energetické účely a pro výrobu benzínů a motorové nafty se spotřebuje

převážná část jak ropy tak i zemního plynu, zatím co jejich spotřeba jako chemické C-suroviny je stále ještě nepatrná.

V každém případě je nutno surovou ropu před použitím podrobit řadě fyzikálních a chemických procesů.

O původu ropy byl dlouhou dobu spor mezi teoriemi, které předpokládaly její organický původ (rozklad živočišných a rostlinných látek) a teoriemi anorganickými, které se opíraly o to, že rozkladem některých kovových karbidů lze získat nejen acetylén jak je tomu u karbidu vápníku, ale i některé vyšší uhlovodíky, které pak mohou kondenzovat. Nyní se definitivně přijímá teorie organického původu a sice především proto, že v ropě se podařilo zjistit látky jako je chlorofyl a krevní barvivo. Dalším důkazem je to, že zvláště některé druhy ropy (např. venezuelská) obsahují některé biologické prvky, jako např. vanad, který u některých nižších mořských živočichů má analogickou úlohu jako železo v hemoglobinu.

Nyní se předpokládá, že ropa vznikla v klidných zálivech, kde za nepřístupu vzduchu se hromadily odumřelé organismy. Takové podmínky jsou na některých místech i nyní. Rozluštění problému vzniku má ten praktický význam, že dovoluje z geologických map odhadnout ta místa, kde mohou být ložiska ropy (Obr. 10). Převážná část ložisek je na kontinentech a byla pravděpodobně již objevena, i když se nachází někdy v končinách velmi těžko dostupných (např. na severním pobřeží Aljašky). Většina nově objevených ložisek je však nyní na tzv. šelfu, tj. v poměrně mělkých okrajích kontinentů (hloubky do 200 m). Příkladem je objev a již také těžba ropy v Severním moři mezi Skotskem a Norskem a také v pobřežních vodách Mexika.



Obr. 10 Celosvětová ložiska ropy

Složení ropy z různých nalezišť je značně rozdílné. Zvláště kolísá poměr aromatických uhlovodíků k alifatickým, dále se velmi mění obsah síry, jenž má velký význam pro její další zpracování. Některé ropy mají tak vysoký obsah síry, že mohou sloužit jako surovina pro její získávání.

Pro anorganický průmysl i energetiku je důležité, že některé ropy, např. z Venezuely, obsahují relativně značná množství vanadu. To má také technický význam v tom, že

popeloviny obsahující vanad jsou silně korozivní vůči železným trubkám kotlů, vytápěných ropou.

Kromě zmíněného korozivního účinku oxidů vanadu na železné části spalovacích kotlů je velmi škodlivá přítomnost vanadu v grafitu používaném pro anody elektrolyzérů. Je vidět, že i stopové prvky mohou tak značně ovlivnit technické procesy.

Ropa, tak jak se získává ze země, obsahuje vždy určité množství rozpuštěných plynných uhlovodíků. Ty způsobují její značnou vznětlivost, a proto se z ní ještě před transportem odstraňují. V transportované ropě jsou tedy zpravidla pouze uhlovodíky s vyšším obsahem uhlíku – asi od C<sub>5</sub>. Spolu s nižšími uhlovodíky se ovšem odstraňuje i ten podíl síry, který se nachází v podobě sirovodíku. Zbývají však další sloučeniny síry jako thiofen, merkaptany atd., které se při destilaci koncentrují převážně ve vysokovroucích podílech a přecházejí tedy i do dehtu.

Výskyt ropy je více méně spojen s výskytem zemního plynu. Kromě toho ale existují také samostatná ložiska zemního plynu, která obsahují prakticky jen methan a v menší míře jeho nejbližší homology, zpravidla ovšem také vodní páru. Přechod mezi ropou a zemním plynem není tedy ostrý. Existují zemní plyny, které mají poměrně značné podíly i tak vysokých uhlovodíků jako jsou pentan a hexan. Typický zemní plyn ze samostatného ložiska se však v podstatě skládá z methanu. Některé zemní plyny mají značné množství sirovodíku. Tak např. plyny z jižní Francie obsahují tolik sirovodíku, že jeho zpracováním se Francie stala soběstačnou na síru. Jiné zemní plyny jsou důležitější tím, že obsahují poměrně značná množství helia, daleko více než je ho přítomno ve vzduchu. Proto také veškeré helium se z nich vyrábí (a nikoliv ze vzduchu, jak se někde uvádí).

Ropa i zemní plyn jsou nyní velmi důležitými zdroji energie. Vývoj petrochemie, který byl dříve velmi bouřlivý, je nyní do značné míry brzděn prudkým vzestupem cen ropy. Dalším problémem je to, že dokázané zásoby ropy stačí jen asi na dobu 50 let, optimistický předpoklad je 100 let avšak s tím, že výrobní náklady podstatně vzrostou. U zemního plynu je situace analogická.

## 7.1 Chemické složení ropy

Ropa je homogenní směsí více jak tisíce různých uhlovodíků, sirných, kyslíkatých a někdy i dusíkatých sloučenin. Elementární analýza různých druhů ropy ukazuje, že obsahuje 84 – 87% uhlíku, 11 – 14% vodíku, zbytek tvoří síra (0.05 – několik %), dusík (do 1%), kyslík (do 0.5%). Surová ropa dále obsahuje do 2% emulgované vody s rozpuštěnými anorganickými látkami ve formě solí nebo oxidů Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, výjimečně Mn, Ni a V.

Z uhlovodíků jsou obsaženy alkany, cykloalkany (nafteny) a aromatické uhlovodíky. Alkeny a alkiny nejsou obsaženy. Kyslík je vázán ve formě –COOH skupin v tzv. naftenových kyselinách (cykloalkankarboxylových), síra ve formě sulfanu, merkaptanů, sulfidů a sirných heterocyklů, dusík hlavně v heterocyklech.

V ropách bývají dále obsaženy tzv. „ropné pryskyřice“ a asfalteny, které jsou složkami asfaltů. Mají molekulovou hmotnost od 1000 do 2000, vyššími teplotami přecházejí v tzv. petrolejový koks.

## 7.2 Rozdělení rop

Základním třídícím znakem je dnes hustota a zbarvení. Obecně dělíme ropy na: neasfaltické, lehké a světlé a asfaltické, těžké a tmavé. Nejjednodušším kritériem je hustota ropy, která kolísá v rozmezí 750 – 1000 kg.m<sup>-3</sup>. V obchodním hodnocení ropy se používají stupně API (American Petroleum Institute):

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{d_{15}} - 131.5 \quad (1)$$

Takže ropa o hustotě  $d_{15} = 1 \text{ kg.dm}^{-3}$  má 10 °API. Ropy s hustotou pod 20 °API jsou označovány jako těžké, 20 – 35 °API jsou ropy střední a nad 35 °API jsou to ropy lehké. Pro chemiky vhodnějším kritériem je dělení podle tzv. frakčního složení, kde dalším třídícím znakem je převažující typ uhlovodíků:

parafinické, s vysokým obsahem alkanů;

naftenické, s vysokým obsahem cykloalkanů;

aromatické, s vysokým obsahem aromatických uhlovodíků;

asfaltické, s převažujícím obsahem ropných pryskyřic a asfaltenu.

## 7.3 Těžba ropy

Ze začátku se ropa používala k mazání kol, jako základ lakýrnických prostředků, ke svícení a topení. Prudký růst spotřeby byl zaznamenán s rozvojem automobilismu. Ropa se těží hlubinnými vrty na souši anebo z mořského dna, kde se využívá vrtných věží. Tento způsob těžby je technicky neobyčejně náročný a drahý. Jedná se i o práci v obtížných podmínkách. Ve starších nalezištích se ropa nachází v hloubce několika desítek metrů. Dnes jsou naleziště v hloubce několika kilometrů. Tzv. ropné okno leží v hloubce 4 – 5 km. U nás je nejhlubší ropný vrt u Hodonína s hloubkou 6500 m, v USA pak 9700 m. Ropa se nachází nasáknutá v porézních horninách, nejedná se tedy o hlubinná jezera či moře. Aby se mohlo vytvořit ropné ložisko, musí se vytvořit kavita, kde pro ropu nepropustné horniny obklopují propustnou horninu.

Taková místa se nacházejí v tzv. **antiklinále**, v místě geologického **zlomu**, na úbočí **solné kopule**. Pomocí snímkování z letadel, družic, měřením změn magnetického pole Země, pomocí seizmických metod (vyvolá se vlnění v určité hloubce např. pomocí výbuchu nálože) a měří se rychlost šíření těchto vln. Z toho se dá usuzovat zda se jedná o naplaveniny nebo o vyvřeliny, dále, pokud vlna narazí např. na zlom, odráží se a nepokračuje dále, atd. Pro výzkum ložisek pod mořským dnem se používají speciální ponorky. Souborem různých měření se vytipuje možné ložisko ropy. Teprve vrtání odhalí, zda se jedná o ropné ložisko. I při použití nejmodernějších metod průzkumu je až 40% vrtů jalových. Při těžbě ropy se dříve používalo tzv. **nárazové vrtání** (dopadem těžkého dláta se rozrušovala hornina, která se pak vybrala). Dnes se používá tzv. **rotačního vrtání**, kdy se používají speciální vrtáky, připojené k soustavě trubek, kterými se otáčí zařízením umístěným na povrchu. Trubky dlouhé 5 m se s postupující hloubkou nastavují sešroubováním. Uvolněná hornina se vynáší na povrch pomocí speciální kapaliny, tzv. **výplachu**, jejíž hustota je taková, že v ní hornina uvolněná vrtáním plave a vynáší se na povrch. Kapalina dále chladí vrták a zároveň působí jako zpětný uzávěr sondy. Vrtáky (vrtací hlava) se vyrábějí z velmi tvrdých ocelí nebo se dokonce používají syntetické diamanty. Životnost vrtáku závisí na tvrdosti hornin a může být jen několik hodin. Výměna



vrťáku znamená, že se postupně musí trubky vytáhnout, rozšroubovat, nasadí se nový vrťák a zase se začne spouštět a postupně se spojují trubky. Neustále se sleduje složení, zda se neobjevují stopy ropy. Po odvrťání určité hloubky se berou stejným způsobem vzorky speciálním vrťákem, vzorek se po vytažení zasilá do laboratoří na analýzu. Dnes se používá i tzv. **turbinové vrťání**, kde na konci soustavy trubek je umístěna turbina pohánějící vrťák. K pohonu turbiny se používá výplach. Výhodou je, že soustava trubek je v klidu a není nebezpečí jejich poškození při rotaci. Soustava trubek dlouhá několik kilometrů se chová jako pružné těleso. Aby se nezbortily stěny vrtu, musí se jeho stěny vyztužit pomocí ocelových trub, **pažnic**. Prostor mezi stěnou trouby a stěnou vrtu se zaplňuje cementovou kaší, což zpevní vrt a zabrání tomu, aby se vrt např. zalil vodou apod. Po navrtání ropy se vymění trubky, hornina se na spodní části vrtu naruší výbuchem speciální nálože, nebo se naleptá kyselinou chlorovodíkovou, jedná-li se o uhličitany nebo kyselinou fluorvodíkovou v případě křemičitanů. Dnes je možné provádět i **horizontální vrty**, kdy se vrt v určité hloubce začne zakřivovat do oblouku. Toho se využívá především při vrťání na moři, kdy se z jedné plošiny udělá několik šikmých vrtů, takže se prozkoumá větší plocha. Pro vytlačení ropy na povrch se využívá tlaku plynu, který ropu doprovází, při poklesu tlaku plynu se do ložiska vhná plyn kompresorem (tzv. gas-lift), někdy se využívá toho, že ropa je pod tlakem vody (hydraulická těžba). Pro viskózní ropy, špatně těžitelné, se používá vyhřívání ložiska odpadní horkou párou, tím se sníží viskozita ropy. Také se studuje možnost zapálení ložiska ropy, kde vzniklé teplo snižuje viskozitu ropy a těžké molekuly se štěpí (krakují) na lehčí sloučeniny. Rovněž se zkouší i nasazení mikroorganismů, které spotřebovávají *n*-alkany, produkují CO<sub>2</sub> a tím se zvyšuje tlak v ložisku. Také vznikají organické kyseliny naleptávající horniny apod. Použití mikroorganismů je omezeno hloubkou, protože směrem do nitra se teplota zvyšuje cca o 1 °C na každých 30 m a mikroorganismy při zvýšených teplotách hynou. Těmito postupy se vytěží průměrně 40 – 60% ropy v daném ložisku. Další těžba podle dnešních hledisek by nebyla ekonomická. Lze ale předpokládat, že se k těmto ložiskům budeme vracet s modernější technologií.

Moře pokrývá skoro 3/4 zemského povrchu. Ropa se zde těží většinou v tzv. šelfové oblasti, kde je hloubka vody do 400 m, ale byly provedeny vrty do hloubky vody 1000 m a ještě do větších hloubek. Pro vrťání do hloubky vody cca 400 m se používají stabilní vrtné plošiny (Obr. 11 – 12), stojící na 3 – 5 nohách, které mají různý tvar a materiál (ocel, železobeton). Hmotnost takové plošiny je kolem 800 000 t. Často se mořské dno pod nohami musí zpevňovat pomocí pilotů. Vrtná plošina má vrtnou věž, zařízení pro vrťání, sklady materiálů, pohonných hmot, dále vše pro ubytování obsluhy, její stravování, zábavu (sauna, tělocvična, kino), protože turnusy se střídají po 2 týdnech a plošina je od břehu vzdálena často i několik desítek kilometrů. Dále je zde plocha pro přistávání vrtulníků. Počet pracovníků se pohybuje mezi 100 až 170. Vrtné plošiny jsou konstruovány pro rychlost větru až 150 km/h a výšku vln až 30 m. Pro vrťání do větších hloubek mořské vody se používají plovoucí vrtné plošiny, umístěné na plovácích, které se odtáhnou na příslušné místo, kde se zakotví. Hmotnost takové plošiny je až 280 000 t. Existují i vrtné plošiny pro oblasti moře, kde dochází k zamrznání, ty musí odolat tlaku ledu.

Ve světě se těží přes 3 mld tun ropy, jejíž spotřeba a cena ale v současnosti roste díky průmyslovému a civilizačnímu rozvoji Číny a Indie. Cena ropy se udává v dolarech za barel, což je anglosaská objemová jednotka  $\cong 0.159 \text{ L}$  (cca. 137 kg ropy o průměrné hustotě  $862 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).



Obr. 11 Ropná plošina Statfjord B

Byla postavena v letech 1978 - 1981 a je jedním z největších a nejtěžších objektů, kterými dokázal člověk pohnout. Leží v Severním moři 180 km západně od Songefjordu a 185 km severovýchodně od Shetlandských ostrovů.



a)

b)

Obr. 12 (a) Ropná plošina MolikPaq v Ochotském moři. (b) Plovoucí plošina SeaLaunch, Plošina původně sloužila jako vrtná plošina v Severním moři, byla částečně zničena požárem v roce 1989 a poté ji zakoupila skupina Kvaerner. Ta plošinu rekonstruovala v norském doku Kvaerner Rosenberg ve Stavangeru. V letech 1997 - 1998 byla v ruském Vyborgu na plošinu instalována zařízení pro vypouštění nosných raket.

## 7.4 Úprava ropy před zpracováním

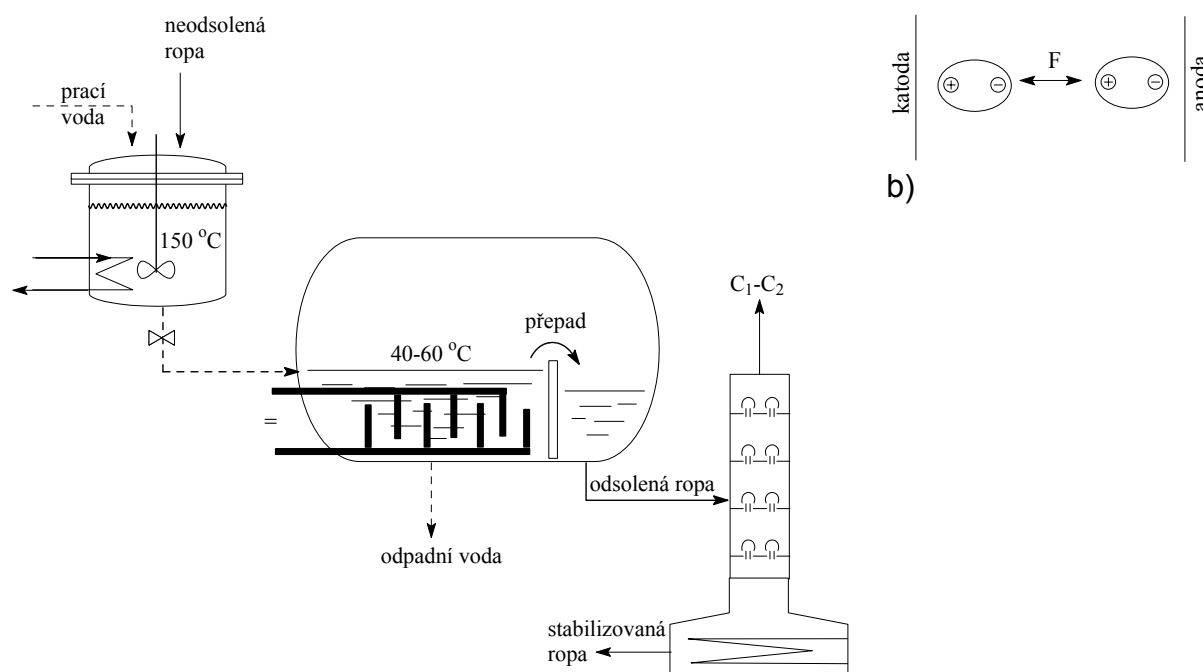
Jak už bylo řečeno, vytěženou ropu doprovází plynné uhlovodíky (do C<sub>4</sub>), mechanické nečistoty (písek), emulgovaná voda a anorganické sole. Proto se dnes ropa tzv. **stabilizuje** již na ropných polích. Stabilizace ropy spočívá v odstranění prchavých podílů. Dále se zbavuje emulgované vody a minerálních solí, které by vadily při transportu a dalším zpracování (koroze). Pro dopravu ropy potrubím má být obsah vody pod 1% a obsah chloridu sodného pod 300 g.m<sup>-3</sup>.

Tzv. **odsolování** se provádí přidavkem čisté vody, deemulgátorů a vyhřátím v uzavřených nádobách na 150 °C. Následnou separací se oddělí vodná a olejová fáze. Z olejové fáze se tlakovou destilací odstraní v ropě rozpuštěné plynné uhlovodíky, jako methan, ethan. Tím se získá tzv. **stabilizovaná ropa**.

Pro odsolování ropy se také často používají elektrostatické odlučovače, kde elektrické pole jednak snižuje povrchové napětí, jednak jsou elektricky nabitě částice solanky přitahovány k elektrodám a k sobě, kde se spojí v souvislou fázi vodného roztoku soli. Přitažlivá síla  $F$  (rov. 2, Obr. 12b), která působí mezi částicemi, je úměrná (konst.  $K$  v rov. 2) vzdálenosti částic  $a$ , intenzitě elektrostatického pole  $E$  a poloměru částic  $r$ .

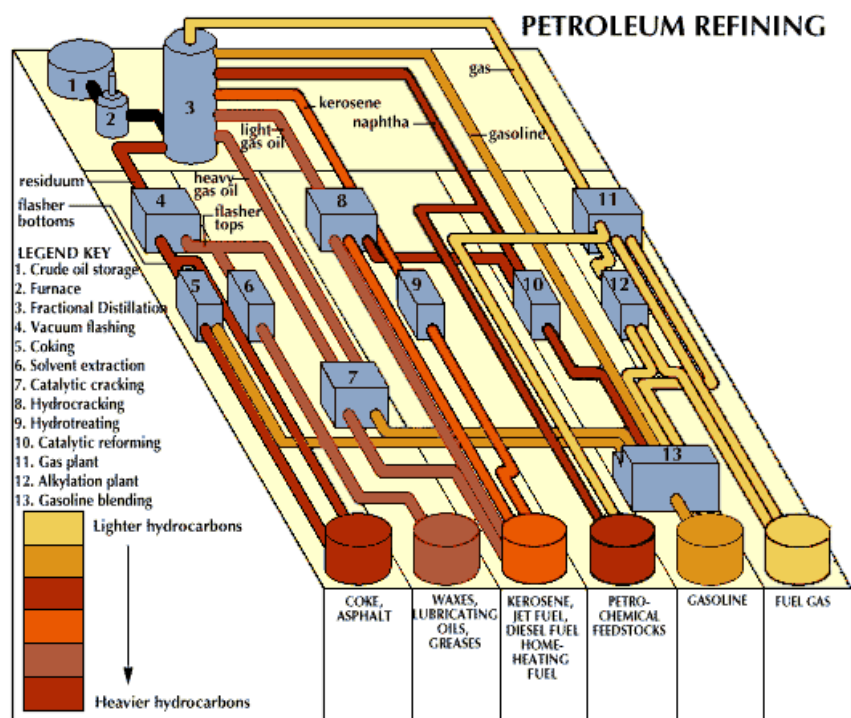
$$F = K \frac{E^2 r^6}{a^4} \quad (2)$$

Separace fází se pak opět usnadňuje přidavkem deemulgátorů a zvýšením teploty na 40 – 60 °C. Schéma zařízení a princip funkce jsou na Obr. 12a.



a)  
Obr. 12 (a) Odsolení a stabilizace ropy s použitím elektrostatického odlučovače. (b) Vznik indukovaného dipólmomentu v elektrostatickém poli.

## 7.5 Primární zpracování ropy



Obr. 13 Primární a sekundární zpracování ropy

Tradiční primární zpracování ropy, tzv. **atmosférická destilace** (Obr. 13), pozůstává v hrubém destilačním rozdělení na základní podíly (tabulka 4).

První (nejlehčí) frakce se destilací dále dělí na lehký benzín (b.v. do 100 °C), využívaný pro další chemické zpracování (např. pro pyrolýzu), nebo se přidává do motorových benzínů. Druhá frakce těžký benzín (do b.v. 200 °C) se zpracovává katalytickým reformováním na kvalitní motorové benzíny.

Přímo použitelná, nebo jen s jednoduššími úpravami, je také frakce 2 a 3, jejichž směsi tvoří motorovou naftu, paliva pro tryskové motory a lehký topný olej.

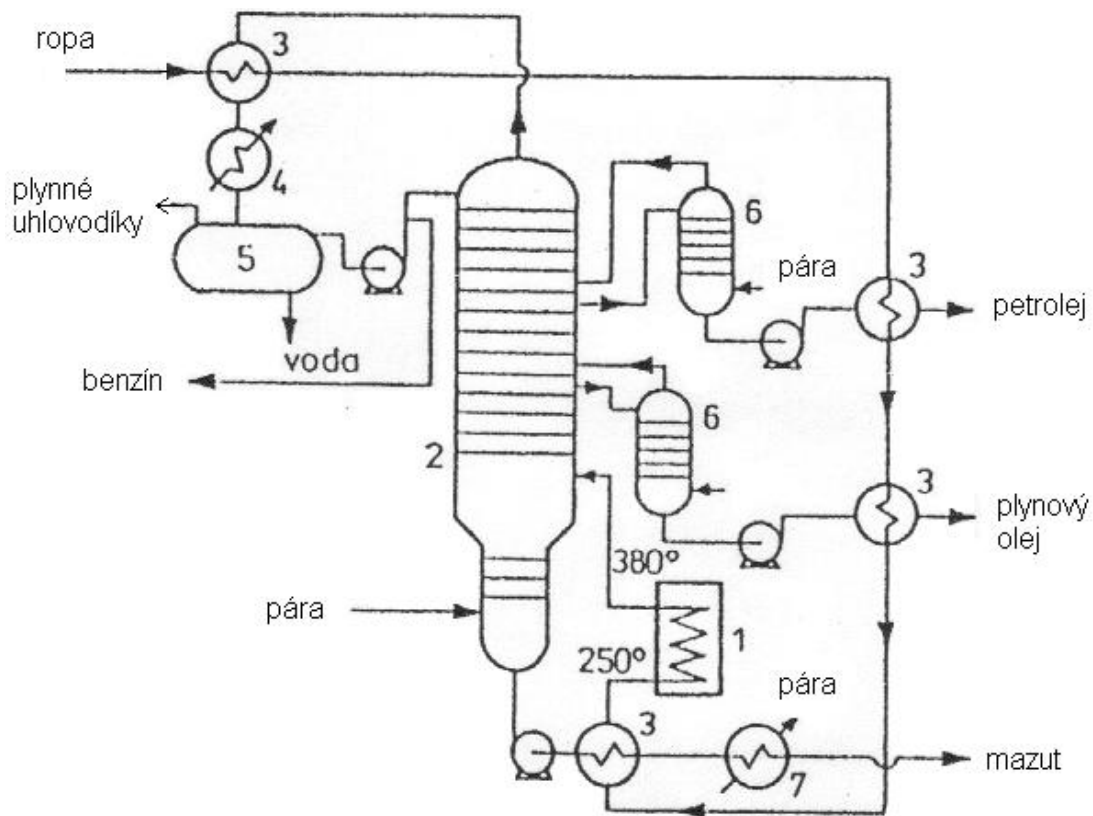
Frakce č. 4 – mazut se používá jako těžký topný olej, nebo se dále podrobuje vakuové destilaci.

### Tabulka 4

#### Jednotlivé frakce atmosférické destilace ropy

Název frakce	Přibl. rozmezí b.v. frakce [°C]	Obvyklý podíl v ropě [%]	Přibližná hustota [kg.m <sup>-3</sup> ]	Počet atomů C v uhlovodíkové frakci
Benzín	30 – 200	20 – 30	700	5 – 11
Petrolej	180 – 270	5 – 15	800	10 – 18
Plynový olej	250 – 360	15 – 25	900	16 – 25
Mazut	destil. zbytek	40 – 50	900 – 1000	25 – 35

Při atmosférické destilaci ropy se získají benzín, petrolej a plynový olej, souhrnně nazývané světlé destiláty a dále destilační zbytek – mazut. Zjednodušené schéma atmosférické destilace představuje Obr. 14.



Obr. 14 Schéma zařízení pro atmosférickou destilaci ropy

1 – trubková pec, 2 – kolona, 3 – předehříváč, 4 – kondenzátor, 5 – separátor, 6 – boční stripovací kolony, 7 – kotel na odpadní teplo.

Při klasickém rektifikačním dělení směsi  $n$ -složek je třeba použít  $(n-1)$  kolon. Při rektifikaci ropy se získávají nejméně čtyři „složky“ na jedné koloně aplikací bočních odtahů. Odtahovaná kapalina má složení odpovídající rovnováze kapalina – pára na daném patře a proto vždy obsahuje jistý podíl těkavější frakce; např. páry benzínových uhlovodíků procházejí všemi patry kolony nad nástřikem a proto petrolej i motorová nafta budou obsahovat jistý podíl lehkých uhlovodíků. Vzhledem k tomu, že produkty nejsou inividua, ale směsi, jistý obsah níže vroucích uhlovodíků není na závadu. Přesto se však jejich obsah snižuje tak, že se kapalina odtahovaná z daného patra nastříkuje do přídatné kolony s několika rektifikačními patry, ve které se těkavější složky vypudí stripováním přehřátou párou. Směs vodní páry a uhlovodíků odcházející z hlavy boční kolony se zavádí do hlavní kolony o jedno patro výše než odkud je odtahována kapalina. Tento princip se používá i v dolní části (patě) hlavní kolony, kde se z mazutu přehřátou párou vytěsňuje další podíl plynového oleje.

Z hlavy atmosférické kolony odcházejí páry benzínu spolu s vodní párou a po kondenzaci se kapalina dělí na vodnou a benzínovou fázi, která se z části refluxuje nazpět na hlavu kolony. Petrolej a plynový olej se odvádějí bočnými odtahy.

Atmosférická kolona má nestandardní způsob vyhřívání. Při klasickém uspořádání rektifikace se páry vyvíjejí vařením destilačního zbytku v dolní části kolony, při rektifikaci ropy se téměř všechno teplo přináší do kolony s nástřikem, který je do značné míry odpařený. Většina produktů se z kolony odvádí v kapalné formě. Nástřik je zahřát na teplotu 330 až 390 °C, přičemž asi polovina hmoty je z kolony odváděna

při teplotě značně nižší. Rozdíl mezi enthalpií nástřiku a enthalpií odváděných kapalných produktů je vyrovnáván refluxem benzínové frakce, která se v koloně mění na páry. Často se pracuje i s bočným refluxem, který předává kondenzační teplo na vyšší teplotní úrovni než hlavový reflux. Část tepla se do kolony dodává přehřátou vodní párou. Při popsaném způsobu vyhřívání kolony je silně omezena její ochuzovací část, která je jen velmi krátká a vzhledem k malému průtoku par má jen malý průměr.

Ekonomika atmosférické rektifikace ropy je určována využitím tepla. Celý systém rektifikačního uzlu musí být navržen tak, aby se co nejvíce tepla produktů předalo nastříkované ropě. Čím je výměna tepla mezi produkty a nastříkovanou ropou dokonalejší, tím vyšší je teplota ropy před vstupem do trubkové pece a tím méně tepla je nutné v peci dodat. Nastříkovaná ropa odnímá teplo nejdříve na nejnižší teplotní úrovni, tj. v kondenzátoru benzínu, a pak se postupně zahřívá horkými kapalnými produkty a nakonec mazutem. Počet výměníků bývá podstatně vyšší a u velkokapacitních kolon bývá jejich celková výměnná plocha až 20000 m<sup>2</sup>. Výměníky je možné řadit z hlediska toku ropy v různém sledu a ropa může procházet několika výměníky paralelně. Návrh sítě výměníku je složitá úloha, proto se optimální varianta vybírá ze stovek možných řešení.

Spotřeba tepla na vytápění pece je až 600 MJ.t<sup>-1</sup> ropy a úspora tepla např. jen 50 MJ.t<sup>-1</sup> představuje u kolony s kapacitou 3 mil t.rok<sup>-1</sup> úsporu asi 5000 tun topného oleje.

Jestliže ropa obsahuje větší množství plynných uhlovodíků, které by komplikovaly atmosférickou rektifikaci, zařazuje se před atmosférickou kolonu ještě stabilizační kolona. Zde se za tlaku kolem 1 MPa odstraní plynné uhlovodíky (C<sub>4</sub>) eventuálně s částí lehkého benzínu.

Kolona atmosférické rektifikace ropy je obvykle vybavena ventilovými rektifikačními patry, která dávají koloně větší měrný výkon než starší kloboučková patra a nadto jsou podstatně levnější.

Značným problémem rektifikace ropy je koroze zařízení způsobená jednak samotnými sirnými sloučeninami a jednak sirovodíkem, který vzniká termickým štěpením merkaptanů a sulfidů. Aparáty se proto chrání přidávkem inhibitorů, kterými bývají bazické látky, např. hydroxid sodný, amoniak nebo aminy.

Pokud se na atmosférické koloně odebírá jen jedna benzínová frakce, dělí se dále na tři frakce: lehký benzín (C<sub>5</sub> – C<sub>7</sub>), střední benzín (C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>) a těžký benzín (C<sub>7</sub> – C<sub>10</sub>). Lehký benzín je vhodnou surovinou pro ethylenovou pyrolýzu, protože neobsahuje aromatické uhlovodíky, těžký benzín se obvykle reformuje tj. obohacuje se na aromatické uhlovodíky, alkeny a rozvětvené alkany, čímž se zvyšuje jeho oktanové číslo. I střední benzínová frakce je vhodná pro ethylenovou pyrolýzu. Část redestilovaných benzínů se používá jako tzv. technické benzíny používané obvykle jako rozpouštědla.

Mazut tvoří téměř polovinu ropy zpracovávané atmosférickou destilací. Část mazutu se spaluje pod kotli tepláren nebo se zplyňuje na vodík a syntézní plyny. Snaha o úsporu ropy však vede k omezování spalování mazutu. Ostatně mazut není příliš vhodné palivo, protože obsahuje hodně síry, u nás 2.5 až 3% a jeho odsíření je obtížné a nákladné.

Vakuovou rektifikací se z mazutu vydestiluje 50 až 60% olejových frakcí, destilační zbytek je asfalt. Produkty vakuové rektifikace se uplatňují v mnoha směrech:

a) olejové frakce jsou surovinou pro štěpné (krakovací) procesy, kterými se získají uhlovodíky s nižší molekulovou hmotností, tedy benzín, petrolej, motorová nafta a dále těžké topné oleje s vhodnějšími vlastnostmi než má původní surovina.

- b) olejové frakce lze na rozdíl od mazutu snáze odsířit a tak získat ekologicky čisté palivo.
- c) z olejových frakcí se vyrábějí mazací a jiné oleje.
- d) pro chemické zpracování má význam tvrdý parafin, izolovaný při výrobě mazacích olejů
- e) asfalt se používá k živičným pokryvům vozovek.

V historii zpracování ropy byl rozsah vakuové rektifikace vždy určován jen některými z uvedených důvodů. V poslední době se podíl vakuové rektifikace mazutu prudce zvýšil s ohledem na vyšší výtěžek motorových paliv a vakuová rektifikace se buduje jako součást krakovacích procesů.

Hlavními produkty destilace mazutu jsou olejové destiláty, sloužící po odparafinování a odasfaltování pro výrobu mazacích olejů. Destilační zbytek opět slouží jako topný olej, především však pro výrobu asfaltů a petrolejového koksu.

Odparafinování se odděluje tuhé *n*-alkany (nad C<sub>16</sub>) z produktů, kde by nepříznivě ovlivnily viskozitu, např. u mazacích olejů, nebo by bylo na závadu jejich vyloučení při nízkých teplotách, například u motorové nafty v zimě.

Odasfaltování, tj. odstranění asfaltenů a ropných pryskyřic je nutné u mazacích olejů, parafinických olejů apod., protože snižují jejich stálost a působí tmavé zabarvení.

Vyšší *n*-alkany a asfalteny s ropnými pryskyřicemi se odstraňují rafinačními pochody. Tuhé *n*-alkany se dříve odstraňovaly ochlazením, došlo k jejich vyloučení a byly pak odfiltrovány. Dnes se k jejich izolaci používá kombinace extrakce s krystalizací. K hustým viskózním olejům se přidá rozpouštědlo, například ethyl(methyl)keton, nebo směs dichlorethanů a benzenu, které rozpustí všechny podíly kromě tuhých *n*-alkanů. Ty se ochlazením vyloučí v dobře vyvinutých krystalech a nechají se snadno odfiltrovat.

Asfalteny a ropné pryskyřice se odstraňují extrakcí, např. se používá fenol nebo furfural, ve kterých se asfaltické látky dobře rozpouští a dají se dobře vyextrahovat. Jiný způsob je založen na extrakci kapalným propanem (práce za tlaku), ve kterém se dobře rozpouští nepolární olejové podíly a asfaltické produkty zůstanou vyloučeny. Oddělí se pak filtrací.

Vakuová rektifikace mazutu je řešena stejně jako atmosférická destilace, tj. s bočnými odtahy, s dodáváním tepla v předehřátém a částečně odpařeném nástřiku. Při vakuové destilaci se pracuje s tlakem 5 – 7 kPa na hlavě kolony. Horký mazut odtahovaný zespodu atmosférické kolony se čerpadlem nastříkuje přes trubkovou pec do vakuové kolony, kam vstupuje s teplotou kolem 400 °C. Z hlavy kolony odcházejí páry vakuového plynového oleje (VPO) spolu s vodní párou, bočnými odtahy se odvádějí 2 až 3 olejové frakce, které se opět v pomocných kolonách stripují přehřátou párou.

Podíl jednotlivých frakcí ze západosibiřské ropy zpracovávané v našich rafineriích ilustruje skladbu primárních ropných produktů (tabulka 5).

## Tabulka 5

Produkty atmosférické a vakuové rektifikace ropy dopravované ropovodem Družba

Typ destilace	Produkt	Podíl %
Atmosférická	Plyny	0.2
	Benzín	21
	Petrolej	14
	Plynový olej	17
	Topný olej	3
	Světlé destiláty celkem	55.2
	Atmosférický dest. zbytek	44.8
Vakuová	Vakuový plynový olej	1
	Olejová frakce 1	8
	Olejová frakce 2	13
	Olejová frakce 3	5
	Vakuový destilační zbytek	17.8

Vakuový destilační zbytek neboli destilační asfalt se po úpravě, která obvykle spočívá v působení vzduchu za vyšší teploty, používá jako silniční nebo izolační asfalt. Pro vysoký obsah síry není asfalt vhodným palivem, hodí se však pro zplyňování vodní párou a kyslíkem na vodík a syntézní plyny.

## 7.6 Sekundární zpracování ropných frakcí

První fází sekundárního zpracování je **odsíření destilátů**, pak následují další chemické procesy. Ty lze v podstatě rozdělit na dvě skupiny, a to podle účelu za jakým se provádějí:

- **rafinační procesy**; cílem je hlavně výroba motorových benzínů (tabulka 6);
- **petrochemické procesy**; cílem je příprava základních organických sloučenin, především alkenů jako výchozích sloučenin syntetických polymerů.

## Tabulka 6

Přehled rafinačních procesů

Hlavní rafinační procesy	Surovina
alkylace a isomerace	plynné uhlovodíky a nízko vroucí benzíny
katalytické reformování	středně vroucí benzíny, produkty hydrogenačního krakování
katalytické krakování	vysoko vroucí frakce
katalytické hydrogenační krakování	vysoko vroucí podíly, destilační zbytky

Hlavní charakteristiky motorových benzínů jsou těkavost a charakteristika hoření. Těkavost benzínu musí být dostatečně vysoká tak, aby se dala vytvořit směs par benzín - vzduch; ne však tak vysoká, aby docházelo k nadměrnému odpařování již v palivové nádrži a potrubí automobilu. Záleží tedy na bodu varu benzínu, a tedy na molekulové hmotnosti – délce řetězce uhlovodíků v dané benzínové frakci.

Velice důležité je, aby nedocházelo k detonacím či "klepání" motoru, které snižuje výkon a životnost motoru. Tendence paliva ke klepání je vyjádřena tzv. oktanovým číslem (OČ). Čím je vyšší oktanové číslo, tím nižší tendence ke klepání. Oktanové číslo je konvenčně vyjádřeno tak, že lineární alkan  $n$ -oktan má toto číslo rovno 0,



rozvětvený *iso*-oktan (2,2,4-trimethylpentan) má oktanové číslo 100. Byla zkoušena řada metod, více či méně objektivních. Nakonec prakticky používanou a jedinou je metoda srovnávací, "motorová": Dané palivo se na testovacím motoru porovnává se směsí *n*-oktan - *iso*-oktan o známém složení.

Pro volbu toho či onoho rafinačního procesu pro tu či onu frakci získanou v primárním procesu je nutné brát v úvahu, že

- lineární alkany mají OČ velmi nízké;
- alkeny a rozvětvené alkany mají OČ 50 – 90;
- aromatické uhlovodíky mají OČ > 100.

Je tedy zřejmé, že benzíny získávané pouhou destilací a obsahující převážně lineární alkany jsou z hlediska požadavku na OČ pro spalovací motory naprosto nevhodné. Rafinační chemické procesy musí tedy vést k přeměně lineárních alkanů na rozvětvené (isomerace) a na nenasycené (dehydrogenace). Rafinační proces vede také ke vzniku aromatických uhlovodíků. Ty jsou ovšem dnes v motorových palivech zakázány (USA norma hovoří o max. obsahu 1%). Takže dnes se rafinační procesy musí rozdělit a to na výrobu benzínů a „výrobu aromátů“, především benzenu pro další chemické účely.

V dnešních **benzíněch** jsou hlavní složkou *iso*-alkany, které se získají katalytickým krakováním vakuových frakcí ropy a dále tzv. alkylát vyráběný adicí *iso*-butanu (2-methylpropan) na buten katalyzovaný kyselinami. Jelikož samotnými uhlovodíky bez použití aromátů se OČ = 95 nedá zajistit, musí se přidávat tzv. antidetonátory, dříve tetraethylolovo. Tato sloučenina byla opět legislativou zakázána, takže nezbyvá než přidávat kyslíkaté sloučeniny, které mají nejen vysoké OČ, ale zároveň podporují spalování v motoru, takže jsou velmi nízké emise CO. Hlavní kyslíkatou přísadou je tzv. methyltercbutylether (MTBE, *terc*-butyl(methyl)ether), který se vyrábí adicí methanolu na *iso*-butylen (2-methyl-propen). Spotřeba MTBE ve světě rychle roste a je limitována zdroji *iso*-butylenu. U nás se vyrábí z C<sub>4</sub> frakce odpadající při výrobě ethylenu (ethenu).

Nevýhodou MTBE je jeho nízký bod varu (55 °C) a vysoká tenze par, což limituje jeho obsah v benzínu na 10 – 15%. Velmi výhodné by proto bylo přidávat do benzínu ethanol, zatím je ale asi 2× dražší než vlastní benzín. Na druhou stranu ale jeho produkce může být z obnovitelných zdrojů. Chemické podniky v ČR mají v plánu postavit velké jednotky na výrobu lihu z přírodních surovin.

Pokud jde o výparnost paliva, příliš těkavé uhlovodíky se přemění na mírně těkavé tím, že se zvětší jejich molekulová váha (alkylace), vysokovroucí frakce se přemění na níže vroucí tím, že jejich molekulová váha se sníží (štěpení řetězců – krakování).

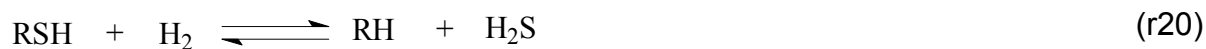
### 7.6.1 Odsíření ropných destilátů

Vznik levného vodíku při katalytickém reformování benzínů či při parním reformování zemního plynu vedl k zavedení hydrogenační rafinace (hydrotreating). Tato se používá zejména pro úpravu vstupních surovin a pro zkvalitnění finálních produktů.

Ropné destiláty se zbavují síry jak z ekologických důvodů tak z technologických důvodů, protože sírné sloučeniny s volným elektronovým párem fungují jako katalytické jedy kovových katalyzátorů (utvoří sulfid kovu). Navíc u motorových paliv se odsířením omezuje koroze motoru.

Po chemické stránce je odsíření katalytickou redukcí vodíkem, kde se používají obvykle Co-Mo katalyzátory. Reakční teplota je obvykle v rozmezí 300 – 360 °C a tlak 2 – 5 MPa. Za těchto podmínek probíhá hydrorafinace lehkých destilátů ve fázi

plynné, u těžších destilátů pak ve fázi kapalné. Protože koncentrace sirných sloučenin je nízká, používá se adiabatický reaktor (viz přednášky o reaktorech). Za uvedených podmínek neprobíhá redukce aromatických sloučenin!



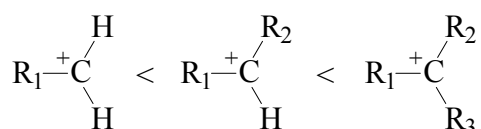
Při odsíření dochází rovněž k redukcí kyslíkatých a dusíkatých sloučenin, například:



Podobná technologie se používá pro odsíření koksárenského „surového benzolu“.

### 7.6.2 Katalytická isomerace

Cílem tohoto procesu je přeměna lineárních *n*-alkanů na rozvětvené uhlovodíky, aniž by docházelo k jejich štěpení na menší fragmenty. Reakce probíhá iontovým mechanismem, kdy se reakcí lineárních uhlovodíků s kyselým katalyzátorem tvoří karbokationty, u nichž dochází k přesmykům uhlovodíkového řetězce za vzniku rozvětvených uhlovodíků (nasycených i nenasycených). Přesmyky jsou určovány tendencí vytvářet co nejstabilnější karbokationty; pořadí stability (nebo-li doby života) karbokationtů je toto:

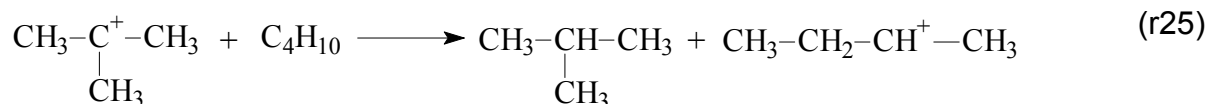
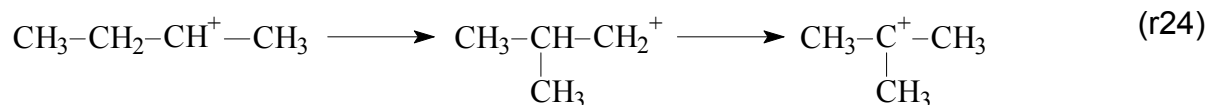
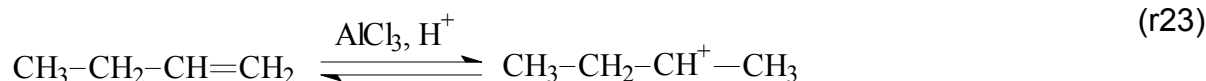


Obr. 15 Stabilita *prim.*, *sec.* a *terc.* karbokationtu

Je tedy zřejmé, že hlavním produktem isomerace budou uhlovodíky s terciárními uhlíky, tj. látky s vysokým oktanovým číslem.

Samotná katalytická isomerace (je též součástí významného rafinačního procesu - reformování, jak uvidíme dále) je v rafinářském průmyslu využívána k přeměně butanu na isobutan, který je v dalším procesu katalytické alkylace alkylačním činidlem (viz alkylace). Butan je hlavní složkou plynné propan-butanové frakce při primárním zpracování surové ropy.

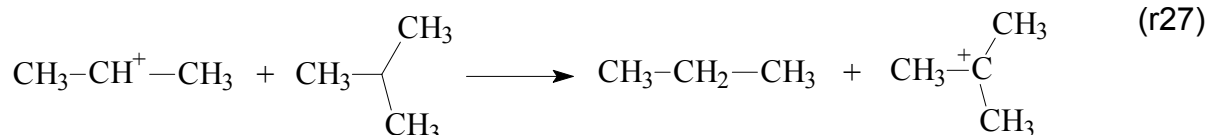
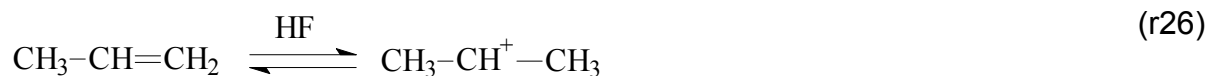
Prvním krokem v řetězovém reakčním procesu je reakce nenasyceného butenu (je vždy v malém množství přítomen ve vstupní směsi) s kyselým katalyzátorem (iniciace); v druhém kroku dochází k isomeraci karboniového iontu a ve třetím kroku reaguje *terc*-butylový kation s další molekulou butanu; tato reakce je propagačním krokem.



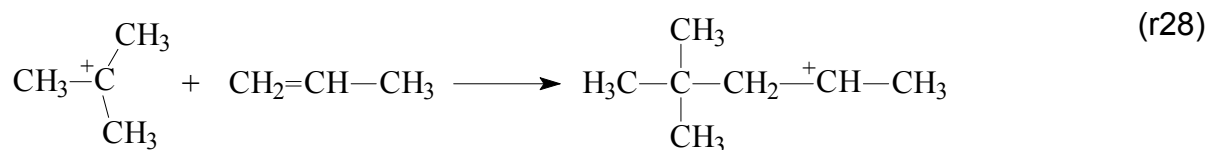
Technicky se reakce provádí buď v plynné fázi, kdy katalyzátor  $\text{AlCl}_3$  je na tuhém nosiči například bauxitu, nebo v kapalně fázi za tlaku, kdy katalyzátor je přítomen jako kapalný komplex  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ . Teploty se pohybují v rozsahu  $80 - 130^\circ\text{C}$ .

### 7.6.3 Katalytická alkylace

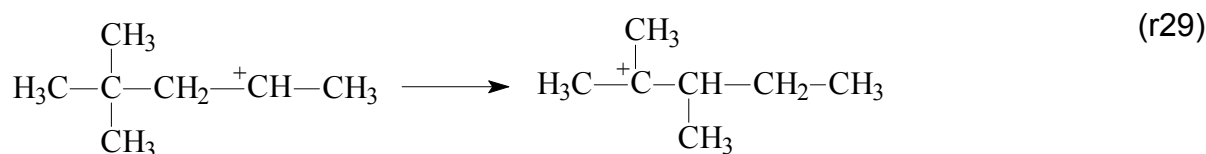
Cílem této reakce je příprava vysokooktanových benzínů z plynných produktů jiných rafinačních procesů. Zahrnuje především reakci isobutanu (produkt isomerace) s alkeny – hlavně s propenem a buteny (jsou plynnými produkty katalytického krakování). Alkylace je kyselě katalyzovaná řetězová reakce zahájená protonací propenu za vzniku *iso*-propylového karboniového iontu, například:



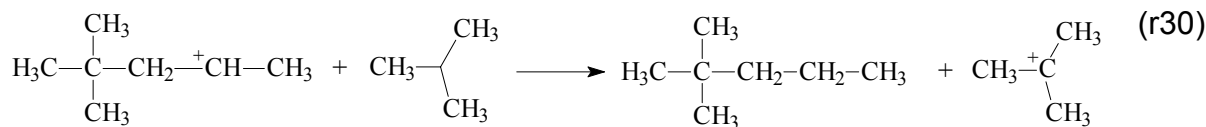
Vzniklý *terc*-butylový karboniový iont reaguje s propenem za vzniku dimethyl-pentyl karboniového iontu:



který ale opět snadno izomerizuje za vzniku směsi karbokationtů:



Propagačním krokem je pak opět vznik *terc*-butylového kationtu:



Výsledkem je vznik pestré směsi rozvětvených uhlovodíků. Stojí za zmínku, že v reakční směsi byly zjištěny i oktany.

Alkylace vyšších uhlovodíků nemá praktický význam, neboť tyto jsou již kapalné a mohou být použity přímo pro přípravu benzínů. Navíc, u vyšších uhlovodíků je situace komplikovaná katalytickým krakováním. Velice nežádoucí vedlejší reakcí je polymerace alkenů.

Proces se technicky realizuje tak, že směs *iso*-butanu s alkenem v kapalně fázi s katalyzátorem se přivádí do průtočného míchaného reaktoru, realizovaného jako výměník tepla s vnitřní recirkulací reakční směsi. Jako katalyzátor se používají  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo HF. Při použití  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je nutno teplotu reakční směsi udržet při 0 – 10 °C; při vyšších teplotách je nebezpečí oxidace alkenů. Intenzivní chlazení je spojeno pochopitelně s vyššími náklady na výrobu. Výhodnější je použití HF, kdy lze pracovat při teplotách až do 50 °C. K udržení směsi isobutan - alken v kapalně fázi je nutno pracovat při vyšších tlacích. K potlačení polymerace alkenů obsahuje vstupní směs nadbytek isobutanu, který recykluje. Produktem procesu je pestrá směs rozvětvených alkanů s oktanovým číslem cca 80 – 90.

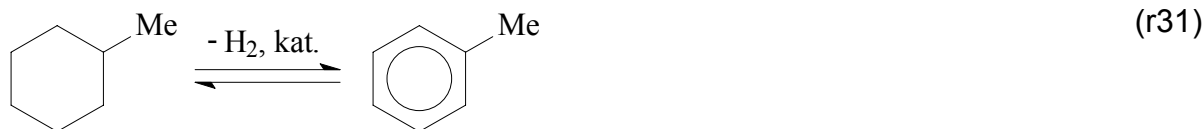
#### 7.6.4 Katalytické reformování

Tento proces je jedním ze základních při rafinaci ropy. Cílem je výroba motorových benzínů se správnou výparností a vysokým OČ. Při chemických procesech katalytického reformování se zvyšuje oktanové číslo vstupní suroviny až na hodnotu 95, přičemž zůstává zachována molekulová váha uhlovodíků. tzn. zvýší se oktanové číslo, ale výparnost se nemění - pro účely spalovacích motorů je vyhovující. Surovinou pro tento proces jsou primární benzíny a lehký petrolej z atmosférické destilace a produkty hydrogenačního krakování. Při katalytickém reformování probíhají současně dehydrogenace a isomerace. Znamená to, že katalyzátor musí být bifunkční. Nejpopulárnějším katalyzátorem je platina na kyselé alumině (zeolit).

Při vlastním procesu se vedou páry suroviny přehřáté na 450 – 550 °C (proces je endotermní) přes katalyzátor při tlaku 1 – 5 MPa. I když při dehydrogenačních reakcích vzniká dostatek vodíku, ke vstupní surovině se zdánlivě nelogicky přidává vodík. Důvod je ten, že jeho přídavek již od počátku zabraňuje vzniku vysokomolekulárních koksujících látek; ty dramaticky snižují aktivitu katalyzátoru. Při americkém uspořádání "Platforming" je v řadě 5 – 7 adiabatických reaktorů s katalyzátorem na pevném loži; tlak 3 – 4 MPa, teplota 550 °C. Mezi jednotlivými reaktory jsou umístěny přehříváče k udržení potřebné teploty.

Hlavní reakce, které probíhají při katalytickém reformování jsou tyto:

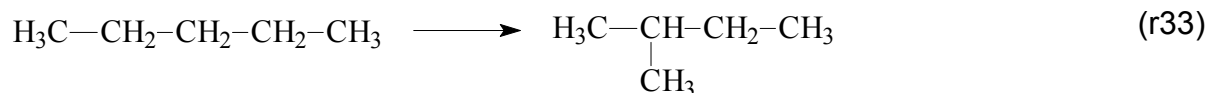
(1) dehydrogenace cyklohexanů na aromáty, např.



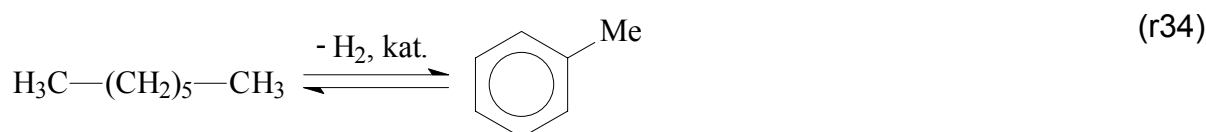
(2) dehydroisomerace cyklopentanů, např.



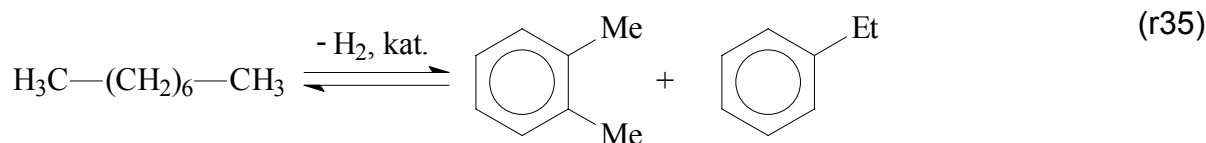
(3) isomerace alkanů, např.



(4) dehydrocyklizace alkanů, např.



Komplikovaným a ne zcela objasněným mechanismem vyžadujícím bifunkční katalyzátor probíhá při reformování dehydrocyklizace *n*-oktanu na směs *o*-xylenu a ethylbenzenu (r35).



Z chemického hlediska rafinace jsou nejdůležitější ty reakce, při kterých vznikají aromáty, jakožto suroviny potřebné pro další zpracování v chemickém průmyslu.

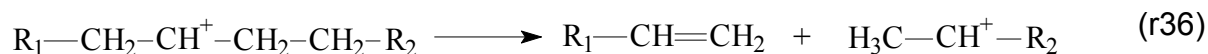
### 7.6.5 Katalytické krakování

Při tomto procesu vzniká materiál s nižší molekulovou hmotností, než má vstupní surovina. Účelem je získat benzíny z těžších ropných frakcí (petrolej, plynový olej). Jako katalyzátor se používají především krystalické alumosilikáty ve formě zeolitů, které jsou převedeny do kyselého stavu ( $\text{H}^+$ , Brønstedova kyselina), nebo jsou obsazeny kationty prvků vzácných zemin (Lewisova kyselina). Jelikož aktivita katalyzátorů klesá vlivem tvorby a usazování koksu, musí být katalyzátor regenerován spalováním úsady vzduchem. Reaktor bývá fluidního typu s regenerací katalyzátoru. Provozní teploty jsou v oblasti 460 – 520 °C. Potřebné teplo se získává spalováním koksových úsad (reakce je endotermní).

Katalytické krakování probíhá na kyselém katalyzátoru iontovým mechanismem. Protože surovina je pestrá směs uhlovodíků, mechanismus katalytického krakování je složitý a nepřehledný. Informace o procesu byly získány ze studia mechanismu na modelových látkách.

Obecně, při katalytickém krakování, se generují na povrchu katalyzátoru karboniové ionty, přičemž vznik karbokationtu lze předpokládat tak, že nejprve termickým štěpením vznikne malé množství nenasyceného uhlovodíku, alkenu, který je pak

protonován kyselým katalyzátorem. Druhá možnost je, že katalyzátor abstrahuje hydridový ion  $H^-$  z alkanu za vzniku karbokationtu. Vzniklé karbokationty se posléze rozkládají za vzniku nižších nenasycených uhlovodíků a „nižších“ karboniových iontů:



Jedná se tedy o reakce řetězové s iontovým mechanismem. Ve skutečnosti se při zpracovávání ropných frakcí tvoří pestrá směs rozvětvených nasycených uhlovodíků a vyšších alkenů. Alkeny na kyselém katalyzátoru poskytují další karboniové ionty, které isomerizují a vznikají další rozvětvené alkeny. Alkeny mohou též podléhat dalším reakcím: migraci dvojně vazby a isomeraci; důsledkem je vznik dalších typů nenasycených a rozvětvených uhlovodíků. Všechny tyto reakce jsou žádané, neboť zvyšují oktanové číslo produkovaných benzínů.

### 7.6.6 Katalytické hydrogenační krakování (hydrokrakování)

V principu se jedná o hydrogenolýzu uhlovodíků za vzniku dvou molekul alkanu a to na povrchu bifunkčních katalyzátorů, v tomto případě s hydrogenační aktivitou a kyselou aktivitou. Jedná se opět o alumosilikáty (zeolity), kde ve struktuře katalyzátoru je zredukován kov – např. Ni, Pt, Pd (viz kapitola o katalyzátorech). Usuzuje se, že na kyselých centrech dochází nejprve k iontovému štěpení molekul za vzniku nižších alkenů, které jsou pak na kovových centrech hydrogenovány na alkeny.



Reakce je slabě exotermní ( $\Delta H_r = -35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). V podmínkách této reakce nevznikají nenasycené uhlovodíky, což má tu technologickou výhodu, že neprobíhá polymerace alkenů vedoucí až k úsadám koksu na katalyzátoru, takže tento v průběhu reakce neztrácí svoji katalytickou aktivitu. Reakční teplota je obvykle okolo  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , přičemž hloubku štěpení ovlivňuje nejen teplota, ale i parciální tlak vodíku. Celkový tlak se pohybuje v rozmezí 5 – 20 MPa.

#### Tabulka 7

Výtěžky produktů hydrokrakování vakuového destilátu ruské ropy v závislosti na druhu požadovaného produktu.

Složení výstupu	Požadovaný výstup hydrokrakování		
	Benzín	Motorová nafta	Příprava nástřiku do ethylenové pyrolýzy
Uhlovodíky $C_3$ a $C_4$	12,5	3,7	1,6
Lehký benzín	22	7,3	3,2
Těžký benzín	65,4	24,6	8,6
Motorová nafta		63,7	25,4
Nástřík na pyrolýzu			60
Spotřeba $H_2$ (%)	3,07	2,24	1,82

Benzín získaný z hydrokrakování má nižší oktanové číslo. Výhodou ale je, že poskytuje velmi kvalitní motorovou naftu s nízkým obsahem aromátů.

Tabulka 7 ukazuje výtěžky produktů hydrokrakování vakuového destilátu ruské ropy (převzato ze skript „Uhlíkaté suroviny“, Josef Pašek, VŠCHT Praha, 1996).

Ve vznětových Dieselových motorech lze spalovat téměř libovolné palivo (motorovou naftu). Nejlepší vlastnosti mají ale alkany s délkou řetězce  $C_{14}$  až  $C_{20}$ . Vlastnosti nafty vyjadřujeme **cetanovým číslem**, kde se porovnává palivo se standardní směsí cetanu (hexadekan,  $CC = 100$ ) s 1-methylnaftalenem ( $CC = 0$ ). Vyhovující jsou paliva s  $CC > 50$ ).

Paliva pro letecké (proudové) motory mají co nejvyšší poměr H/C a vzhledem k nízkým teplotám v letových výškách musí mít palivo nízký bod tuhnutí ( $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Z tohoto hlediska vyhovují cyklany petrolejové frakce ( $\sim C_{12}$ ).