

19. *Pirschle K.*: Vergleichende Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Elemente nach Wachstumsversuchen mit *Aspergillus niger* (Stimulation und Toxizität). *Planta* 23, 177 (1934); 24, 649 (1935).
20. *May A.* Über die Einwirkung von Metallsalzen auf den Verlauf der alkoholischen Gärung. *Biochem. Ztschr.* 141, 447 (1923).
21. *Bertrand G.* — *Mokragnatz M.*: Sur la présence du nickel et du cobalt chez les végétaux. *C. r. Acad. Sci. Paris* roč. 175, 179, 190.
22. *Martini A.*: Der phytomikrochemische Nachweis des Nickels und sein Vorkommen im Pflanzenreich. *Mikrochem.* 8, 41 (1930).
23. *Haselhoff E.*: Versuche über die schädliche Wirkung von nickelhaltigem Wasser auf Pflanzen. *Landw. Jahrb.* 22, 1862 (1893).
24. *Scharrer K.* — *Schropp W.*: Sand- und Wesserkulturversuche mit Nickel und Kobalt. *Z. Pflanzenernähr. Dü. u. Bodenk. (A)* 37, 94 (1933)
25. *Haselhoff E.*: Versuche über die schädliche Wirkung von kobalthaltigem Wasser auf Pflanzen. *Landw. Jahrb.* 24, 959 (1895).
26. *Beard H. H.* — *Myers V. C.* — *Skipley, R. A.*: Blood regeneration in nutritional anemia. *Proc. Soc. Biol. a Med.* 26, 510 (1929).
27. *Martson H. R.* — *Lee H. J.*: Primary Site of the Action of Cobalt in Ruminants, *Nature* 4169, 529 (1949).
28. *Pirschle K.*: Untersuchungen über die physiologische Wirkung homologer Ionenreihen II. *Jahrb. wiss. Bot.* 76, 1 (1932).
29. *Pirschle K.*: Zur physiologischen Wirkung homologer Ionenreihen. *Jahr. wiss. Bot.* 72, 335 (1930).
30. *Frey* — *Wyssling A.*: Die unentbehrlichen Elemente der Pflanzennahrung *Die Naturwiss.* 23, 767 (1935).
31. *Mathews A. P.*: The relation between solution tension, atomic, volumen and the physiological action of the elements. *Amer. Journ. Phys.* 10, 290 (1904).
32. *Kiss J.*: Das periodische System der Elemente und die Giftwirkung. *Wien u. Leipzig* 1909.

Nové smery vo výrobe motorových palív

I. Palivá z nafty.

MIKULÁŠ ZANZOTTO

(*Pokračovanie*).

Katalytický kraking.

Klasické tepelné krakovanie nahradzovalo sa krakovaním katalytickým predovšetkým pre tieto príčiny:

Na tepelných zariadeniach sa celá surovina nemohla premeniť na ľahké benzínové uhľovodíky, lebo ich kraking sa nemá viesť až na koks. Obsah koksu nesmie byť totiž väčší ako 0,1%, aby nenastalo zakoksovanie ohrievacích rúrok.

Pri tepelnom krakovaní vznikalo až 40% nenasýtených uhľovodíkov, ktoré majú sklon polymerovať sa pri uskladnení a v prevádzke na živičné látky. Bolo preto nebezpečenstvo, že sa pri jazde upchá benzínové vedenie a karburátor, prípadne sa zalepia až ventily a spôsobí sa vyššie zakarbonovanie hláv valcov. Tieto nevýhody sa síce čiastočne odstránili antioxidantnými prísadami, ale pre leteckú prevádzku takéto zlepšenia nepostačovali.

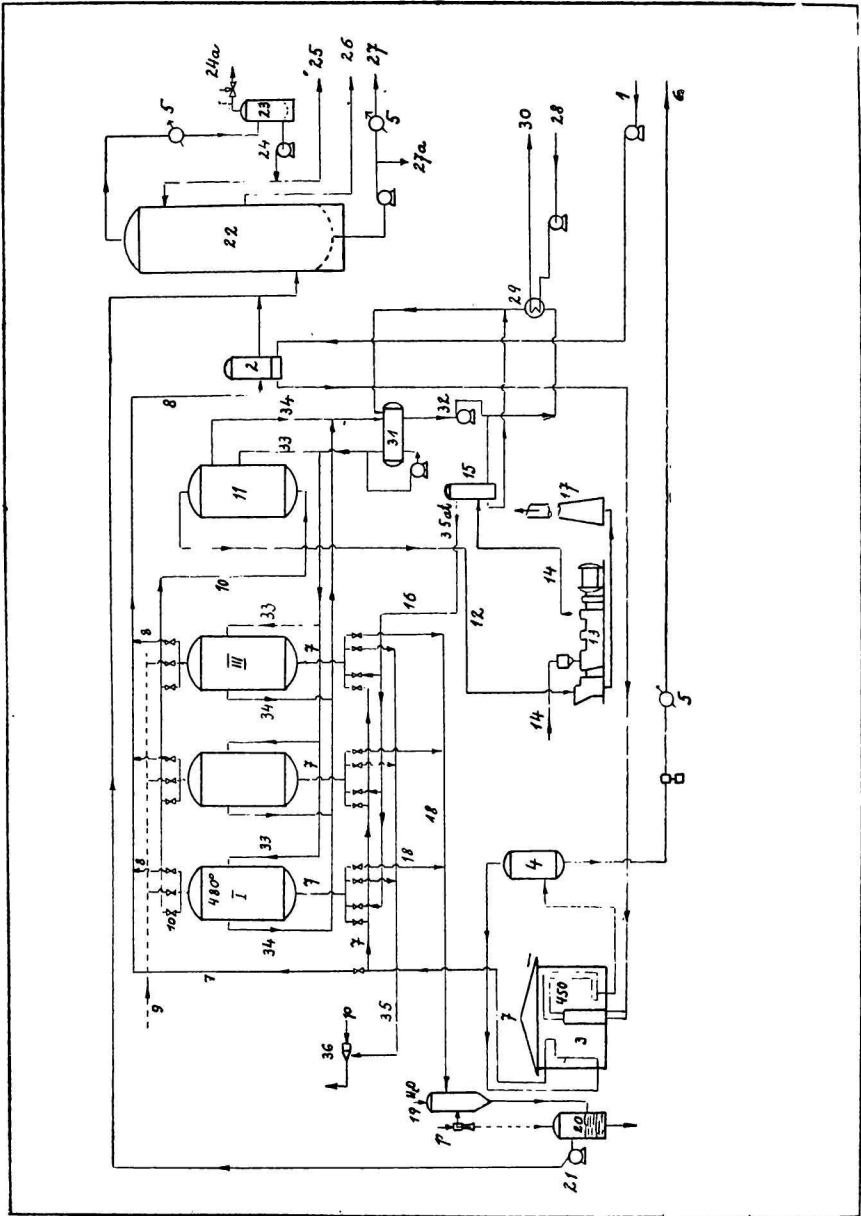
Treťou príčinou bolo, že benzíny, vyrobené tepelným krakovaním, obsahovali sírne organické zlúčky, ktoré snižovali citlivosť k prísade TEO.

Katalytické krakovanie sa však zpočiatku nedarilo, lebo katalyzátor sa vznikajúcim koksom rýchlo otravoval. Túto ťažkosť chcel v USA už r. 1915 odstrániť Mac-Affee, ktorý zaviedol krakovanie pomocou bezvodého $AlCl_3$. Táto metóda, rozpracovaná akademikom Zelinským, slúžila v SSSR v čase občianskej vojny na benzínizáciu nafty. Natrvalo sa však neujala, lebo sa nepodarilo rozriešiť regeneráciu $AlCl_3$. Pionier katalytického krakovania, Houdry, nehľadal katalyzátor, ktorý by sa neotravoval, ale taký, ktorý by sa dal ľahko regenerovať. Po zdĺhavých výskumoch došiel k alumino-silikátovým katalyzátorom, ktoré sú základom rozličných odfarbovacích hliniek, napr. floridských alebo bentonitu. Neskoršie ich nahradil umelými s takým istým složením $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, ale účinnejšími.

Pri katkraku pripúšťa sa tvorba až 4—5% koksu, ktorý sa tu neusadzuje v rúrkach, ale na katalyzátore, z ktorého sa kontinuálne odstraňuje. Výsledkom tu je uvoľnenie vyššieho obsahu vodíka. Nakoľko tento nie je distribuovaný, ako pri tepelnom spôsobe, na ťažké produkty, vzniká viac benzínu vodíkom nasýteného. Proces nám pripomína hydrogenáciu uhlia, kde ale zvýšenie obsahu vodíka v reakčných produktoch je zapríčinené jeho privádzaním zvonku.

Mechанизmus a chemizmus katkraku tu nemôžem rozvádzať, stačí vyzdvihnúť, že v protiklade k tepelnému krakingu jeho výsledkom sú reakcie hydrogenačné, dehydrogenačné, izomeračné a depolymeračné. A tak z kondenzovaných aromatov získame na katalyzátore koks, naftény sa alebo rozbijú na hodnotné izoparafíny, alebo sa dehydrogenujú na aromaty. Alkylované aromaty pri tomto procese vytvoria jednoduchšie uhľovodíky. Olefíny sa izomerujú, podrobujú sa depolymerácii alebo hydrogenácii, prípadne sa rozpadajú na uhľovodíky C_3 a C_4 . Parafíny sa štiepajú nakoniec, dehydrogenujú sa na olefíny, ktoré sa izomerujú a depolymerujú na jednoduché plynné olefíny.

Výsledky Houdryho desaťročnej práce boli r. 1938 publikované a zanedlho sa v USA a v Európe postavilo niekoľko jednotiek, pracujúcich jeho katalytickou metódou. Tento stav trval až do začiatku vojny, keď Amerika začala pociťovať nedostatok vysokooktánových leteckých benzínov. Ich výroba sa dovtedy opierala o výrobu základného destilátového benzínu a o výrobu vysokooktá-



Obr. 5. Katalytický kraking systému Houdry s pevným podložím:

1. red. surovina, 2. vymieňač tepla, 3. pec, 4. separátor gudronu, 5. vodné chladiče, 6: odber gudronu, 7. ku krakovaniu, 8. výstup produktov krakingu, 1, II, III. kat. reakčné komory, 9. vstup pary, 10. plyny od vyžihania koksu.

11. spaľovacia komora, 12. dymové plyny do turbokompresora, 13, 14. čerstvý vzduch, 15 predhrievač vzduchu, 16. horúci vzduch na vyžihanie katalyzátora. 17. dymové plyny do komína, 18. odsávanie uhľovodíkových zvyškov, 19. barometer. kondenzátor s parným ejektorom. 20. separátor vody, 21. čerpadlo pre zvyškové produkty krakingu, 22. frakcionátor syntetickej suroviny, 23. separátor plynov, 24. refluxové čerpadlo, 24a mokré plyny na absorpciu. 25. benzín na stabil., 26. ľahký kat. plynový olej, 27. ťažký katal. plynový olej; 27a. na prípadné krakovanie. 28. voda, 29. parný kotol, 30 para, 31 nádrž na roztopené soli, 32. cirk. čerpadlo soli, 33. vstup solí 34. výstup solí, 35. odtah vodnej pary so zvyškami spalných plynov, 36, parný ejektor.

nových prísad. Obsah týchto prísad je smerodajný pri určovaní ceny benzínu, keďže sú produktami organických syntéz uhľovodíkov z krakových a zemných plynov, ktoré vyžadujú veľkú spotrebu kovového materiálu na váhu výtazku, ako aj veľa drahých katalyzátorov. Zvýšenie výroby vysokooktánového leteckého benzínu predpokladá preto rozšírenie surovinovej báze na výrobu prísad zo zemných plynov (propán, bután), lebo olefiny z krakových plynov (propylén, butylén) by už nepostačovali. Toto riešenie bolo drahé, preto sa prikrčilo k organizácii výroby základného benzínu s takou akosťou, kde vysokooktánová prísada na 100 oktánový benzín bola najnižšia. To bola príčina, pre ktorú Američania pristúpili k výstavbám Houdryho zariadenia.

Proces Houdry-fixed bed, t. j. s pevným podložím (obr. č. 5) bol prvým procesom, kde katalytická deštrukcia sa ešte diala najmenej v troch reakčných komorách, striedavo pracujúcich. Používaly sa prekvapujúco malé tlaky približne 1 atm., zatiaľ čo pri tepelnom spôsobe sa tlaky pohybovaly od 20—60 atm. pri rovnakých teplotách 450—550°C. Periodicky sa postupuje takto: v prvej komore sa dokončuje rozklad na pevne uloženom katalyzátore, kde sa teplota presne dodržiava cirkulujúcou eutektickou smesou $KNO_3 + NaNO_3$, pričom vrchom reaktora odchádzajú benzínové pary. Nakoniec sa zvyšky uhľovodíkov odsajú. V druhej komore sa súčasne katalyzátor čistí vodnou parou a pripravuje sa tak na regeneráciu, ktorá prebieha súčasne v tretej komore. Tu sa na katalyzátor vháňa horúci vzduch, ktorý pri 500—600°C už za 10 minút spáli všetok koks, usadený na hydrosilikátovom katalyzátore. Spalné plyny sa potom z komory vyplakujú vodnou parou a slúžia na výrobu energie. Nechajú sa v plynovej turbíne expandovať a poháňajú na spoločnej ose pripojený turbokompresor, ktorý vháňa spaľovací vzduch do komôr.

Celý proces prebehol v komore za 30 minút. Nastavenie rôznych ventilov sa dialo samočinne periodicky pracujúcim mechanizmom. Surovinou bol hocktorý naftový produkt, zbavený vopred asfaltu. Takýchto jednotiek sa už r. 1943 postavilo 30. Spracúvaly denne 50.000 ton suroviny, z ktorej sa vyrobilo 42—47% benzínu. Napr. z plynového oleja sa takto vyrobily o 5% viac benzínu ako

10. termoforová regeneračná pec, 11, teplý vzduch, 12, voda; 13. k parnému kotlu; 14. dymové plyny do komína, 15. frakcionátor pre syntetickú surovinu, 16. cirk.reflux. 17. stripper, 18. pec, 19. tek. palivo, 20. dúchadlo vzduchu. 21: kompresor inertného plynu do reaktora, 22, kat. ťažký plynový olej, 23a, cyklon, 23b, elutriátor, 23c, zásobník čerstvého katalyzátora, 24. refluxový tank; 25. plynový separátor, 26. kompresor a kondenzátor plynov, 27. zásobník pre nestabilizovaný benzín, 28. absorbér, 29. stabilizátor, 30. kat. ľahký plynový olej, 31. stabilizátorový reflux, 32. stab. plyny; 33: produkty C₃ a C₄; 34. debutanizovaný benzín.

pri tepelnom spôsobe, pričom jeho oktánové číslo bolo o 10 jednotiek väčšie, t. j. stúplo zo 70 na 80. Ďalej sa získalo asi 15% spaľovacieho oleja, 4—5% plynu a 4—5% koksu.

Základným nedostatkom tohto procesu bola periodická práca reakčných komôr a potreba oddeliť v nepretržitom chode reakciu od regenerácie katalyzátora. Preto Houdry spolu so Secony Vacuum Oil Comp. vypracovali postup známy pod menom „Thermofor catalytic craking“. Získal sa tu benzín s oktánovým číslom 78—80 motorovou metódou, ďalej olefinické plyny a izobután, používané pri alkylačných procesoch na výrobu izooktánu, o konečne butylén, ktorý je surovinou pri výrobe syntetickej gummy. Schému Thermofor procesu znázorňuje obr. č. 6. Hlavné zlepšenie sa dosiahlo tým, že katalyzátor obieha v protiprúde shora dolu cez reakčnú komoru. Vytvára tak podložie v stálom pohybe, ktorým prechádzajú pary uhlíkovodíkov z rúrkovej pece. Z reakčnej komory sa osúvajúcí koksom dezaktivovaný katalyzátor neprestajne elevátorom dopravuje do hornej časti regenerátora. Pri regenerácii sa pohybuje striedavo cez spaľovacie a chladiace zóny, aby jeho teplota nevystúpila nad 600°C. V dolnej časti sa regenerovaný katalyzátor opäť odoberá a dopravuje sa druhým elevátorom opäť do hornej časti reakčnej komory. Tento postup sa neprestajne opakuje, zatiaľ čo syntetické produkty sa hornou časťou reaktora odvádzajú na ďalšie štandardné spracovanie. Reakčné teplo sa teda použije na regeneráciu. Hydrosilikátový katalyzátor, stlačený na 3 mm guľôčky, sa v procese ustavične dopĺňa, ale vydrží regeneráciu pracovať 2 roky. V r. 1941—45 postavili v USA 33 jednotiek na výkon 37.000 ton 90—100 oktánového benzínu denne.

Posledným vývojovým stupňom katkraku uhlíkovodíkov, ktorý za vojny vypracovala firma Universal Oil Products v USA, je tzv. Fluid Catalyst Cracking proces. Inšpiráciou tu pravdepodobne boli pomery splynovania práškoveho uhlia vo vírivom stave v známom Winklerovom generátore firmy I. G. Farben. Spôsob, zavedený v r. 1941—42 na výrobu motorového vysokooktánového benzínu, umožnil americkému petrolejárskemu priemyslu zásobovať Spojencov veľkým množstvom tohto dôležitého vojnového materiálu. Preto sa tento postup za vojny verejnosti zatajil.

Používanou fluidovou technikou sa medzi priemyslové postupy zaviedol celkom nový princíp, ktorý dnes už ukazuje, že

jeho používanie sa neobmedzí len na krakovanie olejov, ale že sa uplatní aj v iných priemyslových oblastiach. Preto treba sa zmieniť o princípoch fluidovej techniky podrobnejšie, najlepšie na príkladoch. Predstavme si nádobu, napr. väčší Goochov filtračný sklenený lievik, kde na frite je rozprestrená hrubšia vrstva jemne rozomletej odfarbovacej hlinky. V pokojnom stave chová sa táto hlinka ako každá pevná látka, môžeme preto do nej zahrabať špecificky ľahšie a ťažšie predmety: korok a kľúč. Keď zavedieme pod pórovitú platňu vzduch alebo iný plyn, môžu nastať tri prípady, podľa toho aká je rýchlosť plynu.

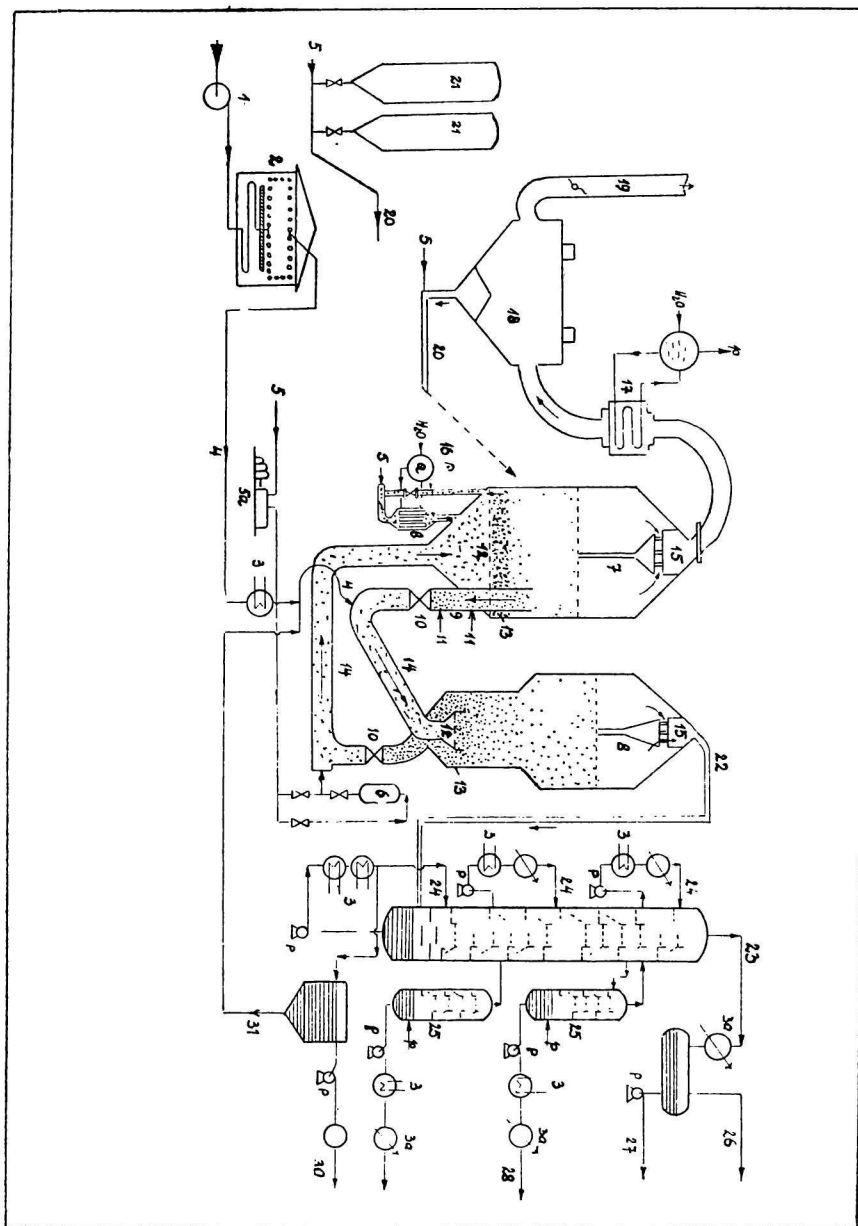
Ak rýchlosť je malá v pomere k veľkosti častíc, podložie zrn zostáva pevné a nepohyblivé. Plyn prechádza iba so stratou rýchlosti. Príkladom toho je plynový generátor. Pri väčších rýchlostiach plynu a malých časticiach látky začínajú sa vrchné častice plynom nadnášať. Vytvorí sa hustá fáza podobná vriacej kvapaline, v ktorej sa naše predmety budú chovať ako vo vode, t. j. kľúč klesne na dno a zátka vypláva na povrch „tekutiny“ — fluidizovaného prášku — meridiaceho sa Stokesovým zákonom. Pri veľkých rýchlostiach plynu a malých časticiach pevnej látky môže byť aj celá vrstva unášaná plynom. Vzniká tak prakticky homogenná smes, ktorá svojimi vlastnosťami sa podobá kvapaline. Jej hustota nie je však konštantná a môže sa ovplyvňovať regulovaním pomeru plynu k tuhej hmote, alebo zmenou podmienok prúdenia. Táto vlastnosť umožňuje cirkuláciu veľkých množstiev hmôt bez pohybového strojného zariadenia ako sú elevátory, čerpadlá a pod. a dovoľuje použiť zariadenia používané pri tekutinách, ako sú potrubia a ventily. Pohyb sa tu už riadi Stokesovým zákonom. Príkladom je čerpanie uhoľného prášku so vzduchom pri práškovom kúrení v kotloch, alebo unášanie sadzí z kotolných pecí. Podstata fluidizácie nie je ešte dostatočne preskúmaná, je však známe, že závisí na hustote smesi pevná látka + plyn alebo para, na teplote, na tlaku vzduchu, na stlačení pevných častíc, na vplyvoch elektrostatických a na adsorpcii plynov na povrchových plochách. Tieto vplyvy premieňajú pevné podložie zrn v podložie fluidizované, v ktorom sa zrná pohybujú veľkou rýchlosťou ako molekuly vriacej tekutiny.

Opis postupu (obr. č. 7): Krakovacia jednotka pozostáva z reakčného, regeneračného a pomocného zariadenia. Surovina, najčastejšie plynový olej, predohriata v rúrkovej peci na ca 470°C, smiešaná s ťažším olejom od destilačnej kolony, sa v podobe pár privádza do nosného vedenia. Do tohto prúdu sa súčasne privádza regulačnými ventilmi jemne rozdelený fluidizovaný katalyzátor z regenerátora. Pary musia mať takú rýchlosť, aby ho strhly smerom hore do reakčnej komory. Veľkosť katalyzátorového prášku je 20 mikróvov, pričom rýchlosť nosných pár môže byť najviac 4-5 m/sek., väčšia rýchlosť by trením opotrebovala komunikačné potrubia. Aby však charakter zriedenej fázy bol zachovaný, je daná optimálna hustota. Smes potom prechádza rozdeľovacím roštom

do spodnej časti reaktora tak, že nad ním je rýchlosť zmenšená na 0.5 m/sek., čo je rýchlosť, pri ktorej je katalyzátorové podložie „fluidizované“. Jeho častice sú teda v silnom pohybe, ale nie sú odnášané a zostávajú v reaktore. S plynmi a parami, odchádzajúcimi po krakingu vrchom reaktora, strhávajú sa len najjemnejšie podiely, ktoré sa však zachytávajú cyklónom, z kade katalyzátor padá späť do reaktora zvislou rúrou. V reaktore nastáva kraking, pri ktorom, ako pri ostatných spôsoboch, sa katalyzátor obaľuje uhlíkom, ktorý sa z neho musí odstraňovať, aby sa jeho aktivita udržala. Preto sa nepretržite spodom reaktora v určitých množstvách odťahuje do potrubia, odkiaľ sa stlačeným vzduchom vynáša do regenerátora. Teplota katalyzátora je dosť vysoká (425—500°C), aby sa uhlík vzduchom zapálil. Oxydácia uhlíka sa dokončí na rošte generátora, kde sa opäť sníži rýchlosť plynov a tým sa vytvorí fluidizované podložie. Regenerovaný katalyzátor neustále prepadá s roštu do zvislej cirkulačnej rúry. Regenerátor je umiestnený nad reaktorom dosť vysoko, aby sa získal potrebný spád. Katalyzátor v zvislej rúre nie je hustý a kľudný, ale sa neprestajne udržiava vo fluidizovanom stave, čomu sa napomáha prídavkom plynu, lebo inak by sa rúra upchala. Rýchlosť a hustota sa udržiavajú ako v reakčnom podloží. Produkty krakovania sa cez cyklón odvádzajú do frakcionátora na benzín a ostatné oleje. Horúce produkty spaľovania z regenerátora sa cez cyklón odvádzajú do parného kotla na využitkovanie odchádzajúceho tepla a potom do komína cez Cotrellov elektrostatický srážač, kde sa zachytí strhnutý katalyzátor idúci znovu do regenerátora. V takomto zariadení cirkuluje jednotkou asi 40 ton katalyzátora pri kapacite 3.000 ton/24 hodín. Reaktor má priemer 8 m a výšku 18 m, regenerátor má rozmery 6×15 m a výšku 75 m. Rúr je dovedna 38 km. R. 1945 sa už postavilo 35 jednotiek s celkovou kapacitou 60.000 ton/24 hod.

Je zrejmé, že vynález fluidovej techniky bude znamenať obrat v katalytickej chémii, lebo umožní zvládnuť veľmi exotermné reakcie. Stane sa tak mocnou vzpruhou pri výskumoch výroby syntetických motorových palív, metanolu a iných produktov lebo umožní redukciu investícií a zmenšenie rozmeru aparátov na hospodársky únosnú mieru. Na celom svete je dnes asi 60% zariadení na katkrak fluidizačný, ich celková kapacita je asi 60 mil. ton oleja. Progresívna katalytická metóda rok od roku zväčšuje svoj význam pri spracovaní nafty a dá sa očakávať, že zaujme veďúce miesto v oblasti krakingu aj u nás.

Perspektívy racionalizácie tohto procesu, či už ide o ďalšie zjednodušenie konštruktívneho prevedenia, alebo o objavenie nových, hospodárnejších a efektívnejších katalyzátorov, sú veľmi široké. Výskumníci ktorí by vedeli rozriešiť napr. otázku krakingu na plynnom alebo tekutom katalyzátore, čo by radikálne zjednodušilo celý proces a umožnilo by prevádzkať katkrak na starých



Obr. č. 7. Fluid Catalytic Cracking proces:

1. čerp. suroviny, 2. predhrievacia rúrková pec, 3. vymieňáče tepla, 3a. chladiče, 4. uhľovodíkové pary na krakovanie, 5. vzduch, 5a. turbokompresor, 6.

predhrievač vzduchu, 7. regenerátor, 9. stojatá rúra pre hustú fazu (rýchl. 1,5—2,1 m/sek.), 10. regul. ventil, 11. pridávaný plyn na vetranie v rúre; 12. rozdeľovací rošt, 13. reakčné lôžko (hustá fáza s rýchlosťou 0,3—0,6 m/sek. a hustotou 80—480 kg/m³), 14. nosné potrubia (rýchlosť 6—9 m/sek., kotol na dymové plyny, 18. Cotellov precipitátor, 19. komín, 20. prášok späť vacie zariadenie, 16a. parný kotol, 16b. rúrkový ohrievač, 16c. vzduch, 17. kotol na dymové plyny, 18 Cotellov precipitátor, 19. komín, 20. prášok späť na regeneráciu, 21. zásobníky katalyzátora, 22. výstup syntet. suroviny, 23. frakcionátor, 24. vrátenie flegmy. P. čerpadlá, p. para. 25. strippery pre zaostrenie frakcie, 26. plyny, 27. benzín, 28. petrolej, 29. plynový olej, 30. ohrevný olej, 31. olej späť na krakovanie.

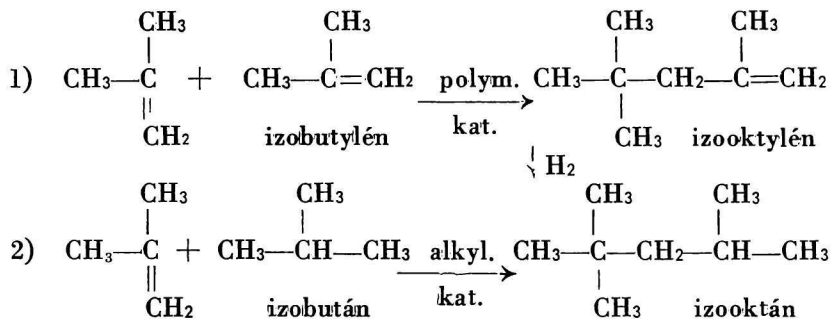
tepelno krakovacích zariadeniach, zaslúžili by si vďaka súčasníkov a slávu nie menšiu, než akú si zaslúžil Eugen Houdry, pionier prenesenia princípov katalýzy do oblasti priemyslového krakingu.

Vysokooktánové prísady.

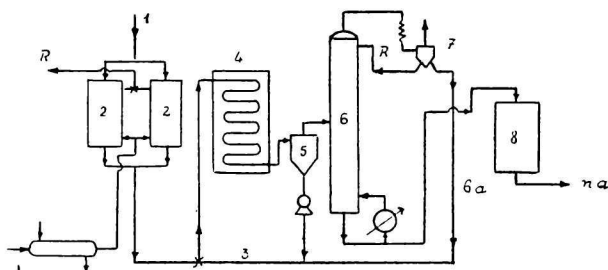
Doteraz sme sa zaoberali výrobou základných leteckých benzínov, ktoré, ako vieme, môžu sa získať z naftenickej suroviny destiláciou, alebo z parafinickej nafty izomeráciou, alebo konečne cestou katalytického krakingu. Charakteristická pre tieto benzíny je vysoká citlivosť k TEO. Čím nižšou jeho prísadou sa docieli vyššie oktánové číslo, tým viac sa ušetrí na drahých syntetických komponentách. Keď máme napr. destilátový benzín, ktorý s prídavkom TEO 3 cm³/kg má 81 oktánov, bude potrebná prísada 56% izooktánu, aby vznikol benzín 100 oktánový. Na druhý benzín s prídavkom TEO 3 cm³/kg bude treba len 15% izooktánu, aby sa pôvodné oktánové číslo 91,3 zvýšilo na 100. Vysokooktánové prísady majú v čistom stave oktánové číslo nie menšie ako 90 a s prísadou TEO 3 cm³/kg musia mať oktánové číslo vyššie ako 100.

Charakteristickým pre rozvoj výroby vysokooktánových prísad bolo nielen postupné rozširovanie ich surovinovej báze o nové syntetické slúčeniny, ale aj dôsledný prechod od selektívnej syntézy k masovým jej formám na báze širokých frakcií. Úspechy v ovládaní techniky syntézy za posledné roky sú ohromné. V priemyslovom meradle sa vypracovali syntézy slúčenín alebo vôbec nejestvujúcich, alebo do tých čias neizolovaných, ako je napr. 2,2,3-trimetylbután, 2,2,3,3-tetrametylpentán a pod., ktorých oktánové číslo je vyššie ako 100.

Zpomedzi vysokooktánových prísad najdôležitejší je izooktán, ktorý sa v rokoch 1936—38 vyrábala z bután-butylénovej frakcie, odpadajúcej pri krakových procesoch. Princípom jednej metódy bola polymerácia katalytickým vplyvom kyseliny fosforečnej pri teplote 150—180°C a tlaku 40—50 atm., pričom vznikajúci izooktylén sa hydrogenoval. Druhá metóda, vypracovaná r. 1940, sa zakladala na alkylácii izobutylénu izobutánom, pričom kyselina sírová účinkovala ako katalyzátor:



Na hydrogenáciu bola však potrebná ohromná aparátúra, ako aj drahý katalyzátor. Rovnako ani kyselinová alkylácia nebola výhodná, lebo odpadávalo mnoho kyselín. Nahradila sa preto r. 1943 alkyláciou pomocou HF, ktorý, hoci je drahý, dá sa dobre regenerovať. Alkyláciu sa rozšírila surovinová báza izooktánu, lebo miesto dvoch použije sa len jedna molekula izobutylénu, ktorý je úzkym profilom rafinérii. Postup alkylácie pomocou fluorovodíka znázorňuje obr. č. 8.

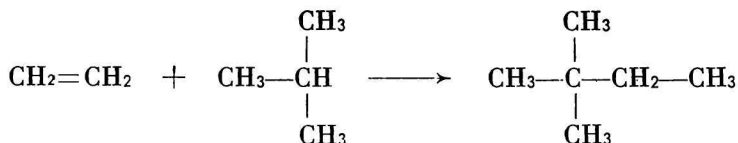


Smes uhľovodíkových plynov (1) najprv prejde pedsúšačom (2), v ktorom sa nachádza regenerovateľný vysušovač, aby sa zabránilo korózii vlhkosťou. Do prúdu suchých uhľovodíkov sa primiešava HF z obehu (3) ako aj čerstvý, a vzniklá emulzia sa vedie cez rúrky chladiča (4) či kontaktora pri 30°C do separátora kyseliny (5), v ktorom sa jej najväčšia časť vracia späť do výroby ako aj zo separátora uhľovodíkov (7). Na dne kolony (6) sa odoberá surová alkylátová smes, ktorá sa zbiera v (8) a podrobuje sa ďalšej redistilácii (9). Flegma sa vracia späť do kolony (10). Spotreba HF je 0,2–0,3% váhových oproti 8–33% H₂SO₄. (R) regeneračný plyn na sušiacie zariadenie a von. (11) reboiler pre ohrev kolony.

Avšak aj polymeračné postupy podržia svoj význam, lebo produkty takto vznikajúce pri stanovení oktánov v bohatých smesiach (podľa F₄) dávajú lepšie výsledky ako alkyláty, hoci aj podľa ASTM-CFR metódy 2,3,4- a 2,2,3- trimetylpentány v polymerátoch vykazujú rovnaké číslo ako obyčajný 2,2,4-izooktán, obsažený v alkyláte.

Inak význam polymeračných postupov nie je sviazaný len s výrobou 100 oktánových prísad, ale aj s výrobou kvalitného auto-benzínu, ktorá sa môže diať v tejže aparatúre, pričom surovinou sú nerozdelené krakové plyny. Súčasná chemická syntéza v naftovom priemysle začala práve katalytickou polymeráciou bután-butylénovej frakcie z krakových plynov za vzniku izooktánu.. Túto syntézu môžeme považovať za druhý medzník v histórii spracovania nafty.

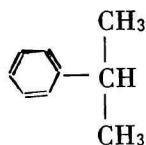
Ďalšou aplikáciou alkylovania bola výroba neohehexánu, ktorá prebiehala bez katalyzátora asi pri 430°C a 170—200 atm. Surovinami boli etylén a izobután:



Práve tak je možné polymeračné, alkylačné alebo podobné spôsoby kombinovať, takže na jednej strane sa upotrebujú rozličné olefiny, ako etylén, propylén, butylén príp. pentylén, a na druhej strane parafinické uhľovodíky, ako propán, izobután, izopentán, čím sa obdržia rozličné stooktánové prísady ako triptán, tetrán a rozličné izoméry izohexánu, izoheptánu a izooktánu.

Charakteristické pre tieto procesy je široké upotrebenie katalyzátorov. Keď ešte na začiatku prevládali procesy operujúce vysokými tlakmi a teplotami, tu katalýza umožnila znížiť reakčné podmienky a podstatne zjednodušiť výrobný proces.

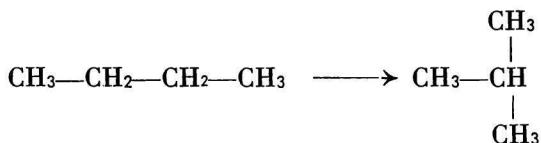
Medzi spomínané procesy patrí aj výroba prísad z benzénu alkyáciou s propylénom, kde vzniká „kumol“:



ktorý má oktánové číslo 105. Podobne sa pripravuje etylbenzén (s o. č. 98) a izobutylbenzén („Victane“) s oktánovým číslom 105.

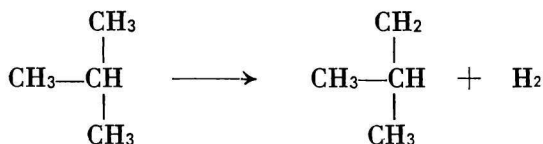
Pomocnými procesmi pri výrobe 100-oktánových prísad sú: izomerácia, dehydrogenácia a cyklizácia uhľovodíkov.

Izomerácia má význam pri výrobe izobutánu alkyáciou, ako aj pri výrobe izobutylénu dehydrogenáciou, lebo jeho obsah v zemných a krakových plynoch je malý a býva 20—30% na n-bután. Izomeráciou sa môže z n-butánu získať 60—75% izobutánu. Práve tak n-pentán a n-hexán sa môžu takto premeniť na izopentán a izohexán podľa reakčnej schémy:



Katalyzátorom je suchý chlorovodík v prítomnosti bezvodého AlCl_3 pri teplote ca 120°C a tlaku 20 atm. Ak nosičom katalyzátora je Al_2O_3 , pracuje sa v pevnej fáze, ak AlCl_3 je smiešaný s taveným SbCl_3 , pracuje sa v tekutej fáze. Sem patrí známy proces Isomatový na izomeráciu pentánu a hexánu. Používajú sa aj procesy na izomeráciu benzínu, aby sa tým zvýšilo oktánové číslo parafinických surovín (r. 1943).

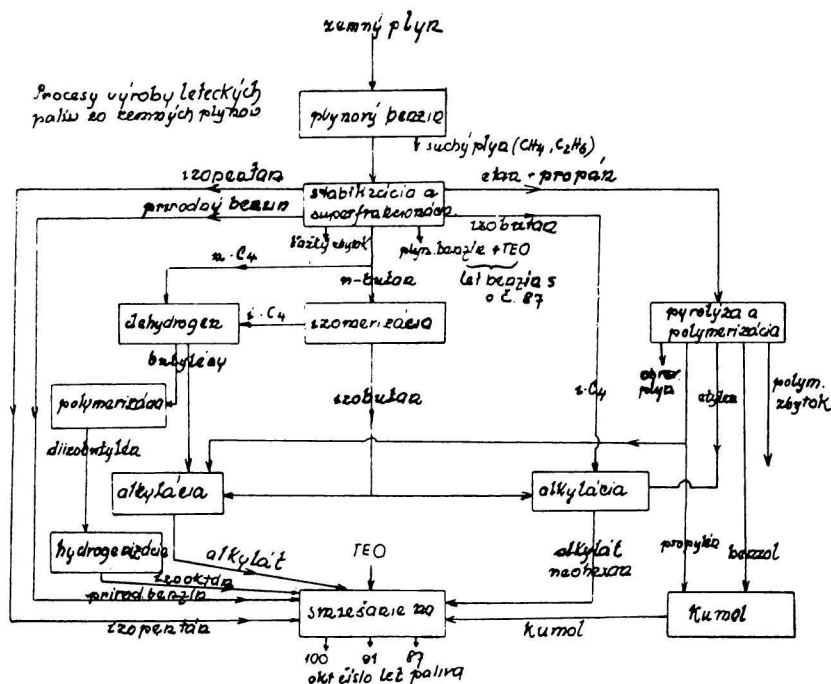
Na výrobu spomínaných prísad je treba veľké množstvo olefinických uhľovodíkov, preto sú dôležité dehydrogenačné pochody tým viac, lebo obsah týchto uhľovodíkov v krakových plynoch je taktiež obmedzený. Dôležitý je najmä butylén alebo izomeráciu z izobutánu pripravovaný izobutylén. Dehydrogenuje sa napr. n-bután na izobutylén, katalyzátorom je Cr_2O_3 . Pracuje sa pri teplote $500\text{—}600^\circ\text{C}$ a tlaku 2 atm., pričom sa odštiepi 90—95% vodíka:



Dehydrogenáciou sa pripravoval v priemyslovom meradle z cyklohexánu benzén a z metylcyklohexánu toluén.

Z parafinických uhľovodíkov môžu sa cyklizáciou pripraviť aromaty. Napr. z n-heptánu dehydrogenáciou (pomocou katalyzátora MoO_2 na Al_2O_3) vzniká heptén, z ktorého sa cyklizáciou pripraví metylcyklohexán. Aromatizáciou tohto vzniká toluén. Pochopiteľne, že v rozsahu dnešnej prednášky sa nemôžem zaoberať ani mechanizmom a chemizmom naznačených reakcií, ani ich technologickým prevádzaním. Nemalo by to ani podstatný význam. Miesto toho pre prehľad uvádzam tabuľku o výrobe leteckých palív zo zemných plynov vôbec (obr. č. 9).

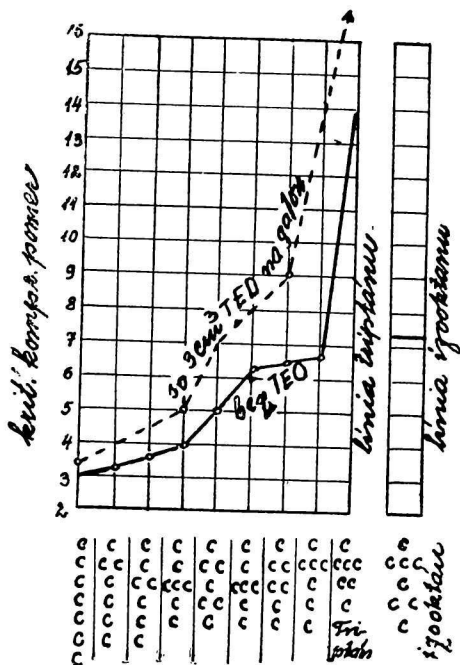
V USA veľké petrolejárske konštrukčné firmy a výrobcovia vytvorili výskumné organizácie ako bádateľsko-výskumné závody, ktoré za krátky čas vypracovali celý rad nových výrobných procesov. Jedným z najnovších je aj proces „Platforming“, ktorý ka katalyticky reformuje nízkooktánové uhľovodíky na vysokooktánové. Vysokoselektívnym katalyzátorom tu je platina. Výťažok je 90—95% benzínu, na rozdiel od tepelného procesu, kde výťažok bol 60—75%.



Rýchlosť, s akou sa tieto procesy vypracúvajú, je taká veľká, že sa jednotlivé procesy takmer kaleidoskopicky striedajú a často ostarnú prv, ako by sa mohli priemyselne upotrebiť.

Napokon treba ešte spomenúť najnovšie palivo — triptán — ktorého oktánový index je 130. Jeho antidetonačná hodnota rovná sa teda oktánovému číslu izooktánu, do ktorého sa pridalo $1,83 \text{ cm}^3$ TEO/gallon. Pokusy s ním sa previedli na skúšobnom motore, a súčasne sa určil kritický kompresný pomer pre ďalších 9 izomérov heptánu s príbuznými fyzikálnymi vlastnosťami. Na diagrame (obr. č. 10) vidieť, ako závisí stálosť uhlíkovodíkov, a teda aj citlivosť k TEO, na rozvetvení uhlíkového reťazca. Kritický kompresný pomer izooktánu je o polovicu nižší ako triptánu. Spolu s TEO má už takú odolnosť oproti kompresii, že pokusmi dostali až štvornásobne väčší výkon ako s izooktánom. Kompresný pomer sa zvýšil na 10:1 až 12:1 a palivo sa využije v km/hod. o 25% viac ako palivo 100-oktánové.

Praktický význam triptánu je veľký. Treba však vopred konštruovať také motory, aby sa toto vysokohodnotné palivo mohlo v ňom hospodárne využiť. Výroba triptánu sa veľmi zdokonalila. Tak napr. ešte r. 1930 stál 1 liter 800 \$, potom cena klesla na 10 \$, a r. 1939 až na 26 centov. Priemyselná výroba sa udržiava v tajnosti, hoci laboratórne sa tento produkt môže získať asi 40 metódami. Výrobný postup je približne takýto: n-bután, izolovaný zo zemných plynov, podrobuje sa katalytickej izomerácii na izobután,



Obr. č. 10.

ktorý sa alkyluje propylénom z katkrakových plynov. Katalyzátor nie je známy. Výťažok je 90%, denná produkcia je ca. 1.200 kg triptánu.

Vyrobenie triptánu bude mať dozaista značný vplyv na konštrukciu takých motorov, ktoré podstatne ovplyvnia vývoj dopravy. Vari nie sme ďaleko ani od perspektívy akéhosi „superbenzínu“. No, vývoj treba posudzovať aj s iného hľadiska. Už som bol spomenul, že vojnové okolnosti podporily rozmach konštrukcie motorov. Výskumníci dostali sa tu na úplne samostatné cesty, a tým stali sa nezávislými na vývoji priemyslu minerálnych olejov. Zistili napr., že striekaním chladnej smesi metylalkohol-voda do valcov motora lietadiel docieľuje sa antidetonačný účinok. Takto napr. 87-oktánový benzín dáva taký istý výkon ako benzín 100 oktánový. Rozvoj turbínových a tryskových motorov, ktoré nepotrebujú odolný benzín, príp. vôbec nijaký benzín, ale petrolej, isto po vojne pôsobí v USA pokles výroby 100 oktánových palív. Dá sa očakávať zavedení týchto motorov nebudú vôbec potrebné vysokooktánové letecké benzíny.

Ani vývoj dieselových motorov nie je podružný. Požiadavkami, ktoré sa kladú na ich palivá, sa teraz zaoberať nebudem, lebo na terajšie výkony príroda poskytuje dostatok palív bez složitého spracovania. Ak sa však priblíži doba, keď oktánovému číslu obdobné ceténové číslo bude mať podobnú úlohu, nie je vylúčené, že aj tieto palivá bude treba spracúvať novými, primeranejšími metódami.