

§ 16

Природные источники углеводородов

Вы уже знаете, что углеводороды являются важнейшим видом сырья для химической промышленности. В свою очередь, углеводороды достаточно широко распространены в природе и могут быть выделены из различных природных источников: нефти, попутного нефтяного и природного газа, каменного угля. Рассмотрим их подробнее.



Нефть — природная сложная смесь углеводородов, в основном алканов линейного и разветвлённого строения, содержащих в молекулах от 5 до 50 атомов углерода, с другими органическими веществами.

Состав нефти существенно зависит от места её добычи (месторождения); помимо алканов она может содержать циклоалканы и ароматические углеводороды.

Газообразные и твёрдые компоненты нефти растворены в её жидких составляющих, что и определяет её агрегатное состояние. Нефть — маслянистая жидкость тёмного (от бурого до чёрного) цвета с характерным запахом, нерастворимая в воде (рис. 33). Её плотность меньше, чем у воды. Попавшая в водоёмы нефть растекается по поверхности водной глади, препятствуя растворению кислорода и других газов воздуха в воде и вызывая гибель микроорганизмов и животных.



Существуют бактерии, способные использовать компоненты нефти в качестве пищи, преобразуя её в безвредные продукты своей жизнедеятельности. Понятно, что именно использование культур этих бактерий — наиболее экологически безопасный

Рис. 33. Нефтяной фонтан

и перспективный путь борьбы с загрязнением окружающей среды нефтью в процессе её добычи, транспортировки и переработки.

В природе нефть и попутный нефтяной газ, речь о котором пойдёт ниже, заполняют полости земных недр. Представляя собой смесь различных веществ, нефть не имеет постоянной температуры кипения. Понятно, что каждый её компонент сохраняет в смеси свои индивидуальные физические свойства, что и позволяет разделить нефть на её составляющие. Для этого её очищают от механических примесей, серосодержащих соединений и подвергают так называемой фракционной перегонке, или ректификации.

Перегонка осуществляется в специальных установках — ректификационных колоннах, в которых повторяют циклы конденсации и испарения жидкого вещества, содержащегося в нефти (рис. 34).

Пары, образующиеся при кипении смеси веществ, обогащены более легкокипящим (т. е. имеющим более низкую температуру кипения) компонентом по сравнению с составом кипящей жидкости (рис. 35). Эти пары собирают, конденсируют (охлаждают до температуры ниже температуры кипения) и снова доводят до кипения. В этом случае образуются пары, ещё более обогащённые легкокипящим веществом. Многократным повторением этих циклов можно добиться практически полного разделения веществ, содержащихся в смеси.



Рис. 34. Ректификационные колонны

Фракционная перегонка — физический способ разделения смеси компонентов с различными температурами кипения.



Рис. 35. Схема установки (ректификационной колонны) для непрерывной перегонки нефти и области применения нефтепродуктов

В ректификационную колонну поступает нефть, нагретая в трубчатой печи до температуры 320—350 °С. Ректификационная колонна имеет горизонтальные перегородки с отверстиями — так называемые тарелки, на которых происходит конденсация фракций нефти. На более высоких тарелках скапливаются легкокипящие фракции, на нижних — высококипящие.

В процессе ректификации нефть разделяют на следующие фракции:

- *ректификационные газы* — смесь низкомолекулярных углеводородов, преимущественно пропана и бутана, с температурой кипения ниже 40 °С;

- *газолиновая фракция (бензин)* — углеводороды состава от C_5H_{12} до $C_{11}H_{24}$ (температура кипения 40—200 °С); при более тонком разделении этой фракции получают *газолин* (петролейный эфир, 40—70 °С) и *бензин* (70—120 °С);

- *лигроиновая фракция* — углеводороды состава от C_8H_{18} до $C_{14}H_{30}$ (температура кипения 150—250 °С);

- *керосиновая фракция* — углеводороды состава от $C_{12}H_{26}$ до $C_{18}H_{38}$ (температура кипения 180—300 °С);

- *дизельное топливо* — углеводороды состава от $C_{13}H_{28}$ до $C_{19}H_{40}$ (температура кипения 200—350 °С).

Остаток перегонки нефти — *мазут* — содержит углеводороды с числом атомов углерода от 18 до 50. Перегонкой при пониженном давлении из мазута получают соляровое масло ($C_{18}H_{38}$ — $C_{25}H_{52}$), смазочные масла ($C_{28}H_{58}$ — $C_{38}H_{78}$), вазелин и парафин — легкоплавкие смеси твёрдых углеводородов. Твёрдый остаток перегонки мазута — *гудрон* и продукты его переработки — *битум* и *асфальт* используют для изготовления дорожных покрытий.

Полученные в результате ректификации нефти продукты подвергают химической переработке, включающей ряд сложных процессов. Один из них — *крекинг* нефтепродуктов. Вы уже знаете, что мазут разделяют на компоненты при пониженном давлении. Это объясняется тем, что при атмосферном давлении его составляющие начинают разлагаться, не достигнув температуры кипения. Именно процесс разложения углеводородов лежит в основе их крекинга.

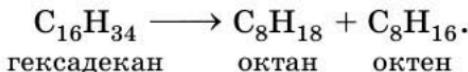




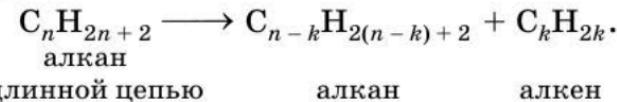
Крекинг — термическое разложение нефтепродуктов, приводящее к образованию углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекуле.

Различают несколько видов крекинга: термический, каталитический, восстановительный крекинг высокого давления.

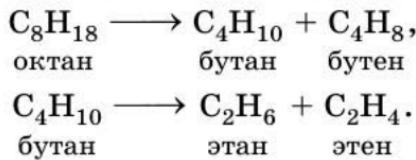
Термический крекинг заключается в расщеплении молекул углеводородов с длинной углеродной цепью на более короткие под действием высокой температуры (470—550 °C). В процессе расщепления наряду с алканами образуются алкены, например:



В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом:



Образовавшиеся углеводороды могут снова подвергаться крекингу с образованием алканов и алkenов с ещё более короткой цепью атомов углерода в молекуле:



При термическом крекинге образуется много низкомолекулярных газообразных углеводородов, которые можно использовать как сырьё для получения спиртов, карбоновых кислот, высокомолекулярных соединений (например, полиэтилена).

Каталитический крекинг происходит в присутствии катализаторов, в качестве которых используют природные алюмосиликаты состава $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$.

Осуществление крекинга с применением катализаторов приводит к образованию углеводородов, имеющих разветвлённую или замкнутую цепь атомов углерода в молекуле. Содержание углеводородов такого строения в моторном топливе значительно повышает его

качество, в первую очередь детонационную устойчивость — октановое число бензина.

Крекинг нефтепродуктов протекает при высоких температурах, поэтому часто образуется нагар (сажа), загрязняющий поверхность катализатора, что резко снижает его активность.

Очистка поверхности катализатора от нагара (регенерация) — основное условие практического осуществления каталитического крекинга. Наиболее простым и дешёвым способом регенерации катализатора является его обжиг, при котором происходит окисление нагара кислородом воздуха.

Газообразные продукты окисления (в основном углекислый и сернистый газы) удаляются с поверхности катализатора.

Каталитический крекинг — гетерогенный процесс, в котором участвуют твёрдое (катализатор) и газообразные (пары углеводородов) вещества. Очевидно, что регенерация катализатора, связанная со взаимодействием твёрдого нагара с кислородом воздуха — также гетерогенный процесс.

Гетерогенные реакции (газ — твёрдое вещество) протекают быстрее при увеличении площади поверхности твёрдого вещества. Поэтому катализатор измельчают, а его регенерацию и крекинг углеводородов ведут в «кипящем слое», знакомом вам по производству серной кислоты.

Каталитический крекинг осуществляют в спе-

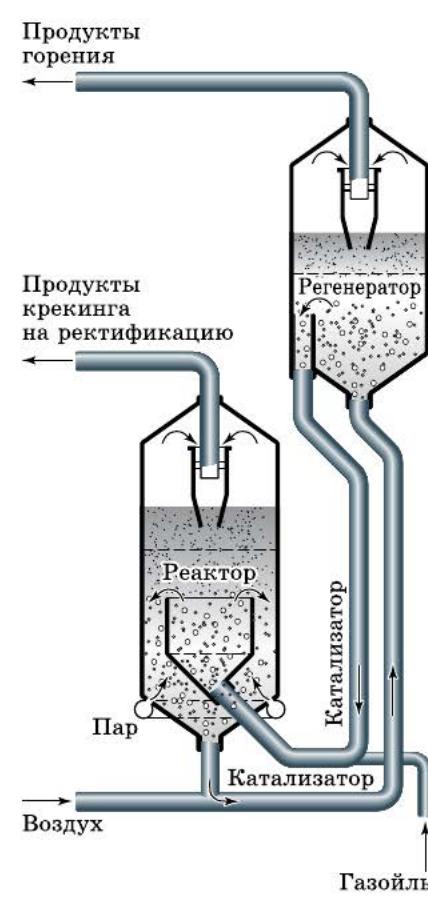


Рис. 36. Установка каталитического крекинга в «кипящем слое»

циальной установке (рис. 36). Сырьё для крекинга, например газойль, поступает в реактор конической формы. Так как нижняя часть реактора имеет меньший диаметр, скорость потока паров сырья весьма высока. Движущийся с большой скоростью газ захватывает частицы катализатора и уносит их в верхнюю часть реактора, где из-за увеличения его диаметра скорость потока понижается. Под действием силы тяжести частицы катализатора падают в нижнюю, более узкую часть реактора, откуда вновь выносятся вверх. Таким образом, каждая крупинка катализатора находится в постоянном движении и со всех сторон омывается газообразным реагентом.

Некоторые зёрна катализатора попадают во внешнюю, более широкую часть реактора и, не встречая сопротивления потока газа, опускаются в нижнюю часть, где подхватываются потоком газа и уносятся в регенератор. Там также в режиме «кипящего слоя» происходит обжиг катализатора и возвращение его в реактор.

Таким образом, катализатор циркулирует между реактором и регенератором, а газообразные продукты крекинга и обжига удаляются из них.

Использование катализаторов крекинга позволяет несколько увеличить скорость реакции и уменьшить её температуру, повысив качество продуктов крекинга.

Полученные углеводороды бензиновой фракции в основном имеют линейное строение, что приводит к низкой детонационной устойчивости полученного бензина.

Углеводороды с молекулами разветвлённого строения обладают значительно большей детонационной стойкостью. Увеличить долю таких углеводородов в смеси, образующейся при крекинге, можно, добавляя в систему катализаторы изомеризации.

Месторождения нефти содержат, как правило, большие скопления так называемого попутного нефтяного газа, который собирается над нефтью и частично растворяется в ней под давлением вышележащих пород. Как и нефть, попутный нефтяной газ является ценным природным источником углеводородов. Он содержит в основном алканы, в молекулах которых от 1 до 6 атомов углерода. Очевидно, что по составу попутный неф-

тяной газ значительно беднее нефти. Однако, несмотря на это, он также широко используется и в качестве топлива, и в качестве сырья для химической промышленности. Ещё несколько десятилетий назад на большинстве месторождений нефти попутный нефтяной газ сжигали. В настоящее время, например в Сургуте, богатейшей нефтяной кладовой России, вырабатывают самую дешёвую в мире электроэнергию, используя как топливо попутный нефтяной газ.

Попутный нефтяной газ по сравнению с природным богаче по составу. При его фракционировании получают:

- *газовый бензин* — легколетучую смесь, состоящую в основном из пентана и гексана;
- *пропан-бутановую смесь*, легко переходящую в жидкое состояние при повышении давления;
- *сухой газ* — смесь, содержащую в основном метан и этан.

Газовый бензин, являясь смесью летучих компонентов с небольшой молекулярной массой, хорошо испаряется даже при низких температурах. Это позволяет использовать газовый бензин в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания на Крайнем Севере и как добавку к моторному топливу, облегчающую запуск двигателей в зимних условиях.

Пропан-бутановая смесь в виде сжиженного газа применяется как бытовое топливо (знакомые вам газовые баллоны на даче) и для заполнения зажигалок. Перевод автомобильного транспорта на сжиженный газ — один из путей преодоления глобального топливного кризиса и решения экологических проблем.

Сухой газ, близкий по составу к природному, также широко используется в качестве топлива.

Однако применение попутного нефтяного газа и его составляющих в качестве топлива далеко не самый перспективный путь его использования. Значительно более эффективно использовать компоненты попутного нефтяного газа в качестве сырья для химических производств. Из алканов, входящих в состав попутного нефтяного газа, получают водород, ацетилен, непредельные и ароматические углеводороды и их производные.

Газообразные углеводороды могут не только сопровождать нефть в земной коре, но и образовывать месторождения природного газа.



Природный газ — смесь газообразных предельных углеводородов с небольшой молекуллярной массой.

Основным компонентом природного газа является метан, доля которого в зависимости от месторождения составляет от 75 до 99% по объёму. Кроме метана, в состав природного газа входят этан, пропан, бутан и изобутан, а также азот и углекислый газ.

Как и попутный нефтяной, природный газ используется и как топливо, и в качестве сырья для получения разнообразных органических и неорганических соединений.

Вы уже знаете, что из основного компонента природного газа — метана, получают водород, ацетилен и метиловый спирт, формальдегид и муравьиную кислоту, многие другие органические вещества. В качестве топлива природный газ используют на электростанциях, в котельных, в доменном и мартеновском производствах. Чиркая спичкой и зажигая газ в кухонной газовой горелке, вы запускаете цепную реакцию окисления алканов, входящих в состав природного газа.

Кроме нефти, природного и попутного нефтяного газов, природным источником углеводородов является каменный уголь.



Каменный уголь — твёрдое горючее полезное ископаемое, образовавшееся из остатков древних растений под землёй без доступа кислорода.

Каменный уголь образует мощные пласты в земных недрах. Его разведанные запасы значительно превышают запасы нефти. Как и нефть, каменный уголь содержит большое количество различных органических веществ. Одним из основных способов переработки ка-

менного угля является коксование — прокаливание без доступа воздуха. В результате коксования, которое проводят при температуре около 1000 °С, образуются:

- **коксовый газ**, в состав которого входят водород, метан, угарный и углекислый газы, примеси аммиака, азота и других газов;
- **каменноугольная смола**, содержащая несколько сотен различных органических веществ, в том числе бензол и его гомологи, фенол и ароматические спирты, нафталин и различные гетероциклические соединения;
- **надсмольная, или аммиачная, вода**, содержащая, как ясно из названия, растворённый аммиак, а также фенол, сероводород и другие вещества;
- **кокс** — твёрдый остаток коксования, практически чистый углерод.

Кокс используется в производстве чугуна, аммиак — в производстве азотных и комбинированных удобрений, а значение органических продуктов коксования трудно переоценить.

Таким образом, нефть, попутный нефтяной и природный газы, каменный уголь не только ценнейшие источники углеводородов, но и часть уникальной кладовой невосполнимых природных ресурсов, бережное и разумное использование которых — необходимое условие прогрессивного развития человеческого общества.



- 1 Перечислите основные природные источники углеводородов. Какие органические вещества входят в состав каждого из них? Что общего в их составах?
- 2 Опишите физические свойства нефти. Почему она не имеет постоянной температуры кипения?
- 3 Обобщив сообщения СМИ, опишите экологические бедствия, вызванные утечкой нефти, и способы преодоления их последствий.
- 4 Что такое ректификация? На чём основан этот процесс? Назовите получаемые в результате ректификации нефти фракции. Чем они отличаются друг от друга?
- 5 Что такое крекинг? Приведите уравнения трёх реакций, соответствующих крекингу нефтепродуктов.

