

**Chemia**  
**Wydział SiMR, kierunek IPEiH**  
**I rok I stopnia studiów, semestr I**  
**dr hab. inż. Leszek Niedzicki**

**Procesy przemysłowe:**  
**węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny**

### Naturalne źródła węglowodorów

- **Gaz ziemny** – mieszanina gazowych alkanów (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>); głównie metanu (80-98%); zależnie od złoża różne ilości dłuższych alkanów, azotu, helu i H<sub>2</sub>S.
- **Ropa naftowa** – mieszanina ciekłych (C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>) alkanów (30-80%); zależnie od złoża również różne ilości dłuższych (stałych) i krótszych (gazowych) alkanów, cykloalkanów, węglowodorów aromatycznych, organicznych związków zawierających siarkę i azot, kwasów organicznych, fenoli, terpenów, kwasów naftenowych, H<sub>2</sub>S, siarczków, wielosiarczków, wody, soli nieorganicznych i związków metaloorganicznych.

2

### Naturalne źródła węglowodorów

**Węgle kopalne** to substancje stałe utworzone ze sprasowanych/zwęglonych (wpływ temperatur, ciśnienia i ograniczonego dostępu tlenu) szczątek roślin. Im dłużej i w im bardziej „ostrych” warunkach materiał biologiczny przebywał, tym bardziej stawał się przetworzony. Im bardziej jest przetworzony, tym więcej w nim atomów węgla a tym mniej innych (reszta ucieka w formie gazowej lub wykrystalizowuje osobno w formie związków nieorganicznych). Nawet w najbardziej przetworzonych można jednak dopatrzeć się śladów struktury roślinnej (komórki, nasiona, itd.).

3

### Naturalne źródła węglowodorów

Węgla kopalne w zależności od zawartości pierwiastka węgla:

- Torf (<60%, dużo tlenu i azotu);
- Węgiel brunatny (60-75%);
- Węgiel kamienny (75-95%);
- Antracyt (95-97%);

Każdy z podtypów może mieć różną strukturę i ilość innych pierwiastków w zależności od pochodzenia materiału biologicznego (jakie rośliny/algi tworzyły go oryginalnie). Ważny jest też czas spędzony w wysokich temperaturach i ciśnieniach, dostępna ilość tlenu, itd.

Np.: polski węgiel kamienny zawiera przeciętnie 80-95% C, 4-6% H, 3-13% O, ok. 1,5% N, ok. 1% S, i 3-10% soli nieorganicznych (praktycznie cała tablica Mendelejewa).

4

### Przetwórstwo źródeł węgla

- **Zgazowanie:** metoda przetworzenia węgla (ograniczona ilość tlenu, wysoka temperatura, obecność pary wodnej), ropy lub biomasy w mieszaninę gazów CO i H<sub>2</sub> zwaną **gazem syntezy** (oraz w różnej ilości CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>). Reakcja zachodząca to (reforming parowy):  
$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{kat.}} \text{CO} + 3\text{H}_2$$
(analogiczne dla innych alkanów)  
$$3\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{kat.}} 3\text{CO} + \text{H}_2$$
(w przypadku węgla)
- Gaz syntezy może służyć jako źródło wodoru (np. przemysł nawozowy – amoniak), substrat do syntez chemicznych (np. metanol, etanol, alkan - benzyna syntetyczna), ew. jako paliwo.

5

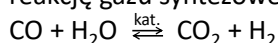
### Przetwórstwo źródeł węgla

- **Odgazowanie:** odprowadzenie naturalnie występującego gazu z wysypisk śmieci, hałd powęglowych lub wymuszenie (poprzez pirolizę) wydzielania gazu z węgla/ropy naftowej/drewna. Produktem jest mieszanina prostych gazów (o różnej zawartości, zależnej od pochodzenia mieszaniny): H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, różne organiczne zanieczyszczenia. W większości przypadku może służyć jako paliwo – np. gaz kopalniany (odgazowanie pokładów węgla) i z hałd zawierają dużo CH<sub>4</sub>, gaz drzewny dużo H<sub>2</sub> i CO, zaś gaz koksowniczy dużo H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i trochę CO.

6

## Przetwórstwo gazu ziemnego

Surowy gaz ziemny oczyszcza się z zanieczyszczeń - odsiarcza, usuwa ciężkie węglowodory. Oczyszczony gaz ziemny nadaje się do dalszych zastosowań: spalania (jako paliwo), do produkcji gazu syntezowego, jako źródło wodoru. W tym ostatnim celu można zwiększyć zawartość wodoru poprzez wtórną reakcję gazu syntezowego z parą wodną:



7

## Przetwórstwo węgla

- Węgla kopalne po oczyszczeniu ze skał i rozdrobnieniu najczęściej służą bezpośrednio jako paliwa, ew. jako surowce do zgazowania.
- Węgiel kamienny może być (jeśli się do tego nadaje) dodatkowo po sortowaniu skoksowany.
- **Koksowanie** to proces pirolizy (podgrzewanie do ok. 1000°C bez dostępu tlenu), w którym struktura węgla (wynikająca z oryginalnej struktury materiału biologicznego) zostaje rozbita. Większość atomów węgla tworzy nowe, gęsto upakowane struktury o zawartości ok. 95% węgla (zawierający jako zanieczyszczenia głównie resztki soli nieorganicznych, tzw. popiołów) - **koks**.

8

## Przetwórstwo węgla

- Jako produkty uboczne koksowania usuwana jest większość substancji lotnych (lub rozłożonych do lotnych) i niskotopliwych. W ten sposób tworzy się woda pogazowa (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, sole amonowe), gaz koksowniczy (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) i smoła pogazowa (węglowa).
- Woda pogazowa może być użyta do produkcji amoniaku lub nawozów sztucznych.
- Gaz koksowniczy może być użyty jako paliwo (często do opalania samych baterii koksowniczych).
- Smoła pogazowa natomiast jest przerabiana podobnie jak ropa naftowa (destylacja frakcyjna) – jest źródłem związków aromatycznych, fenoli i pirydyn (które wydzielają się po zobojętnieniu), węglowodorów wielocyklicznych, toluenu i ksylenów.

9

## Przetwórstwo ropy naftowej

Ropę naftową najpierw się odgazowuje i odwadnia, następnie poddaje **destylacji frakcyjnej**, która rozdziela ropę na frakcje (podgrzewa do wysokiej temperatury i w miarę wychładzania wykraplanie się kolejnych frakcji):

- benzyna (T<sub>wrz</sub> 40-180°C);
- nafta (180-280°C);
- olej napędowy (280-350°C);
- mazut (>350°C).

10

## Przetwórstwo ropy naftowej

- Nafta bezpośrednio nadaje się jako paliwo do silników odrzutowych w samolotach.
- Olej napędowy również po oczyszczeniu bez dalszej przeróbki nadaje się jako paliwo do różnych pojazdów (statki, ciężarówki, samochody osobowe). Długie proste alkanany, główny składnik oleju napędowego, spalają się detonacyjnie, co jest prawidłowym spalaniem w silnikach Diesla. Oleju napędowego nie trzeba uszlachetniać metodami chemicznymi (stąd zwykle jego cena jest niższa od benzyny).

11

## Przetwórstwo ropy naftowej

- Benzyna, ponieważ musi spalać się równomiernie a nie wybuchowo, musi mieć składniki o odpowiedniej budowie.
- **Liczba oktanowa (LO)** związku mówi o jego właściwościach antydetonacyjnych. Mieszanina związków ma oczywiście uśrednioną wartość poszczególnych składników. Liczbę oktanową można poprawić poprzez stosowanie dodatków lub przetwórstwo związków frakcji benzynowej. Liczba oktanowa jest parametrem empirycznym i porównywana jest do wzorców: LO = 0, którą ma n-heptan i LO = 100 w przypadku 2,2,4-trimetylopentanu (izooktanu)

12

## Przetwórstwo ropy naftowej

- Dodatek  $Pb(C_2H_5)_4$  (tetraetylołów) był przez lata najpopularniejszym dodatkiem poprawiającym LO. Właściwości trujące związków ołowiu obecnych w spalinach sprawiły, że obecnie używa się dodatków bezołowiowych, jak etery i alkohole (które mają liczby oktanowe  $> 100$ ).

13

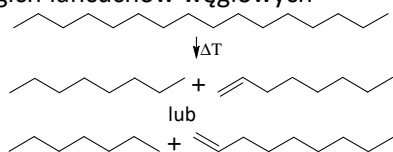
## Przetwórstwo ropy naftowej

Poprawa jakości benzyny (zwiększenie jej średniej LO) może zajść w wyniku reformingu - w wysokich temperaturach i ciśnieniach, w obecności odpowiednich katalizatorów dochodzi do przemian w prostych alkanach i ich **izomeryzacji** (utworzenie związków o tej samej ilości atomów węgla i wodoru, ale o budowie rozgałęzionej), albo odwodornieniu i cyklizacji (utworzenie cykloalkanów) lub dalszemu odwodornieniu i aromatyzacji (utworzenie związków z pierścieniami aromatycznymi).

14

## Przetwórstwo ropy naftowej

- **Kraking** to proces w którym w wyniku wysokich temperatur (i ew. działania odpowiedniego katalizatora) dochodzi do rozpadu długich łańcuchów węglowych na prostsze, np.



- **Kraking katalityczny** to proces łączący kraking z reformingiem jego produktów.

15