Занятие № 47-48

Тема: **Нефть, её состав. Свойства нефти. Нефтепродукты. Перегонка нефти.**

**Термические и каталитические процессы в переработке нефти.**

Здравствуйте, ребята! Сегодня наше занятие пройдет в режиме дистанта.

Задание 1. Прочитайте внимательно и сделайте конспект занятия (тезисно)

Задание 2. Зарисовать установку для перегонки нефти. Записать в тетради фракции нефти.

Контроль: Решенные задания 1 и 2 проверю на очной паре на следующей неделе.

Удачи!

1. **Исторические сведения**

Нефть известна человечеству с давних времен. Как показали археологические раскопки, на берегу Евфрата она добывалась 6-7 тыс. лет до н. э.  Нефть использовалась  для освещения жилищ, добавлялась в состав  для бальзамирования трупов.

В Китае бурение было известно ещё в XVIII в. до нашей эры. Для ее добычи строились нефтяные колодцы. Китайцы употребляли нефть для освещения, как лекарство и в военных целях. Китайские воины из “огненных повозок” бросали горшки с горящей нефтью в ряды врагов.

В VII веке н. э. Византийцы создали так называемый “греческий огонь”. В одном из многочисленных рецептов, которые греки хранили в глубочайшей тайне, написано "Возьми чистую серу, нефть, винный камень, смолу, поваренную соль, деревянное масло; хорошенько провари все вместе, пропитай этим составом паклю и подожги. Такой огонь можно погасить только песком или винным уксусом". В средние века она использовалась главным образом для освещения улиц. В ХV веке в Париже появились первые асфальтированные улицы. Главное, нефть стали использовать для керосиновых ламп, для заделывания щелей и смоления судов

Несмотря на то, что, начиная с 18 века, предпринимались отдельные попытки очищать нефть, она использовалась почти до 2-ой половины 19 века в натуральном виде. В  этот период  в связи с ростом промышленности и появлением паровых машин стал возрастать спрос на нефть как источник смазочных веществ. Это привело к бурному развитию добычи нефти и способов ее переработки.

Первые нефтяные компании перевозили нефть в винных бочках, баррелях, вместимостью 48 галлонов или 180 литров. Потом стали наливать по 42 галлона, или 159 литров. В коммерции баррель (42 галлона) до сих пор служит для измерения количества нефти.

1. **Происхождение нефти**

Происхождение нефти является одной из тайн природы. Спор об этом относится к числу “великих геологических споров”, еще не завершенных.

Существует 2 теории происхождения нефти: неорганическая теория и органическая теория.

Предложение о неорганическом происхождении нефти выдвинул в 1876 г. Д.И. Менделеев. Он считал, что вода, попадающая в недра Земли по трещинам-разломам в земной коре, под действием высоких температур и давлений реагирует с карбидом железа, образуя углеводороды, которые поднимаются по трещинам породы, скапливаясь в пустотах – ловушках.

Основы биогенной теории происхождения нефти в нашей стране заложили академики В.И. Вернадский и И. М. Губкин. Согласно этой теории нефть образовалась из остатков наземной растительности, которые сносились реками в водоёмы, и морского зоо- и фитопланктона. Один из существенных доводов в пользу этой точки зрения наличие в составе нефти спор и пыльцы растений, а также азотсодержащих органических соединений, вероятно, ведущих своё происхождение из хлорофилла растений и гемоглобина животных.

Вопрос о происхождении нефти имеет не только теоретическое значение. Он прямо связан с проблемой исчерпаемости ресурсов природных источников углеводородов. Согласно биогенной теории запасы нефти образовались в ранние геологические эпохи, и сейчас, сжигая углеводородное топливо, человечество необратимо тратит ту энергию, которую запасли доисторическое живые организмы. Если же нефть постоянно образуется в глубинах Земли, то бурение глубоких скважин позволит найти практически неисчерпаемые запасы. Окончательное решение этого вопроса учёным ещё предстоит найти, хотя на сегодняшний день все-таки наиболее доказанной считается теория биогенного происхождения нефти.

1. **Что такое нефть?**

Нефть – горючая маслянистая  жидкость обычно темного цвета, иногда почти чёрного, хотя иногда встречается и слабо окрашенная в жёлто-зелёный цвет, и даже бесцветная,  с резким своеобразным запахом, немного легче воды (плотность 0,73-0,97 г/см3), в воде нерастворима. Нефть – жидкость очень сложного состава, включающая в себя около 1000 различных веществ, большая часть которых – углеводороды (90%)и органические соединения, содержащие кислород, серу, азот и другие элементы. Остальные компоненты нефти включают воду, соли и механические примеси (глину, песок и т.д.) Обычно нефть содержит три вида углеводородов – парафины, циклопарафины (нафтены) и ароматические. Большая роль в изучении состава нефти различных месторождений принадлежит российским химикам Д.И. Менделееву, В.В. Марковникову, Н.Д. Зелинскому и др.

1. **Добыча нефти**

Нефть добывают в основном с помощью бурения скважин на суше, морях и океанах. Нефть и сопутствующий газ находятся в пластах под давлением, поэтому нефть как бы вытесняется давлением на поверхность. Такой способ добычи называется фонтанным. По мере добычи нефти давление в пласте уже становится недостаточным, поэтому это давление создают искусственно. Для этого бурят рядом не одну, а две скважины и в одну из них пропускают газ под определенным напором, а через другую скважину этот газ вытесняет оставшуюся нефть. Нефть, только что добытую из скважины, называют сырой. Сырая нефть – это сложное вещество, имеет вид маслянистой жидкости и представляет собой смесь углеводородов. Всего всех углеводородов входящих в состав смеси около 70 %. А остальные 30 % - это неуглеводородные компоненты и вода. Если отделить воду от нефти, то получим товарную нефть. Однако ее нельзя использовать ни в качестве топлива, ни в качестве сырья для химических процессов. Она должна быть переработана.

Транспортировка нефти по суше в настоящее время осуществляется путем нефтепроводов, железнодорожных цистерн, между континентами ― с помощью танкеров.

1. **Перегонка нефти как начальная стадия нефтепереработки**

Немного из истории…

В 1840 г. губернатор г. Баку направил в санкт-петербургскую Академию наук несколько бочек с нефтью для изучения её промышленного использования и получил через некоторое время ответ: «Это вонючее вещество пригодно только для смазки колёс у телеги». Ответ характеризовал сотрудников академии с не лучшей стороны – в эти годы уже появились первые перегонные заводы в России (на Кавказе) и в Америке.

Переработку нефти на Кавказе впервые начали братья Дубинины, крепостные из Владимирской губернии. Аппарат Дубининых был очень прост. В качестве топлива для перегонки нефти использовались дрова. Основной целью перегонки было получение керосина.  Из 30 вёдер нефти получали 16 вёдер керосина. Керосин широко применяли как топливо для керосиновых ламп, керогазов. Интересно, что остальную часть нефти обычно уничтожали сжиганием, она долгое время не находила применения. Однако с изобретением двигателя внутреннего сгорания именно эта фракция – бензин – оказалась едва ли не самым главным, самым ценным продуктом нефтепереработки.

**Современная нефтепереработка** – это сложный комплекс производственных процессов, направленный на получение нефтепродуктов, а также сырья для нефтехимии и органического синтеза. До стадии перегонки нефть  очищают от примесей солей и воды.

Так как нефть – сложная смесь природных углеводородов различной молекулярной массы, то первичная переработка – это перегонка нефти, которая позволяет разделить нефть на отдельные фракции в соответствии с температурой кипения углеводородов.

Перегонка основана на разнице температур кипения углеводородов, входящих в состав нефти, т.е. **перегонка –**физический процесс, с углеводородами не происходят химические превращения.

В  промышленности перегонку нефти осуществляют в установке, которая состоит из трубчатой печи и  ректификационной (разделительной)  колонны. В печи находится змеевик (трубопровод). По трубопроводу **непрерывно** подается нефть, где она нагревается до 350°С и в виде паров поступает в ректификационную колонну (стальной цилиндрический аппарат высотой 50 - 60 м). Внутри она имеет горизонтальные перегородки с отверстиями, так называемые тарелки. Пары нефти подаются в колонну и через отверстия поднимаются вверх, при этом они постепенно охлаждаются и сжижаются. Менее летучие углеводороды конденсируются уже на первых тарелках, образуя **газойлевую фракцию**. Более летучие углеводороды собираются выше и образуют  **керосиновую фракцию**, ещё выше собирается  **лигроиновая фракция**. Наиболее летучие УВ выходят в виде паров из колонны и сжижаются, образуя **бензин.** Часть бензина подается обратно в колонну для орошения поднимающихся паров. Это способствует охлаждению и конденсации соответствующих УВ. Жидкая часть нефти, поступающей в колонну, стекает по тарелкам вниз, образуя  **мазут,**представляющий собой ценную смесь большого количества тяжёлых углеводородов. Такая перегонка называется**фракционной**.

Состав фракций и интервалы их температур кипения на разных заводах могут сильно различаться в зависимости от исходного состава нефти. И, кроме того, на современном производстве перегонка происходит не в одной, а последовательно в нескольких ректификационных колоннах. Это обусловлено экономическими соображениями (меньше затраты энергии) и необходимостью получить более чистые продукты.

Главный недостаток такой перегонки ― малый выход бензина (не более 20 %).

**6.Крекинг нефтепродуктов**

**Термический крекинг**

Для получения высококачественных нефтепродуктов фракции нефти подвергают вторичной переработке, так как при прямой перегонке получается только 15-20 % бензина, остальное –  высококипящие продукты. Их  высокая температура кипения обусловлена тем, что молекулы таких углеводородов представляют собой слишком длинные цепи.  Процесс расщепления углеводородов нефти на более летучие вещества называется  **крекингом** (англ. to crack – колоть, расщеплять). Крекинг даёт возможность значительно повысить выход бензина из нефти. Впервые крекинг-процесс в России предложил в конце 19 века  инженер Владимир Григорьевич Шухов.

Сущность крекинга заключается в том, что при нагревании происходит расщепление крупных молекул углеводородов на более мелкие, в том числе на молекулы, входящие в состав бензина. Обычно расщепление происходит примерно в центре углеродной цепи по С—С-связи, например:

С16Н34 → С8Н18+ С8Н16

гексадекан октан октен

Однако разрыву могут подвергаться и другие С—С-связи. Поэтому при крекинге образуется сложная смесь жидких алканов и алкенов.

Получившиеся вещества частично могут разлагаться далее, например:

С8Н18→ С4Н10+ С4Н8

октан бутан бутен

С4Н10→ С2Н6+ С2Н6

бутан этан этилен

Такой процесс, осуществляемый при температуре около 470°С -550°С и небольшом давлении,   называется   ***термическим     крекингом.*** Этому процессу обычно подвергаются высококипящие нефтяные фракции, например мазут.

Бензин, получаемый термическим крекингом, невысокого качества, не стоек при хранении, он легко окисляется, что обусловлено наличием в нём непредельных углеводородов.

Более перспективен ***каталитический крекинг.***

Этот процесс был впервые осуществлён в 1918 году Н.Д. Зелинским. Его проводят в присутствии катализатора (алюмосиликатов: смеси оксида алюминия и оксида кремния) при температуре 450 — 500°С и атмосферном давлении. Обычно каталитическому крекингу подвергают дизельную фракцию. При каталитическом крекинге, который осу­ществляется с большой скоростью, получается бензин более высокого качества, чем при термическом крекинге. Это связано с тем, что наряду с реакциями расщепления происходят реакции изомеризации алканов нормального строения.

Кроме того, образуется небольшой процент ароматических углеводородов, улучшающих качество бензина.

Бензин каталитического крекинга более устойчив при хранении, так как в его состав входит значительно меньше непредельных углеводородов по сравнению с бензином термического крекинга.

Таким образом, высокое качество бензина, получаемого каталитическим крекингом, обеспечивается наличием в его составе разветвленного строения углеводородов и ароматических углеводородов.

1. **Бензин: состав и октановое число. Детонация**

Бензин – основное топливо для двигателей внутреннего сгорания. От его качества зависит работа двигателя, его долговечность, скорость передвижения. Давайте посмотрим, как работает автомобильный двигатель.

Смесь паров бензина с воздухом засасывается в цилиндр и сжимается поршнем.

Сжатая смесь поджигается электрической ис­крой от запальной «свечи». Углеводороды, входящие в состав сме­си, сгорают с образованием оксида углерода (IV) и воды, а так­же оксида углерода (II). Образующиеся газы двигают поршень, совершая работу. Чем сильнее сжимается смесь паров бензина и воздуха, тем больше мощность двигателя. Однако смеси некото­рых углеводородов, входящих в состав бензина, сгорают со взры­вом еще до достижения максимального сжатия. И происходит это не от электрической искры, а от высокой температуры в цилин­дре. При этом взрывная волна стихийно распределяется в сжа­том пространстве цилиндра. Она с огромной скоростью ударяет о поршень, о чем свидетельствует характерный стук в двигателе. Та­кое взрывное сгорание, называемое **детонацией**, приводит к преж­девременному износу двигателя.

Было установлено, что детонацию в основном вызывают угле­водороды нормального (неразветвленного) строения. В то же вре­мя углеводороды с разветвленной углеродной цепью, а также не­предельные и особенно ароматические углеводороды допускают значительное сжатие паров бензина с воздухом.

Для характеристики качества бензина разработана **октановая шкала.**Каждый вид автомобильного топлива характеризуется **октановым числом.**За ноль принята способность к детонации у *н-*гептана, который детонирует очень легко. Октановое число относительно устойчивого к детонации 2,2,4 – триметилпентана, чаще называемого изооктаном, принято за 100.

По этой шкале бензин с октановым числом 92 имеет такие же детонационные свойства, как смесь 92 % (по объёму) изооктана и 8 % гептана. Именно октановое число указывают в маркировке бензина. Чем выше октановое число, тем мощнее может быть двигатель.

Октановое число бензиновой фракции, получаемой непосредственно перегонкой нефти, не превышает 65 – 70, такой бензин не подходит для современных двигателей.  Бензин с более высоким октановым числом получается при крекинге. В зависимости от типа крекинга бензин имеет октановое число 70 -80. Качество бензина можно улучшить также  **риформингом.**Риформинг – это процесс ароматизации бензинов, осуществляемый путём нагревания их в присутствии платинового катализатора. Более дешёвый и лёгкий путь увеличения октанового числа состоит в добавлении к бензину некоторых веществ, изменяющих характер горения топлива. Так, детонационную стойкость бензина увеличивают небольшие количества тетраэтилсвинца Pb(C2H5)4.

Такой бензин называют *этилированным.* Однако при его использовании в окружающую среду из выхлопных газов попадают чрезвычайно вредные для неё и здоровья человека соединения свинца. Чтобы отличить этилированный бензин от обычного, его окрашивают в красновато-фиолетовый цвет.  Во многих странах и большинстве городов России использование этилированного бензина запрещено.

В настоящее время в мире широко распространены антидетонационные кислородсодержащие добавки к моторному топливу, такие, например, как метанол,  этанол и другие. При сгорании топлива с этими добавками в выхлопных газах не появляется никаких дополнительных загрязнений. К сожалению, в России пока применение кислородсодержащих добавок распространено мало.

**ИТОГИ:**

Нефть – главный товар в мире, от цены которого в немалой степени зависит «самочувствие» глобальной экономики. Нефть и продукты ее переработки – то, без чего сегодня человечество не проживет и дня. Мы рождаемся и живём в мире продуктов и вещей, полученных из нефти. Но сожалением приходится констатировать, что более 90 % этого ценнейшего углеводородного  сырья расходуется пока как топливо, только оставшиеся 10 % тратятся на химическую переработку.

В  заключение нашего занятия я бы  хотела, чтобы вы объяснили, почему Д.И. Менделеев говорил, что топить нефтью, это всё равно, что топить ассигнациями? (ответить на вопрос)