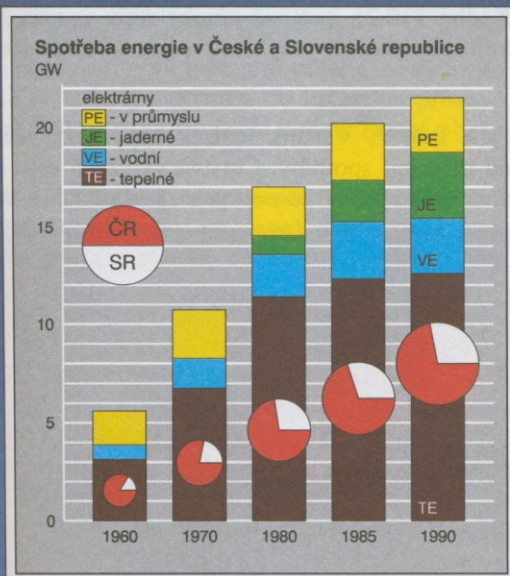


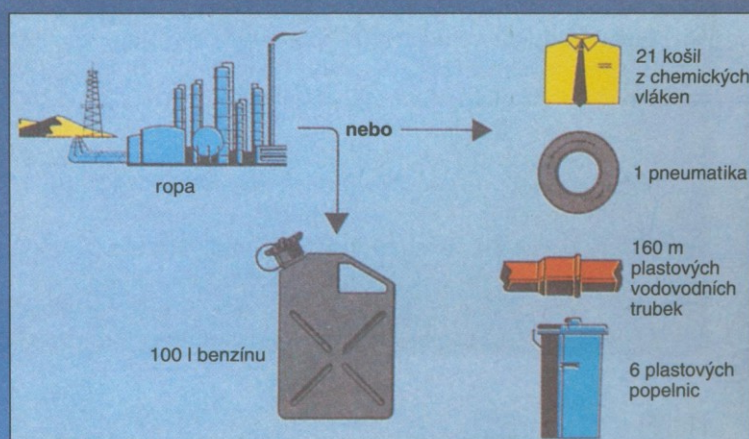
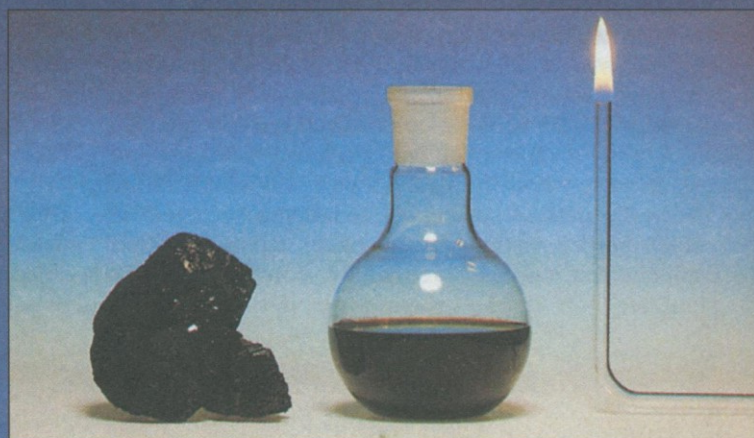
9 Uhlí, ropa, zemní plyn – zdroje energie a suroviny

Dnešní spotřeba energie je převážně kryta spalovacími procesy. Jako palivo slouží uhlí, zemní plyn a produkty zpracování ropy (např. topný plyn, benzín). Získává se tak teplo, elektrická a mechanická energie.

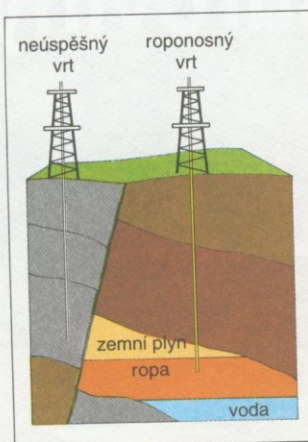
Již před 150 lety bylo uhlí zhodnoceno také jako důležitá chemická surovina. Toto období znamenalo počátek prudkého rozmachu organické chemie. Z uhlí byla nejdříve vyráběna barviva, následně se pak rozvíjely jednotlivé oblasti chemického průmyslu. Postupně však uhlí vytlačila ropa a zemní plyn, které jsou dnes cennými výchozími látkami pro téměř všechny syntetické produkty. Lo-



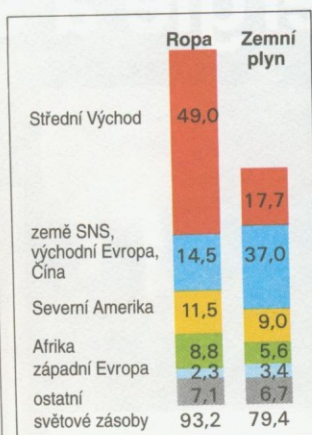
Žižka uhlí, ropy a zemního plynu jsou však omezená. Kromě toho produkty spalování značně zatěžují naše životní prostředí.



9.1 Ropa a zemní plyn



Obr. 110.1 Průřez ložiskem ropy



Obr. 110.2 Světové zásoby ropy a zemního plynu (v miliardách tun)



Obr. 110.3 Těžní věž v Severním moři

Pod pojmy ropa a zemní plyn zahrnujeme všechny **organické, hořlavé, plynné nebo kapalné látky, pocházející ze Země.**

VZNIK ROPY A ZEMNÍHO PLYNU. Podle našich dnešních znalostí vznikla ropa a zemní plyn ze sacharidů, bílkovin a tuků nepatrných vodních živočichů a vodních rostlin, které obývaly před mnoha milióny let ploché pobřežní vody. Z odumřelých mikroorganismů, písku, hlíny a vápenatých nerostů, které většinou přinášely řeky, se vytvořily mocné a na kyslík chudé hnilobné vrstvy. Po překrytí veškerých sedimentů se organické podíly hnilobné vrstvy vlivem tlaku, teploty, bakterií i minerálních a organických katalyzátorů přeměnily na sloučeniny obsažené v zemním plynu a ropě. Zemní plyn mohl také vznikat jako součást procesu tvorby uhlí.

LOŽISKA A TĚŽBA. Ropa a zemní plyn se nacházejí v porézních sedimentovaných horninách uzavřených mezi nepropustnými vrstvami. Do těchto úložných hornin se ropa a zemní plyn dostaly často i z velmi vzdálených míst jejich primárního vzniku.

Má-li být hledání ložisek ropy a zemního plynu úspěšné, musí se vrtné práce provést až do samotného ložiska. Po navrtání úložných hornin pak ropa proudí **samovolně** z ústí vrtu vlivem tlaku zemního plynu (obr. 110.1). Jestliže je tlak v ložisku nedostatečný nebo poklesne v průběhu těžby, ropa se na povrch **čerpá**. Při hledání nových zdrojů zemního plynu a ropy se

proniká do stále nedostupnějších oblastí a stále větších **hloubek**. Zvláště **nákladný je průzkum a těžba ložisek ropy a zemního plynu pod hladinou moře** (obr. 110.3).

Největší zásoby ropy a zemního plynu leží podle dnešních výzkumů na Středním Východě, v zemích SNS a v Číně (obr. 110.2). Světové zásoby ropy vystačí při dosavadním objemu těžby výhledově jen několik desetiletí.

DOPRAVA ROPY. Většina ložisek ropy leží velmi daleko od míst její spotřeby. Čerstvě vytěžená ropa se skladuje na místě těžby ve velkých zásobnících a dopravuje se dále ropovody (angl. *pipelines*) k rafinériím nebo nejbližšímu přístavu. Před transportem se musí surová ropa **odplynit** (zbavit rozpuštěného zemního plynu), **odvodnit** a **odsolit** (nebezpečí koroze potrubí). Surová ropa může obsahovat až 0,2 % vody a 0,02 % rozpuštěných solí. Transoceanické tankery, které dnes mají kapacitu až 500 000 tun, přepravují ropu až do přístavů spotřebitelských zemí (obr. 111.2). Do ČR se ropa dopravuje ropovody Družba, Adria a novou přípojkou na síť západoevropských zemí z Ingolstadtu (SRN) do Kralup nad Vltavou a Litvínova.

Zemní plyn vytěžený společně s ropou se často pouze spaluje. Nedostatek surovin a energie, a tím i jejich rostoucí cena však vede k tomu, že se i tato surovina dopravuje ke spotřebiteli nebo se vrací zpět do ložisek a tam se uskládá. Obrovské zásoby zemního plynu

Rusko: Ropa z prasklého ropovodu u severoruského města Usinsk se již dostala do řeky Pečory a blíží se k Barentsovu moři. Na padesátikilometrovém úseku ropovodu uniklo jen od 1. července do 31. října 1994 celkem 200 000 tun ropy. Potrubí sloužilo dvacet let a již v roce 1990 mělo být vyměněno. Společnost Kominěf, která je majitelem ropovodu, však na havarijný stav nereagovala a za poslední dva měsíce ropovod praskl na několika desítkách míst. Přibližné náklady spojené s odstraňováním následků ropné havárie dosáhnou v prvních šesti měsících 200 miliard rublů (asi 70 milionů dolarů). Rekultivační práce budou dokončeny až v roce 1997.

Obr. 111.1 Zpráva z tisku o ropné havárii .

na Středním Východě a ve státech severní Afriky se však doposud exportují do spotřebitelských zemí Severní Ameriky a Evropy pouze v malém rozsahu, neboť zemní plyn se přepravuje mnohem obtížněji než ropa. V plynném stavu se zemní plyn dá hospodárně dopravovat pouze plynovody. Aby jej bylo možno převážet loděmi na velké vzdálenosti, musí se zkapalnit. Tím se jeho objem zmenší na pouhých 6/100 původního objemu. Zkapalnění se provádí tak, že se plyn ochladí na -160°C . Ve speciálních lodích, jejichž zásobníky jsou mimořádně dobře izolované, se pak zemní plyn dopraví do určených přístavů, kde se napojí na zásobovací síť. Pokud zemní plyn obsahuje



Obr. 111.2 Ropný tanker při vykládce ropy do zásobníku rafinérie

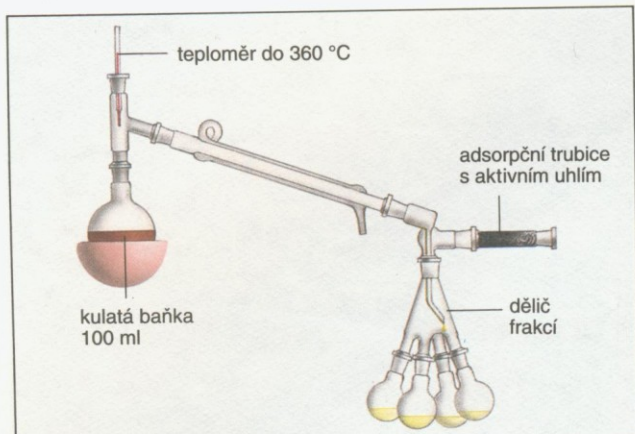
sulfan, musí se před dalším použitím ze zemního plynu odstranit.

OHROŽENÍ SVĚTOVÝCH MOŘÍ. V souvislosti s provozem velkých tankerů, rostoucím počtem vrtných ostrovů v moři a nezodpovědnou údržbou a čištěním přepravních a těžebních zařízení se odhaduje, že se ročně do moře dostává pět až deset milionů tun ropy. Při ropných haváriích dochází k úhynu velkého množství ryb a jiných živočichů žijících v moři, hynou i mořští ptáci (obr. 111.1). Pláže a břehy jsou často znečištěny v kilometrových délkách.

Obr. 111.3 Letecký snímek ropné rafinérie. Ropa se dopravuje vodní cestou, ropné výrobky se transportují po železnici a silnici



9.2 Zpracování ropy



Obr. 112.1 Školní pokus destilace ropy

P 112.1 a) Do destilační baňky aparatury na obr. 112.1 dejte asi 40 ml ropy, několik varných kamínků a trošku látky snižující pěnění. Zapněte topné hnízdo a pusťte přívod vody do chladiče. Během destilace sledujte průběh teploty. Jakmile teplota vzroste nad 70 °C, otočením zábrusu děliče frakcí pro jímání destilátu nastavte druhou baňku. Při 150 °C a 180 °C si počínejte stejně. Při 180 °C zastavte přívod vody do chladiče a při 250 °C elektrické hnízdo vypněte (Použijte ochranný štít nebo ochranné brýle! V blízkosti nesmí být žádný otevřený plamen!).

b) Frakce zkoumejte podle vzhledu, zápachu, viskozity a bodu vzplanutí.

Tab. 112.2 Porovnání vlastností některých ropných frakcí

Frakce	Interval bodu varu (°C)	Interval teploty vzplanutí (°C)	Interval hustoty (g/cm ³)	Viskozita	
<i>benzíny</i>					
lehký benzín	40 až 80	-55 až -35	0,63 až 0,68	roste	
střední benzín	80 až 110	-35 až -15	0,68 až 0,78		
těžký benzín	110 až 140	-15 až 21	0,73 až 0,78		
<i>střední destilát</i>					
petrolej / kerosin	150 až 250	21 až 55	0,77 až 0,83		
nafta / lehký topný olej	250 až 360	55 až 100	0,81 až 0,86		
mazut	destilovatelné bez rozkladu	100 až 270	0,90 až 0,98		
mazací oleje	jen za vakua	>200	0,80 až 0,95		

Ropa má podle svého původu světle hnědou až smolně černou barvu, je směsí více než tisíce různých uhlovodíků. Vedle toho obsahuje ještě malá množství kyslíkatých, dusíkatých a sírných organických sloučenin a některé sloučeniny anorganické. Teprve zpracováním ropy se získávají žádané produkty, především benzín, topný olej a mazací oleje. Tyto látky se vyrábějí **destilací ropy**.

DESTILACE ROPY. Při zahřívání ropy v destilační aparatuře (obr. 112.1, P 112.1a) bod varu průběžně stoupá, ropa se postupně vypařuje a páry kondenzují. Kontinuální (nepřetržitý) vzrůst teploty během destilace znamená, že se ropa destilací nedělí na jednotlivé čisté látky, ale pouze na směsi látek s blízkými body varu, na tzv. **frakce**. Frakce získané destilací ropy se liší svými vlastnostmi (P 112.1b). Teprve opakovanou destilací lze docílit dalšího rozdělení jednotlivých frakcí. Stupňovitá destilace ropy na frakce, **frakční destilace**, se provádí v rafinériích ropy v obrovském měřítku.

FRAKČNÍ DESTILACE ROPY. V rafinériích se ropa ohřeje v trubkových pecích na 360 až 400 °C, a tím se z větší části převede do plynného stavu. Směs kapaliny a páry se z boku přivádí do spodní části destilační věže (obr. 113.1). Ta je uvnitř rozdělena vodorovnými prepážkami na **patra** (nazývaná kloboučková, zvonková), která mají přepady na patra spodní. Při postupném poklesu teploty se výševroucí složky shromažďují na nižších patrech a složky níževroucí na patrech vyšších. Pro lepší rozdělení složek se páry stoupající nahoru vedou kloboučky (zvonky), které přiklápějí propusti tak, že procházejí vrstvou kapaliny na jednotlivých patrech. V kapalině rozpuštěné níževroucí složky se vlivem teplých par odpaří, zatímco výševroucí složky obsažené v parách zkapalní. Když hladina kapaliny na patře převyšuje horní hranu přepadu, přeteče na nižší spodní patro. Destilace tak probíhá **mezi oběma patry nepřetržitě**. Kondenzáty se v určitých patrech shromažďují a odvádějí do **zásobních nádrží**.

V závislosti na **stavbě** destilační věže a **podmínkách** provozu se dají získávat **různé ropné frakce**.

FRAKCE ROPY. Z hlavy destilační věže se odvádějí **plynné uhlovodíky**. V rafinériích se jimi topí, propan a butan se také zkapalňují a dodávají na trh jako

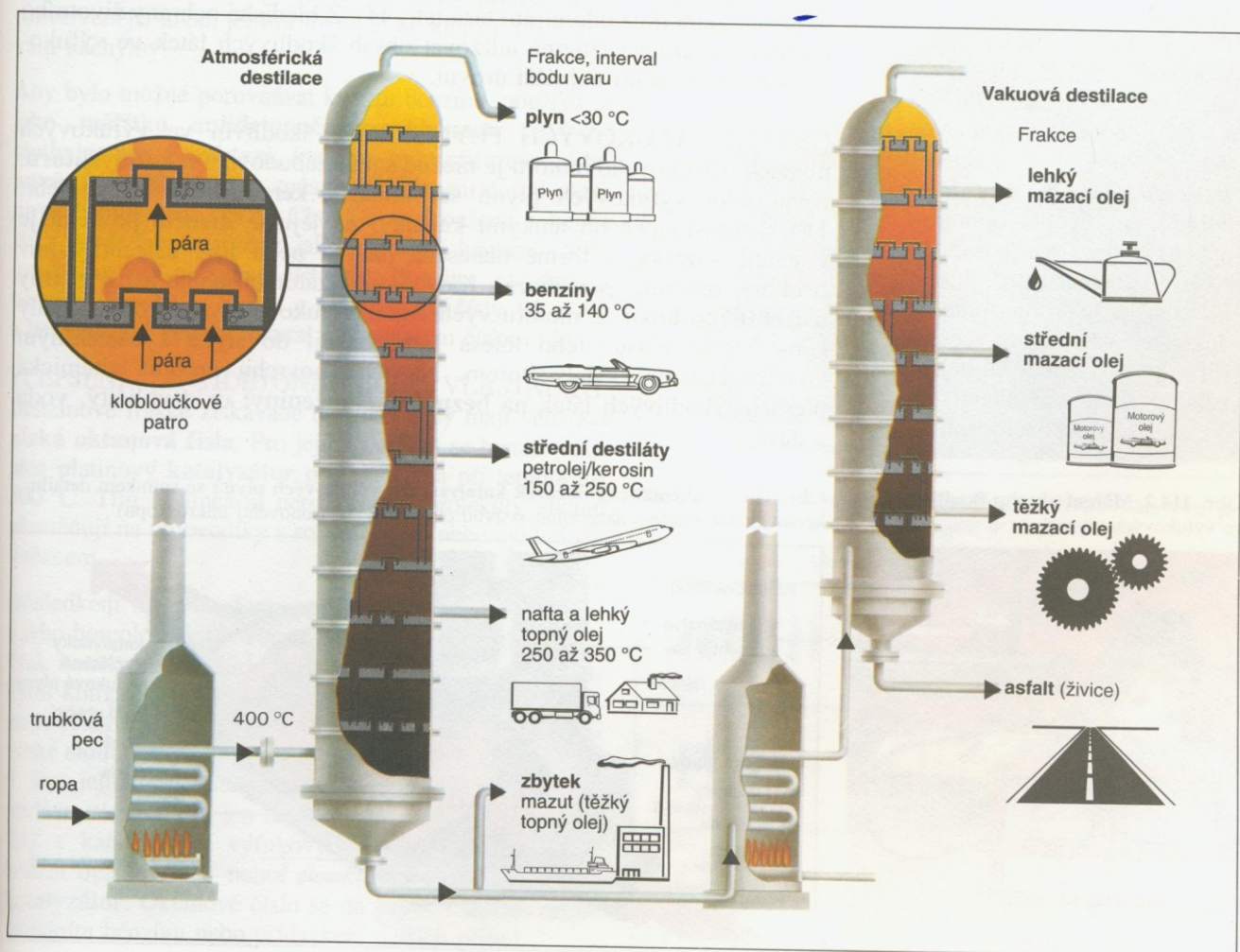
„propan-butan“. Část odplynů (odpadní plyny) se spaluje. Plamen hořících odplynů v podstatě funguje jako bezpečnostní zařízení, které umožňuje při eventuálně vzniklém přetlaku odcházející plyny kontrolovaně likvidovat.

Benzíny a střední destiláty se před dalším použitím musí ještě dále upravovat. Je nutné odstranit z nich sírné sloučeniny, protože jejich spalováním vzniká navíc oxid siřičitý. Na dně destilační věže zůstává při asi 400 °C a tlaku 101,3 kPa netěkavý zbytek. Část zbytku se používá jako těžký **topný olej** (mazut).

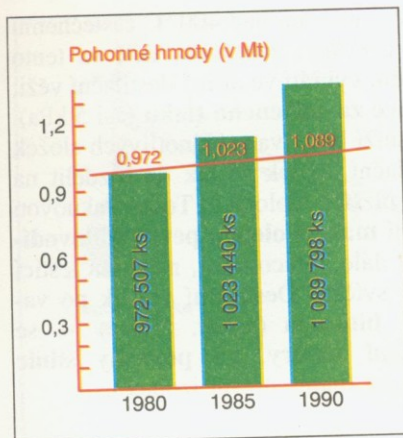
VAKUOVÁ DESTILACE. Sloučeniny v destilačním

zbytku podléhají při zahřívání nad 400 °C částečnému rozkladu. Aby se rozkladu zabránilo, dělí se tento zbytek po jeho novém vyhřátí ve druhé destilační věži, kde probíhá **destilace za sníženého tlaku** (asi 5 kPa). Snížením tlaku se snižují body varu jednotlivých složek až o 150 °C; destilační zbytek se tak dá rozdělit na **další frakce** již při nižších teplotách. Touto vakuovou destilací se získávají **mazací oleje** a **pevné uhlovodíky**, které se mohou dále zpracovávat, např. na lešticí vosky a parafínové svíčky. Destilační zbytek po vakuové destilaci – **bitumen** (asfalt, živice) – se používá pro **izolační nátěry**, na **povrchy silnic** a k **impregnaci papíru** (např. střešní izolace).

Obr. 113.1 Frakční destilace ropy. Atmosférickou destilací (vlevo) a vakuovou destilací (vpravo) se získávají frakce, které nacházejí široké využití



9.3 Spalování a zušlechťování automobilového benzínu



Obr. 114.1 Spotřeba pohonných hmot a počet motorových vozidel v ČR



P 114.1 Do vysokého válce opatřeného zátkou dejte několik kapek benzínu, válec uzavřete a krátkou dobu jím intenzivně třepějte. Po odstranění skleněné zátky směs benzínu se vzduchem hořící špejlí zapalte. Tento pokus několikrát opakujte, pokaždé s větším počtem kapek benzínu. Po každém pokusu je třeba válec důkladně profouknout vzduchem (Pracujte v ochranných brýlích nebo s ochranným štítem!) Vysvětlete svá pozorování.

Obr. 114.2 Měření obsahu škodlivin ve výfukových plynech



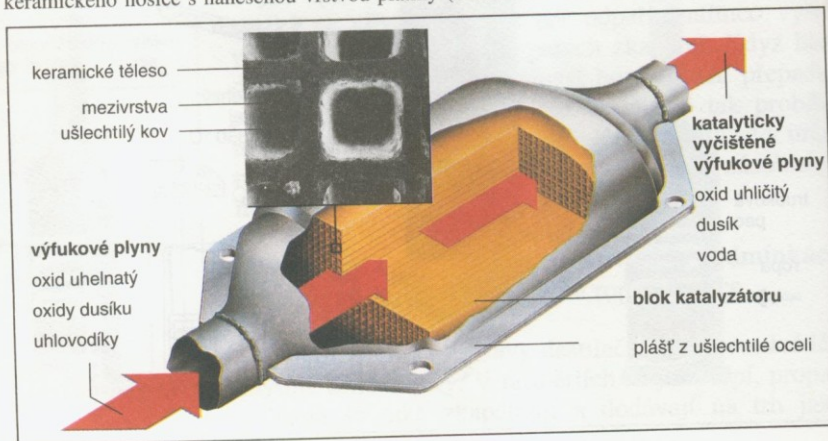
Benzín se používá především jako **pohonná látka motorů** (obr. 114.1). V motorech se jeho explozivním spálením ve směsi se vzduchem část uvolněné energie převede na energii pohybovou.

CHEMICKÉ REAKCE VE SPALOVACÍM MOTORU. V jednoduchém pístovém motoru se do válce nasává směs benzínu a vzduchu (P 114.1), která se pístem stlačí (komprimuje). Tím se silně zahřeje, a nakonec se jiskrou zapalovací svíčky zapálí. Spalné plyny potřebují díky vzniklému spalnému teplu mnohem větší prostor než výchozí směs. Tlak ve válci proto vzroste a tlačí píst zpět. Rovnoměrně pokračujícím spalováním tlak sice rychle, ale nevýbušně stoupá; píst se tak pohybuje relativně „měkce“ dolů.

Spalováním benzínu nevzniká pouze **oxid uhličitý** a **voda**. Neúplným spálením se tvoří také **oxid uhelnatý**. Velmi malá část benzínu neshoří vůbec, ale přemění se na nové **uhlovodíky**. Kromě toho zreaguje část dusíku z nasátého vzduchu při vysokých teplotách ve válci na **oxidy dusíku**. Tyto vedlejší produkty spalování jsou **jedovaté** a oxidy dusíku se navíc podílejí na odumírání lesů (str. 44). Z hlediska ochrany životního prostředí je proto nezbytné udržovat obsah škodlivých látek ve výfukových plynech na co **nejnižší** úrovni.

ČIŠTĚNÍ VÝFUKOVÝCH PLYNŮ. Podíl škodlivin ve výfukových plynech benzínového motoru je možné snížit zabudováním **katalyzátoru**. Katalyzátor výfukových plynů se skládá z keramického tělesa (obr. 114.3), prostoupeného tenkými kanálky, na jejichž drsném povrchu je v jemně rozptýlené formě nanasena platina nebo jiný ušlechtilý kov (iridium, rhodium, palladium). Každý katalyzátor obsahuje asi **2 gramy ušlechtilého kovu**. Z motoru vycházející výfukové plyny proudí kanály keramického plástovitého tělesa a přicházejí do styku s ušlechtilým kovem, vlastním katalyzátorem. Na jeho povrchu probíhá chemická přeměna škodlivých látek na **bezpečné sloučeniny**: oxid uhličitý, vodu a dusík.

Obr. 114.3 Schematický obrázek katalyzátoru výfukových plynů se snímkem detailu keramického nosiče s nanesenou vrstvou platiny (z elektronového mikroskopu)



V následujících odstavcích si vysvětlíme rozdíl mezi nížeoktanovým benzínem Speciál a výšeoktanovým benzínem Super.

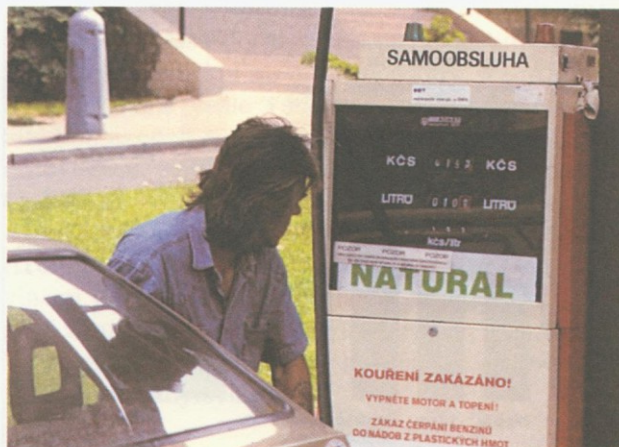
KLEPÁNÍ MOTORU. Teplo vznikající stlačením směsi benzínu se vzduchem ve válci motoru může způsobit, že se směs přivede k explozi samozážehem, tj. před zapálením zapalovací svíčkou. Tím dojde k předčasnému vzrůstu tlaku ve válci, který je příčinou slyšitelného klepání (obr. 115.2). Klepání motoru **snižuje jeho výkon a zvyšuje jeho opotřebení.**

ODOLNOST VŮČI KLEPÁNÍ (ANTIDETONAČNÍ VLASTNOSTI) A OKTANOVÉ ČÍSLO. Antidetonační vlastnosti benzínu závisí na jeho složení. V motorovém benzínu se dá prokázat více než 150 různých uhlovodíků. Alkany s lineárním nerozvětveným řetězcem způsobují klepání, neboť se zapalují již při nízkých teplotách. Čím rozvětvenější alkan je, tím méně je ke klepání při spalování náchylný.

Aby bylo možné porovnávat kvalitu benzínu, používá se jako **měřítka antidetonačních vlastností** 2,2,4-trimethylpentan (**isooktan**), kterému bylo přiřazeno **oktanové číslo 100**. Heptan způsobující klepání dostal **oktanové číslo 0** (tab. 115.3). Chová-li se zkušební motor jako směs 20% heptanu a 80% isooktanu, má oktanové číslo 80. Benzina a.s. dodává benzíny Speciál a Super s oktanovými čísly 91 a 96 a bezolovnatý benzin Natural s oktanovým číslem 95.

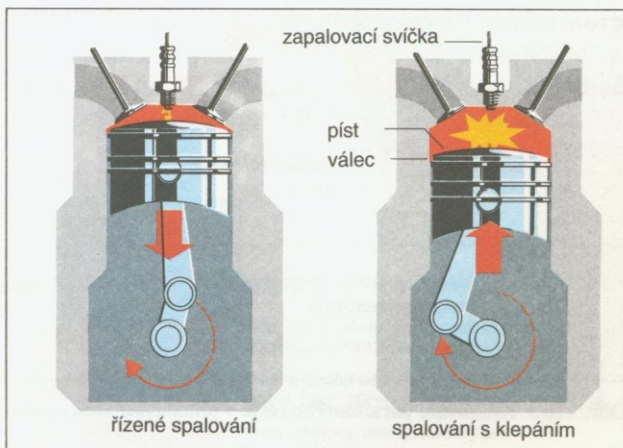
ZLEPŠENÍ ANTIDETONAČNÍCH VLASTNOSTÍ. Benzínové frakce získávané destilací ropy mají většinou **nízká oktanová čísla**. Pro jejich zvýšení se benzin vede přes platinový **katalyzátor** pod tlakem a při teplotě asi 500 °C. Tím se lineární nerozvětvené molekuly alkanů přeměňují na uhlovodíky s rozvětveným nebo cyklickým řetězcem.

Důsledkem tohoto **reformování** je vyšší podíl benzenu a jeho homologů v benzínech Super a Natural. Benzen je však kancerogenní. Vzhledem k tomu, že motory s velkými kompresními poměry používají vysooktanové benzíny, přidávají se k reformovaným benzínům ještě **organické sloučeniny olova**, které oktanové číslo dále zvyšují. Pro jejich jedovatost se však v ČR smí do benzínů přidávat v množství jen do 0,15 g Pb/l paliva. Automobily s katalyzátory výfukových plynů musí používat benzin **bezolovnatý**, neboť **sloučeniny olova poškozují katalyzátor**. Oktanové číslo se dá zvýšit i lepším reformováním benzínu nebo přidávkem dalších přísad.



Obr. 115.1 Benzínový stojan čerpací stanice

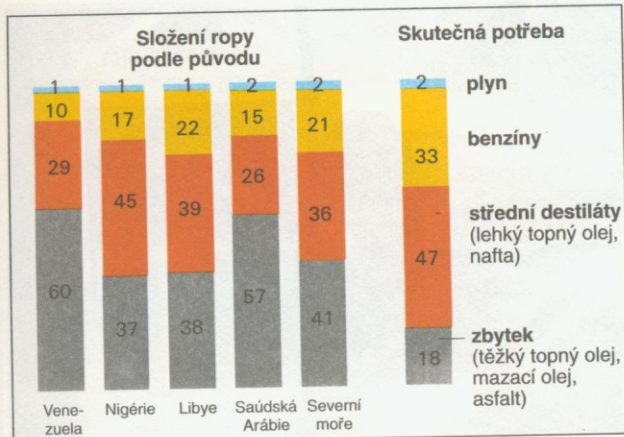
Obr. 115.2 Spalovací proces v motoru. Vlevo: Expanze po zapálení jiskrou. Vpravo: předčasný samozážeh (klepání)



Tab. 115.3 Oktanové číslo a rozvětvení řetězce. Čím více je molekula alkanu rozvětvená, tím vyšší je oktanové číslo

Isomery heptanu	Oktanové číslo	Isomery oktanu	Oktanové číslo
<chem>CCCCCCC</chem> heptan	0	<chem>CCCCCCCC</chem> oktan	<0
<chem>CC(C)CCCC</chem> 2-methylhexan	46	<chem>CC(C)CCCCC</chem> 2-methylheptan	24
<chem>CC(C)CC(C)CC</chem> 2,3-dimethylpentan	88	<chem>CC(C)C(C)CCC</chem> 2,3-dimethylhexan	79
		<chem>CC(C)CC(C)CC</chem> 2,2,4-trimethylpentan	100

9.4 Krakování

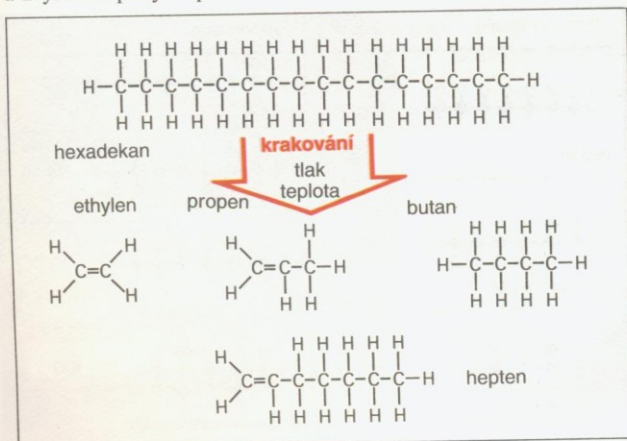


Obr. 116.1 Složení ropy (%) a skutečná potřeba různých frakcí



Obr. 116.2 Krakování parafinového oleje v přítomnosti katalyzátoru

Obr. 116.3 Schéma krakování. Dlouhé molekuly se vlivem tlaku a zvýšené teploty štěpí na menší



Podíl benzínu, nafty a lehkého topného oleje je v ropě podstatně **nižší**, než odpovídá jejich potřebě (obr. 116.1). Proto se v rafinériích vysokovroucí frakce dále zpracovávají na benzín, naftu, popř. lehký topný olej.

Vzhledem k tomu, že sloučeniny obsažené v benzínu, naftě, popř. lehkém topném oleji obsahují molekuly nižších uhlovodíků, než sloučeniny v mazutu a zbytku frakční destilace, musí se **velké molekuly rozložit na menší**. Tento rozklad se nazývá **krakování** (z angl. *crack* – prasknout, puknout).

KRAKOVACÍ PROCES. V průmyslu se používají různé krakovací pochody.

Při termickém krakování se vysokovroucí frakce (např. těžký topný olej, mazut z atmosférické destilace) zahřívá na 450 až 500 °C. Vysoké teploty způsobí tak intenzivní kmitání molekul, že se část vazeb C–C přetrhá.

Při **katalytickém krakování** probíhající při asi 500 °C v přítomnosti katalyzátoru se dosahuje ještě lepších výsledků a vyšší kvality produktů.

Vedle **benzínu** vznikají při krakování – zvláště katalytickém – **plynné nasycené a nenasycené uhlovodíky** (P 116.1, obr. 116.2) a **uhlík**, který se vysráží na katalyzátoru. Vznikající směs uhlovodíků se dělí **destilací**. Aby bylo možné katalyzátor znovu použít, odstraní se uhlík spalováním.

- P 116.1** V aparatuře podle obr. 116.2 nejdříve vyhřejte skleněný kuličkový katalyzátor a pak parafinový olej zahřejte k varu (Práci provádějte v digestoři!).
- Unikající páry veďte chlazeným lapačem a po provedení zkoušky na třaskavost plyn nad špičkou skleněné trubice zapalte.
 - V chlazeném lapači se shromáždila kapalina. Vyzkoušejte její vzplanutí, viskozitu a zápach. Porovnejte s benzínem a parafinovým olejem.
 - K části vzniklé kapaliny přidejte trochu bromové vody a porovnejte s hexanem a parafinovým olejem.

U 116.1 Čím je způsobeno černání katalyzátoru v P 116.1 ?

9.5 Petrochemie

Ropa a chemický průmysl jsou spolu vzájemně těsně propojeny. Více než 90 % chemických výrob má svůj původ v ropných produktech. Přes **50 % spotřeby energie** chemického průmyslu je kryto **ropou a zemním plynem**. Chemický průmysl sám spotřebovává asi jednu sedminu výrobků z ropy, přitom asi 70 % z nich slouží jako surovina a 30 % je používáno k výrobě energie. V minulosti, až do počátku 50. let tohoto století, byl hlavním zdrojem surovin organické chemie černouhelný dehet. Vzhledem k tomu, že černouhelný dehet je pouze vedlejším produktem výroby koksu, nebyl k dispozici v potřebném množství. S rostoucí poptávkou po chemických produktech nastalo hledání nových surovin, a tak došlo k přechodu od uhelné chemie k petrochemii.

CHEMIKÁLIE Z NAFTY. V rafinériích získávané surové benzíny (technicky nafta) jsou nejdůležitějším zdrojem petrochemického průmyslu. Zpracovávají se především na alkeny (olefiny) a aromáty (benzen a jeho homology).

Zpracování surových benzínů probíhá v olefináčnických jednotkách v přítomnosti vodní páry při teplotách 750

až 850 °C (angl. *steamcracking* — parní krakování). Při tomto procesu dochází ke štěpení dlouhých uhlovodíkových molekul na malé molekuly. Vzniká plyn, který obsahuje vedle **vodíku** a **methanu** především **ethylen**, **propen** a **směs nasycených a nenasycených uhlovodíků**, zejména se čtyřuhlíkatým řetězcem (tzv. **C₄-frakce**). Vedle těchto plynů vznikají také kapalné aromatické sloučeniny.

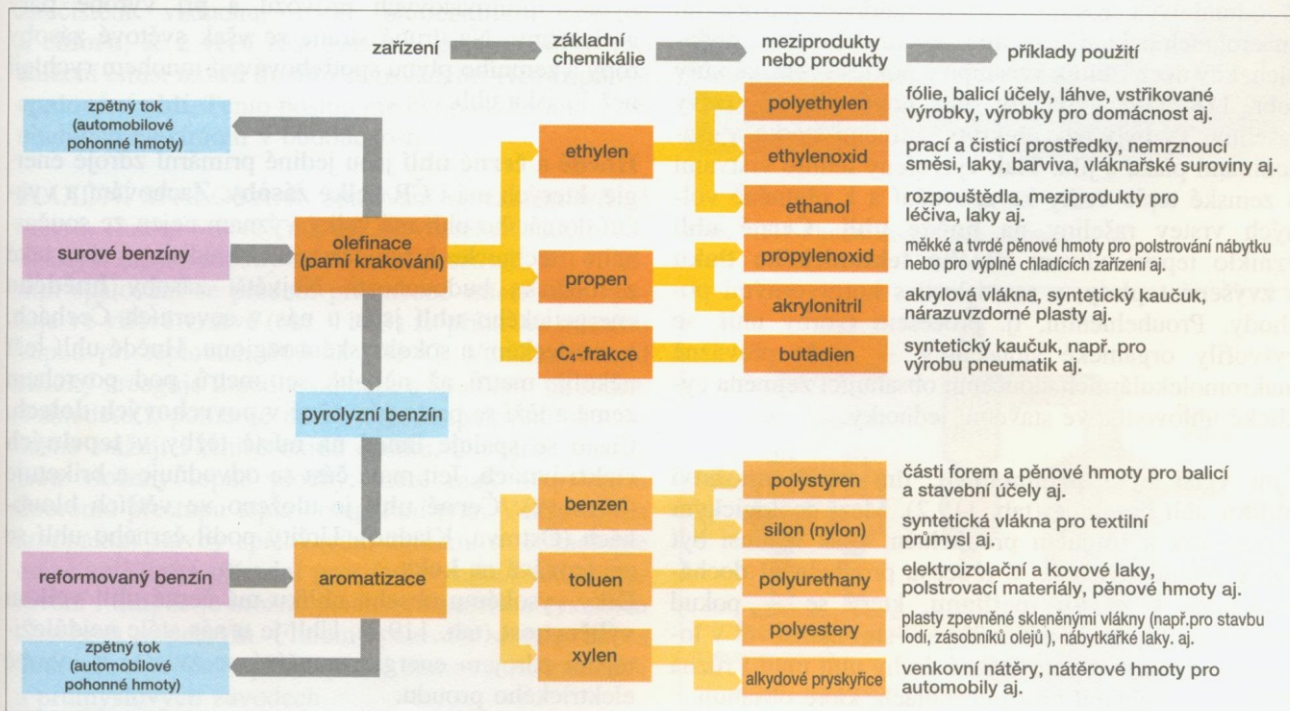
Aromatické uhlovodíky (pyrolyzní benzín) jsou surovinami pro aromatizační jednotky, ve kterých se získává benzen a toluen (methylbenzen).

Ze surových reformovaných benzínů se vyrábějí také **xyleny** (dimethylbenzeny).

Jak v olefináčnických, tak v aromatizačních jednotkách odpadají benzíny, které se vracejí a opět zpracovávají v rafinériích ropy.

Látky získané převážně ze **surových a reformovaných benzínů** patří mezi **primární chemikálie**, ze kterých se přes meziproducty vyrábějí látky a předměty, které zasahují téměř do každé lidské činnosti.

Tab. 117.1 Hlavní produkty petrochemie



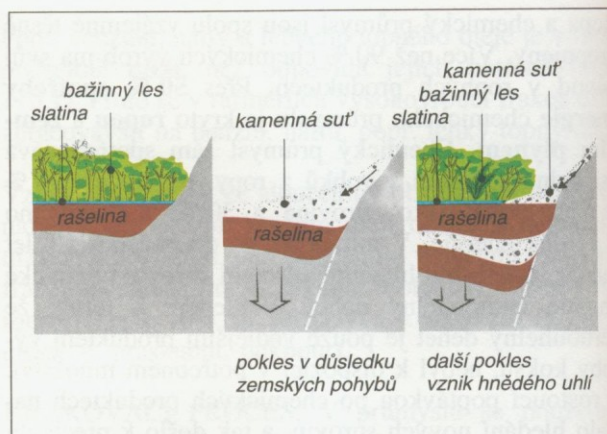


Obr. 118.1 Otisky rostlin ve vrstvě hnědého uhlí

VZNIK UHLÍ. Z rozsáhlých slatinných a bažinných lesů se před 270 až 350 milióny let vytvořilo hlavně černé a hnědé uhlí. Ve všech ložiscích uhlí je proto možné najít otisky rostlin (obr. 118.1). Geologové toto časové období označují jako **karbon** (z lat. *carbo* – uhlí).

Z odumřelých rostlin vznikla nejdříve působením anaerobních bakterií **rašelina**. Ve střídajících se obdobích, kdy docházelo k vzestupu a poklesu zemské kůry (obr. 118.2), se vytvářely stále nové a **nové vrstvy** rašeliny. Ty byly pak překryty sutinami štěrku a usazeninami písku a jílu. Tlak vytvořený těmito vrstvami a zemské teplo vedly ke zpevnění a k přeměně volných vrstev rašeliny na **hnědé uhlí**. **Černé uhlí** vzniklo teprve vlivem **silného tektonického tlaku** a **zvýšené teploty**, v souvislosti s horotvornými pochody. Prouhelněním, tj. procesem tvorby uhlí, se vytvořily organické sloučeniny – směs převážně makromolekulárních sloučenin obsahující zejména cyklické uhlovodíkové stavební jednotky.

Čím **větší** bylo **prouhelnění**, tím **větší množství uhlíku** uhlí obsahuje (tab. 119.2). Mezi geologickým stářím uhlí a stupněm prouhelnění však nemusí být nutně přímá závislost. V procesu prouhelnění docházelo stále k **vývoji methanu**, který se – pokud nemohl uniknout do atmosféry – shromažďoval v ložiscích zemního plynu. Různé druhy uhlí mají i různá prvková zastoupení ve sloučeninách, které obsahují.



Obr. 118.2 Vznik uhlí. Potopené bažinné lesy se tlakem a zemským teplem přeměnily na uhlí

UHLÍ JAKO ZDROJ ENERGIE. Uhlí, ropa a zemní plyn patří k **primárním zdrojům energie**. Primární energie je energie získávaná z přírodních zdrojů. Protože ropa je mnohem snáze zpracovatelná a většinou se dá levněji těžít a transportovat než uhlí, nahrazuje postupně od 50. let v mnoha zemích uhlí při vytápění bytů a průmyslových provozů a při výrobě páry a elektřiny. Na druhé straně se však světové zásoby ropy a zemního plynu spotřebovávají mnohem rychleji než ložiska uhlí.

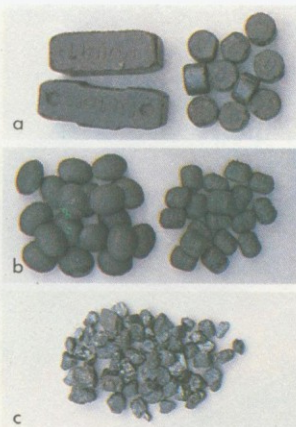
Hnědé a černé uhlí jsou jediné primární zdroje energie, kterých má i ČR **velké zásoby**. Zachování a využití domácího uhlí má velký význam nejen ze současného technicko-hospodářského hlediska, ale také z hlediska budoucnosti. Největší zásoby **hnědého energetického uhlí** jsou u nás v severních Čechách, v mosteckém a sokolovském regionu. Hnědé uhlí leží několik metrů až několik set metrů pod povrchem země a těží se proto převážně v **povrchových dolech**. Často se spaluje ihned na místě těžby v **tepelných elektrárnách**. Jen malá část se odvodňuje a briketuje (Vřesová). **Černé uhlí** je uloženo ve větších hloubkách (Ostrava, Kladno). Určitý podíl černého uhlí se zpracovává na **koks**.

Díky vysokému obsahu uhlíku má černé uhlí **velkou výhřevnost** (tab. 119.2). Uhlí je u nás stále nejdůležitějším zdrojem energie, používá se zvláště k výrobě elektrického proudu.

ZNEČIŠTĚNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ UHLÍM. Spalováním uhlí vzniká vedle oxidu uhličitého a vody **mnoho škodlivých látek** jako prach, oxid siřičitý a oxidy dusíku. **Prachové podíly**, obsahující z části jedovaté **těžké kovy** a jejich sloučeniny, se v moderních elektrárnách odlučují z kouřových plynů **elektrickými filtry**. V závislosti na stupni znečištění kouřových plynů dosahují tyto filtry účinnosti **více než 90 %**. Tímto způsobem se koncentrace emisí snižuje až na 50 mg prachu na m³.

Oxid siřičitý vzniká oxidací síry nebo sirných sloučenin obsažených v uhlí. Řada velkých elektráren v zemích EHS je dnes vybavena zařízením na **odsiřování kouřových plynů**. Při odsiřování se oxid siřičitý vymývá vápennou vodou nebo suspenzí vápna. Vzniklý siřičitan vápenatý se oxiduje vzdušným kyslíkem na síran vápenatý (sádku). V ČR obsahuje zejména hnědé energetické uhlí 1,5–2 % síry. Norma stanoví limit 500 mg/m³ oxidu siřičitého ve spalných plynech (vztaženo na standardní podmínky). V současné době jsou i u nás v několika elektrárnách budována odsiřovací zařízení (např. Počerady). Těžba uhlí s vysokým obsahem síry (vyšší než 2 %), které bylo dodáváno do domácností, byla již zastavena. Uhlí je v naší republice hlavním zdrojem elektrické energie, ale bohužel přináší také mimořádnou ekologickou zátěž. Další znečištění vzduchu, např. **sloučeninami fluoru a chloru**, se z větší části odstraní **promýváním**. Pro snížení emisí **oxidů dusíku** se osvědčilo **vícetupňové spalování uhlí**. Tento postup má být použit i u nových uhelných elektráren v budoucnosti.

FLUIDNÍ SPALOVÁNÍ. Spalování **ve vzosu** (vířivé vrstvě, fluidní vrstvě) má při srovnatelně nižších nákladech menší dopady na životní prostředí. Při fluidním spalování se předem připravené **mleté uhlí** spaluje **ve vířivé vrstvě** (obr. 119.3) za přídavku mletého vápna při teplotách 800 až 900 °C. Vznikající oxid siřičitý zreaguje ihned s vápnem a kyslíkem na sádku. Vzhledem k poměrně nízké teplotě spalování se současně snižují i emise oxidů dusíku. Do vířivé vrstvy jsou vloženy topné plochy, které mají díky velmi dobrému přestupu tepla kompaktní tvar. Vedle výhod kompaktní stavby spalovacího zařízení a technologie méně zatěžující přírodní prostředí vyniká fluidní spalování i tím, že je možno používat i **palivo s vysokým obsahem popelovin**. Fluidní spalování se také dobře hodí pro výrobu tepla např. v blokových kotelnách a průmyslových závodech.



Obr. 119.1 Druhy uhlí. a) hnědé uhlí, b) černé uhlí, c) antracit

Palivo	Obsah uhlíku (%)	Výhřevnost v kJ/kg
Dřevo	50	13 600
Koks	56	15 700
Hnědé uhlí	70	18 800
Černé uhlí	85	31 400
Dřevěné uhlí	90	31 600
Antracit	92	34 300

Tab. 119.2 Obsah uhlíku a výhřevnost paliv

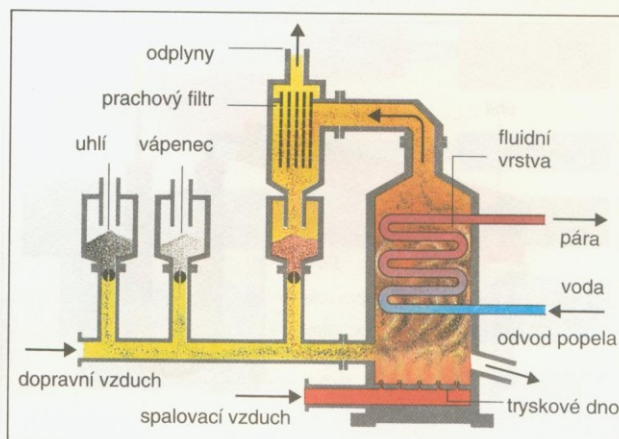
U 119.1 Černé uhlí vzniklo převážně před 270 až 350 milióny let. Ze stoletého bažinného lesa vznikla asi 2 cm silná vrstva černého uhlí. Spočítejte stáří bažinných lesů v uhelné sloji o tloušťce 1 m.

U 119.2 Zdůvodněte, proč jsou brikety levnější než antracitové uhlí ?

U 119.3 Napište rovnici, podle které vzniká sádku v odsiřovacím zařízení tepelné elektrárny.

U 119.4 Jmenujte přednosti fluidního spalování.

Obr. 119.3 Fluidní spalování (schéma)



9.7 Zušlechťování uhlí



Obr. 120.1 Koksovací jednotka. Koks vytlačený z koksovacích komor je ještě žhavý

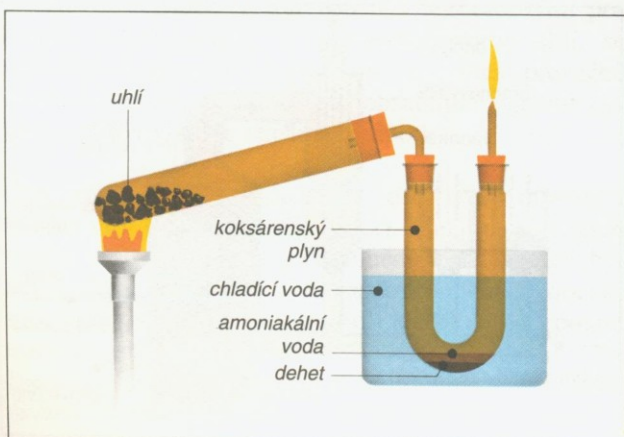
P 120.1 Ve zkumavce z těžkotavitelného skla zahřívejte malé kousky černého uhlí. Vznikající plyny vedte do chlazeného lapače a posléze zapalte (Proveďte zkoušku na třaskavý plyn!). Popište pozorování.

U 120.1 Proč je svítiplyn jedovatý ?

U 120.2 Vysvětlete krátce rozdíly mezi získáváním benzínu hydrogenací uhlí a z uhelného syntézního plynu.

U 120.3 Zdůvodněte, proč se v současné době značně investuje do výzkumu a vývoje nových technologií zpracování uhlí.

Obr. 120.2 Pokusné koksování. Dehet a čpavková voda kondenzují, koksárenský plyn uniká a spaluje se



Uhlí je příliš cenná surovina na to, aby se pouze spalovalo. Dají se z něj získávat, stejně jako z ropy, **primární chemikálie** podle postupů, jejichž principy jsou již dávno známé. Tato skutečnost má mimořádný význam pro budoucnost, neboť světové zásoby uhlí jsou mnohem větší, než zásoby ropy. Také výroba železa by bez černouhelného koksu nikdy nedosáhla dnešních měřítek.

KOKSOVÁNÍ ČERNÉHO UHLÍ. Při koksování (známém již od roku 1729) se černé uhlí zahřívá ve velmi úzkých, ale dlouhých a vysokých komorách za nepřístupu vzduchu při teplotách mezi 1 100 až 1 400 °C (vysokoteplotní koksování) po dobu 16 až 18 hodin. Při vsázce 1 t suchého uhlí přitom vznikne asi 350 až 400 m³ plynu a jako pevný zbytek zůstává **koks**. Koks obsahuje kromě uhlíku (95 až 98 %) jen malý podíl minerálních látek. Ochlazením plynu zkondenzuje **amoniak** a hnědá kapalina – **černouhelný dehet** (P 120.1, obr. 120.2).

Plynný zbytek po kondenzaci obsahuje především **vodík** (55 %) a **methan** (20 %). Do tohoto plynu se dříve přidával oxid uhelnatý a vodík a dodával se do domácností jako svítiplyn. Po náhradě svítiplynu zemním plynem se dnes koksárenský plyn používá k **vytápění koksovacích komor** nebo k **předehřívání vzduchu** u vysokých pecí.

Látky obsažené v kondenzátu se dají rovněž zhodnotit. **Amoniak** je základní látkou při **výrobě minerálních hnojiv**.

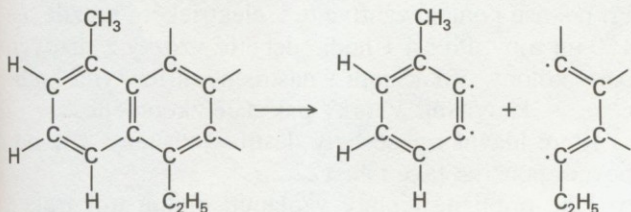
Vzvláště důležitý je hnědočerný, viskózní, **černouhelný dehet**, který obsahuje více než 300 důležitých látek, převážně benzen a jeho homology. Na tomto poznatku byl založen vývoj **syntetických organických barviv**. Především díky jejich výrobě se černouhelný dehet stal v 2. polovině minulého století hlavním surovinovým zdrojem vzkvétajícího organicko-chemického velkopřemyslu ve střední Evropě.

Vzhledem k tomu, že při koksování vzniká relativně velmi málo černouhelného dehtu (z 1 t černého uhlí asi 50 kg dehtu), nemůže pro petrochemii dehet jako surovinový zdroj stačit. V žádném případě nemůže nahradit ropu nebo zemní plyn.

Proto již v první polovině tohoto století hledali chemici postupy, jak převést uhlí pokud možno zcela na kapalné a plynné uhlovodíky.

Zušlechťování uhlí

VÝROBA BENZÍNU HYDROGENACÍ UHLÍ. V roce 1913 zjistil F. BERGIUS, že velké molekuly sloučenin obsažených v uhlí se dají rozštěpit na molekulární zlomky, přibližně stejně velké jako v benzínu. Tyto zlomky však obsahují na koncích volné vazby i vazby násobné. Příklad štěpení velké molekuly na dva zlomky popisuje následující rovnice.



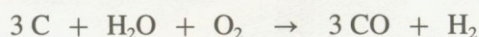
Adicí vodíku na volné vazby a vazby násobné (hydrogenací) se z molekulových zlomků mohou tvořit **alkany**.

Při výrobě benzínu z uhlí, tzv. **ztekucování uhlí**, se smíchá uhelný prach, katalyzátor a těžký olej na kaši (obr. 121.1). Ta se pak po přidání vodíku zahřeje. Směs proudí reaktory, ve kterých je teplota mezi 450 až 500 °C a tlak 30 až 40 MPa. Za těchto podmínek se velké molekuly sloučenin obsažených v uhlí štěpí a **hydrogenují**. V připojeném **horkém odlučovači** se oddělí vysokovroucí oleje, nepřeměněné uhlí a ostatní pevné látky. Níževroucí benzíny a střední destilát se vedou do **studeného odlučovače**, kde se rozdělí ka-

palné a plynné produkty. Vyrobené benzíny a střední destilát jsou **meziprodukty při výrobě pohonných látek**, topných olejů nebo slouží jako **suroviny pro chemický průmysl**.

SYNTEZNÍ PLYN Z UHLÍ. Přibližně v roce 1925 F. FISCHER a H. TROPSCH našli postup, jak ze směsi oxidu uhelnatého a vodíku vyrábět uhlovodíky.

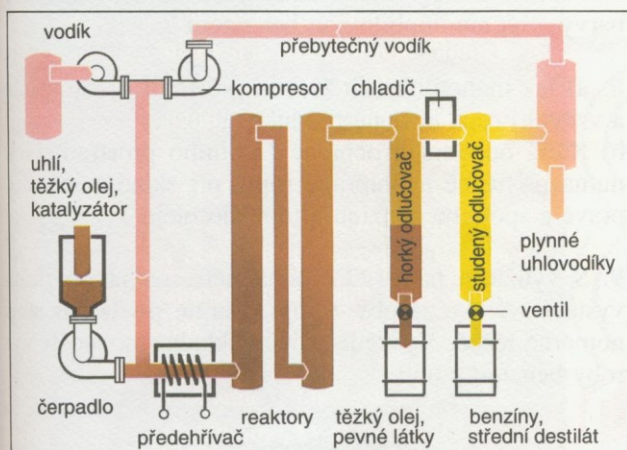
V průmyslu se při výrobě syntézního plynu vede přes rozžhavený koks směs vodní páry a vzduchu:



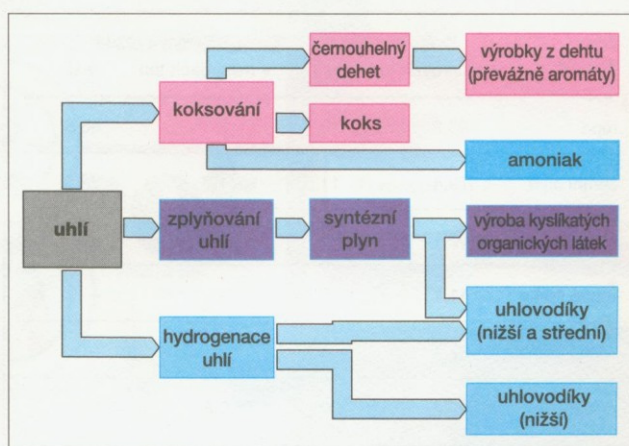
Vzniklá směs **oxidu uhelnatého a vodíku** (která se ještě dále obohacuje vodíkem) se nazývá **syntézní plyn**. V závislosti na poměru složek a reakčních podmínkách (tlak, teplota, čas, katalyzátor) se ze syntézního plynu dají vyrábět **plynné uhlovodíky** (převážně methan), **kapalné uhlovodíky** (Fischerova-Tropschova syntéza), **alkeny** nebo **kyslíkaté organické sloučeniny**: alkoholy a karboxylové kyseliny.

Syntézní plyn je možné vyrábět jak z uhlí, tak z topného oleje; tím se vytváří nejvhodnější **spojovací článek mezi uhelnou chemií a petrochemií**. V mnoha závodech chemického průmyslu jsou syntézní jednotky, které mohou pracovat jak s ropou, tak s uhlím. Souhrnné schéma chemie uhlí je uvedeno v tab. 121.2.

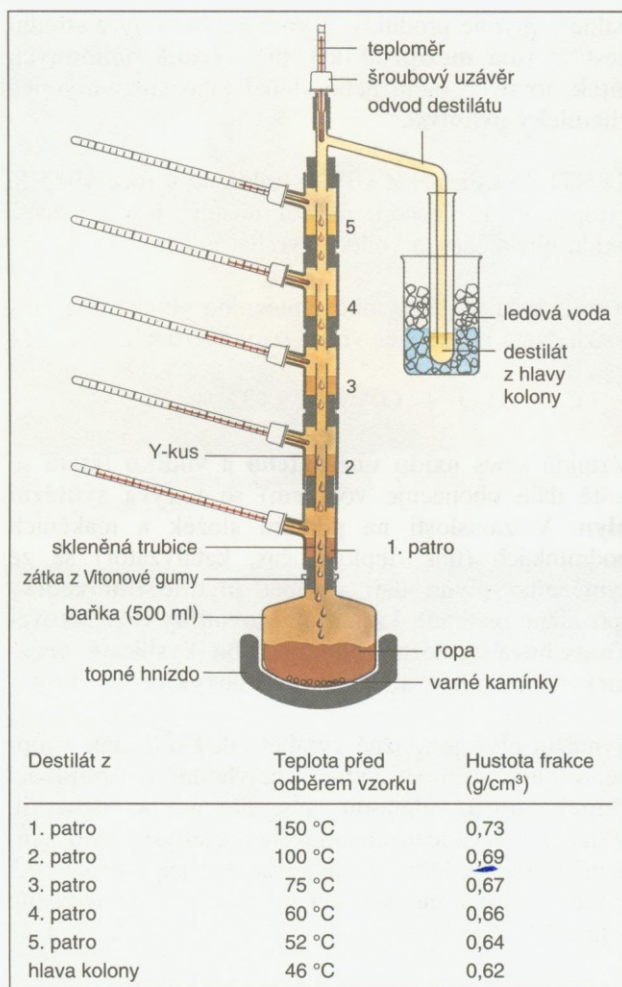
Obr. 121.1 Hydrogenace uhlí (schéma)



Tab. 121.2 Základní pochody v chemii uhlí



9.8 Kontrolní a doplňující otázky



Obr. 122.1 K úloze 2

Tab. 122.2 K úloze 9

Zdroj energie	Světové zásoby		Světová těžba	
	v miliardách tun	v %	v miliardách tun	v %
ropa	93,2	13,5	2,7	46,5
zemní plyn	79,4	11,5	1,3	22,5
uhlí	452,1	65	1,8	31
ropné písky	41,1	6	–	–
ropné břidlice	27,4	4	–	–
celkem	693,2	100	5,8	100

1. Vysvětlete a porovnejte podstatné rozdíly ve složení zemního plynu, ropy a černého uhlí.

2. Destilací se dá ropa rozdělit na různé frakce uhlovodíků. Dělení se zlepší, když po první destilaci následují destilace další. Tato stupňovitá (frakční) destilace se dá provést i ve školní laboratoři v aparatuře znázorněné na obr. 122.1.

Při pokusu pomalu zahřívejte v elektrickém hnízdě asi 150 ml ropy. Po asi 1 hod. odeberte vzorky z různých pater kolony stříkačkami s nastrčenými tenkými hadicemi – kanylami. Vzorky pak dále zkoumejte.

a) Které hlavní frakce byly destilací získány? K odpovědi použijte také tab. 122.2.

b) Jaké přibližné teploty vzplanutí budou mít frakce z jednotlivých pater?

c) Objasněte přednosti aparatury na obr. 122.1, ve srovnání s jednoduchou destilační aparaturou na obr. 112.1.

d) Proč je dělicí schopnost kloboučkové kolony znázorněné na obr. 113.1 mnohem větší, než u aparatury na obr. 122.1?

3. Jmenujte některé vlastnosti, kterými se ropné frakce navzájem odlišují.

4. Jaké cíle se sledují krakováním a reformováním uhlovodíků?

5. Co znamená oktanové číslo?

6. Vysvětlete konstrukci a funkci katalyzátoru výfukových plynů.

7. Proč se nemají ruce, např. k odstranění nátěrové barvy, mýt automobilovým benzínem?

8. a) Jak mohou ohrozit životní prostředí (vodu, půdu a vzduch) ropa a ropné produkty?

b) Která opatření k ochraně životního prostředí jsou nutná při těžbě a přepravě ropy, při skladování, dopravě a spotřebě benzínu a topného oleje?

9. S využitím tab. 122.2 odhadněte, na jakou dobu vystačí světové zásoby zdrojů energie při jejich stejnoměrné těžbě. Vysvětlete dvě základní možnosti výroby benzínu z uhlí.