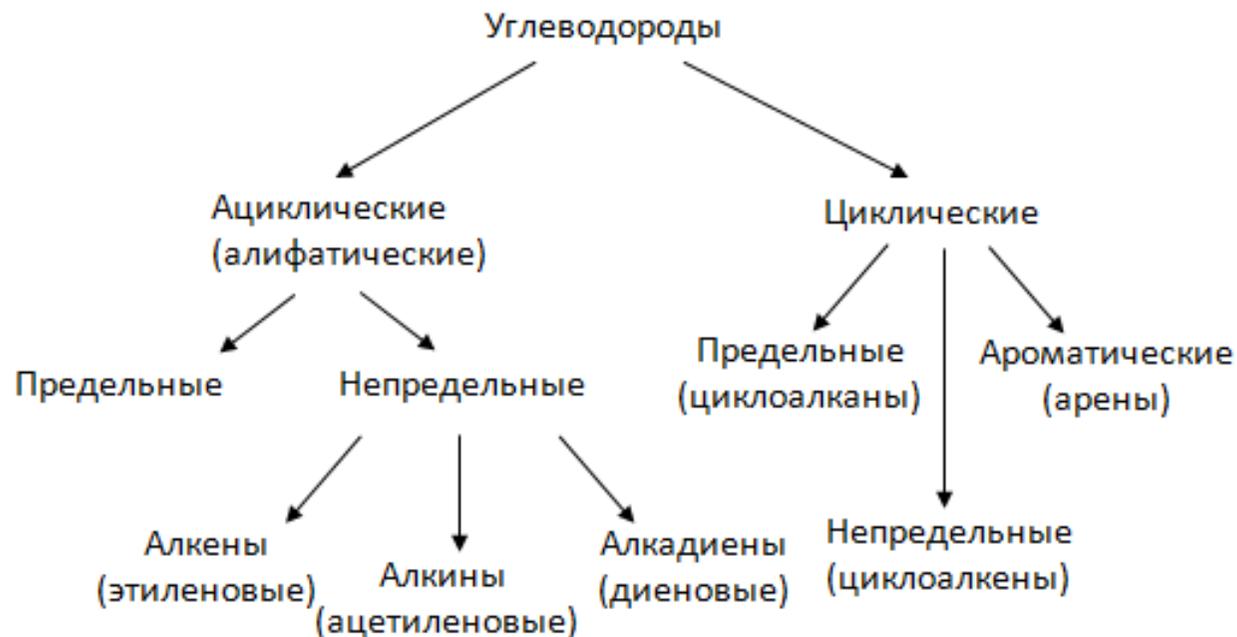




УГЛЕВОДОРОДЫ

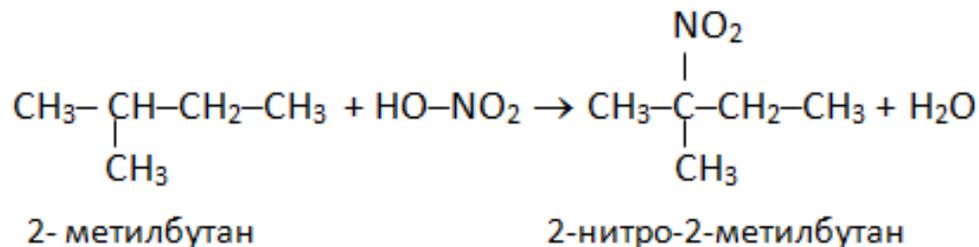
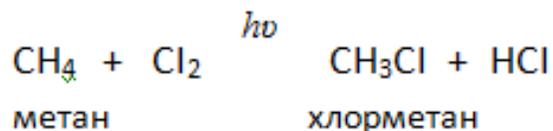
Классификация углеводородов

Классификацию углеводородов можно представить в виде следующей схемы:



Каждый вид углеводородов образует гомологический ряд, который имеет свою общую формулу.

Алканы (парафины) – углеводороды общей формулы C_nH_{2n+2} , в молекулах которых атомы углерода связаны между собой σ -связью, а остальные их валентности предельно насыщены атомами водорода. Отсюда другое название алканов – предельные углеводороды. Первым представителем данного гомологического ряда является метан CH_4 . Наиболее характерными для алканов являются реакции замещения:



Алкены (олефины) относятся к непредельным углеводородам общей формулы C_nH_{2n} . В молекуле алкена кроме σ -связей содержится одна π -связь. Первый представитель гомологического ряда – этилен C_2H_4 , поэтому алкены называют также «этиленовыми углеводородами».

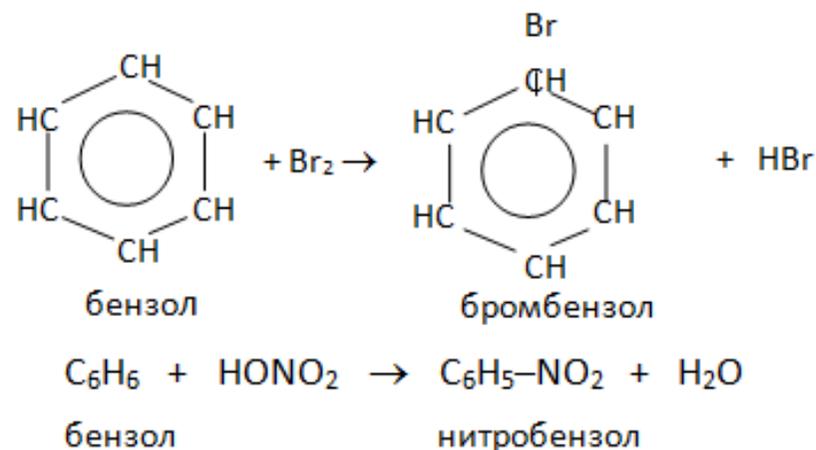
Диеновые углеводороды содержат в молекуле две двойные связи. Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Первым представителем ряда является бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Алкинами называются углеводороды общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, молекулы которых содержат тройную связь. Первый представитель гомологического ряда – ацетилен C_2H_2 , поэтому алкины называют также «ацетиленовыми углеводородами».

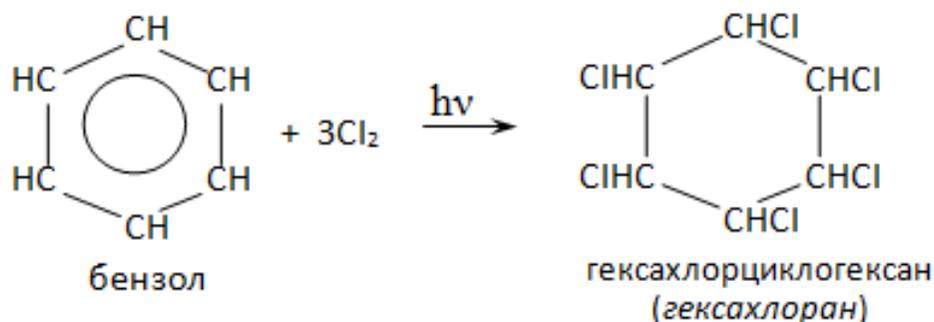
Молекулы **циклоалканов** содержат циклы разной величины, атомы углерода в которых связаны между собой только σ -связью. Общая формула C_nH_{2n} .

Циклоалкены содержат одну двойную связь и имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Углеводороды, имеющие кратные связи, легко вступают в реакции присоединения по месту разрыва π -связей.



В реакции присоединения бензол вступает только в очень жестких условиях (высокая температура, катализаторы, УФ излучение).



Природные источники углеводородов и их переработка

Наиболее важными природными источниками углеводородов являются: каменный уголь, природный газ, нефть и попутные нефтяные газы.

Каменный уголь - плотная осадочная порода чёрного, иногда серо-чёрного цвета, дающая на фарфоровой пластинке чёрную черту. Каменный уголь представляет собой продукт глубокого разложения остатков растений, погибших многие миллионы лет назад (древовидных папоротников, хвощей и плаунов, а также первых

голосеменных растений). В органическом веществе угля содержится 75-92% углерода, 2,5-5,7% водорода, 1,5-15% кислорода. Международное название элемента углерода происходит от лат. carbō («уголь»).

Уголь был первым из используемых человеком видов ископаемого топлива. Высшая теплота его сгорания составляет 30,5-36,8 МДж/кг. В 1960 году уголь давал около половины мирового производства энергии, к 1970 году его доля упала до одной трети. Использование угля увеличивается в периоды высоких цен на нефть и другие энергоносители. Мировые геологические запасы (ресурсы) каменных углей учитываются несколькими международными организациями. На основе различных, во многом трудно сопоставимых параметров, ресурсы каменных углей варьируются от 8 до 16 трлн. тонн. Из 14,8 трлн. т мировых геологических запасов натурального топлива на долю каменных углей приходится 9,4 трлн. тонн. В России сосредоточено 5,5 % мировых запасов угля, что составляет более 200 млрд тонн. Крупнейшими перспективными месторождениями в России являются: Эльгинское месторождение (Республика Саха (Якутия)), Элегестское месторождение (Тыва).

Основной компонент **природного газа** – метан CH_4 (75-98%). В природном газе содержатся также его ближайшие гомологи: этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и следовые количества более тяжелых легкокипящих углеводородов. Существует следующая закономерность: чем выше относительная молекулярная масса углеводорода, тем меньше его количество в природном газе. Содержание сероводорода и его органических производных (тиолов) в природном газе в сумме может достигать 5-25%. Перед транспортировкой природного газа по трубопроводам его подвергают предварительной обработке – осушке от водяных паров и очистке от серосодержащих веществ.

При сгорании природного газа выделяется большое количество теплоты – 28-46 МДж/моль, поэтому он служит энергетически эффективным и сравнительно дешевым топливом. Природный газ является также источником сырья для химической промышленности, в частности, для получения ацетилена, этилена, водорода, сажи, различных пластмасс, уксусной кислоты, красителей, медикаментов и других продуктов.

В России важнейшие месторождения природного газа находятся в Западной Сибири (Уренгойское, Заполярное), В Волго-Уральском бассейне (Астраханское, Вуктыльское, Оренбургское), на Северном Кавказе (Ставропольское).

Попутные нефтяные газы находятся в природе над нефтью или растворены в ней под давлением. Их состав может быть выражен примерным соотношением компонентов: метан – 31%, этан – 7,5%, пропан – 21,5%, бутан – 20%, пентан и гексан (легкокипящие жидкости) – 20%. С каждой тонной добытой нефти выделяется около 50 м³ газов, которые вплоть до середины XX века сжигали в факелах, причиняя двойной ущерб – теряли ценное сырье и загрязняли атмосферу. Первым предприятием в России, на котором стали использовать попутные нефтяные газы, стала Сургутская ГРЭС. Шесть основных энергоблоков, работающих на попутном газе, были введены в строй в 1985-1988 годы. В настоящее время попутные нефтяные газы улавливают и используют как топливо (в том числе и автомобильное) и ценное химическое сырье. Для практических целей газы разделяют на смеси более узкого состава (таблица 5). Иногда их подвергают более тщательному разделению и извлекают из них индивидуальные углеводороды (этан, пропан и др.), из которых затем получают непредельные углеводороды, а на их основе – полимерные материалы.

Таблица 5

Характеристика попутных нефтяных газов

Название	Состав	Применение
Газовый бензин	Смесь пентана и гексана	Добавляют к бензину для улучшения запуска двигателя.
Пропан-бутановая фракция	Смесь пропана и бутана	В виде сжиженного газа применяется как автомобильное и др. топливо
Сухой газ	Сходен с природным газом	Используется для получения C ₂ H ₂ и H ₂ и др. веществ, а также как топливо

Нефть и ее переработка

Нефть представляет собой смесь углеводородов. Это жидкость от светло-бурого до черного цвета с характерным запахом. Нефть намного легче воды и в ней не растворяется. В зависимости от происхождения, нефть может содержать большое количество алифатических, циклических или ароматических углеводородов. Так, например, бакинская нефть богата циклоалканами и содержит сравнительно небольшое количество алифатических предельных углеводородов. Значительно больше алканов в грозненской, ферганской, а также нефти штата Пенсильвания (США). Пермская нефть содержит ароматические углеводороды. В небольших количествах в состав нефти могут входить также кислородсодержащие соединения, как, например, альдегиды, кетоны, эфиры и карбоновые кислоты.

Трудно переоценить роль нефти в энергетическом балансе развитых стран. Первая скважина глубиной 45 м была заложена в 1848г. на Апшеронском полуострове, который вдается в Каспийское море в 100 км к востоку от Баку. В 1859 г. американский инженер Эдуард Дрейк разработал технологию бурения скважин для промышленной добычи нефти в штате Пенсильвания. Аналогичные методы начали применяться и в России. В 1882 г. Д. И. Менделеев сконструировал и установил Кусковском нефтеперегонном заводе под Москвой первый куб для непрерывной перегонки нефти. В 1883 г. на заводе Нобеля в Баку была введена в действие первая кубовая батарея, состоящая из ряда кубов непрерывного действия, работавших по принципу куба Менделеева.

С тех пор добыча нефти начала расти быстрыми темпами. В 1870г. мировая добыча нефти составила 700 тыс. тонн, в 1901 г. – уже 22,5 млн. тонн, в 1913 г. – 52,3 млн. тонн. В первые годы XXI века она достигла, как полагают, своего максимума – около 5 млрд. тонн в год. При этом в России только за 2012 г. добыто более полумиллиарда тонн!



Рисунок 4. Прямая перегонка нефти в ректификационной колонне

В настоящее время сырьевую базу нефтедобывающей промышленности мира составляет около 30 тыс. известных месторождений. Богатейшими нефтеносными районами мира являются Ближний и Средний Восток. Главная база России по добыче нефти – Западно-Сибирская нефтеносная провинция. Нефтяные месторождения открыты и в Средней Азии, акватории Каспийского моря, Восточной Сибири и др.

При добыче нефти из недр значительное количество ее не извлекается, так как выкачать из месторождения всю нефть практически невозможно. В отработанных месторождениях остается в среднем 50-55% нефти, а в отдельных случаях и до 70 % разведанных запасов. Такое отношение к природным ресурсам ускоряет истощение их запасов. Чтобы повысить нефтеотдачу месторождений, используют ряд приемов – подачу в нефтяные пласты воды, солевых растворов, растворов поверхностно-активных веществ и дешевых полимеров, водяного пара; вводят в скважину газовые горелки для подогрева и испарения воды с целью повышения пластовых давлений и др. Повышение нефтеотдачи пластов – верный путь обеспечения стабильного высокого уровня добычи нефти без необходимости освоения новых месторождений.

Из нефти выделяют разнообразные продукты, имеющие большое практическое значение. Вначале из нее удаляют растворенные газообразные углеводороды. Затем нефть нагревают до 320-350°C, и в виде смеси паров и жидкости она поступает в ректификационную

колонну (стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м с горизонтальными перегородками, имеющими отверстия). Пары нефти через отверстия поднимаются вверх, при этом они постепенно охлаждаются и сжижаются. Данный процесс называют **прямой перегонкой** нефти (рис. 4). В результате получают основные фракции, которые затем подвергаются дальнейшему разделению.

Основные фракции перегонки нефти следующие:

1. Собираемая от 40 до 180°C – **газолиновая фракция** бензинов – содержит углеводороды от C_5H_{12} до $C_{11}H_{24}$. При дальнейшей перегонке выделенной фракции получают: *газолин, или петролейный эфир* (растворитель) – C_5H_{12} - C_6H_{14} (от 30 до 80°C), бензин *авиационный, автомобильный* (от 70 до 120°C). Часть бензина подается обратно в колонну для орошения поднимающихся паров.

2. **Лигроиновая фракция**, собираемая в пределах от 150 до 250°C, содержит углеводороды от C_8H_{18} до $C_{14}H_{30}$. *Лигроин* применяют как горючее для тракторов.

3. **Керосиновая фракция** включает углеводороды $C_{12}H_{26}$ – $C_{18}H_{38}$ с температурами кипения от 180 до 300°C. *Керосин* после очистки используют в качестве горючего для тракторов, реактивных самолетов и ракет.

4. В следующей фракции получают *газойль* (выше 275°C) – **дизельное топливо**.

5. Остаток после перегонки нефти – **мазут** – содержит углеводороды с большим числом атомов углерода (до многих десятков) в молекуле. Мазут также разделяют на фракции: *соляровые масла* – дизельное топливо, *смазочные масла* (автотракторные, авиационные, промышленные и др.), *вазелин* – основа для лекарств и косметических средств. Из некоторых сортов нефти получают *парафин* (для производства спичек и свечей).

После отгонки остается **гудрон**. Его широко применяют в дорожном строительстве.



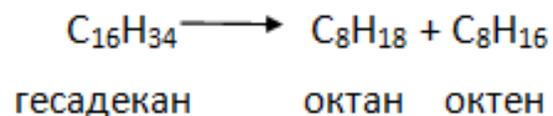
Рисунок 5. Некоторые химические вещества, получаемые из нефти

«Нефть – продукт природы редкий, ей должно дать совершенно иное применение, чем для топлива», – писал Д. И. Менделеев, который предвидел огромный потенциал нефти прежде всего для развития химической промышленности. Менделееву также принадлежит выражение: «Нефть – не топливо, топить можно и ассигнациями». В настоящее время углеводороды, добываемые из нефти, широко используются для химического синтеза (рисунок 5). Во времена же Менделеева основными продуктами, получаемыми из нефти, были керосин и смазочные материалы. Интересно, что бензин считался в то время бесполезным и даже из-за своей взрывоопасности вредным продуктом и либо терялся из-за несовершенства системы охлаждения при перегонке, либо попросту уничтожался.

С изобретением двигателя внутреннего сгорания и развитием автомобилестроения потребность в бензине резко возросла. Однако в нефти его содержание не

превышает 15-20 %. К тому же в бензиновых фракциях, получаемых при прямой перегонке нефти, содержатся большие количества неразветвленных алканов. Последние непригодны как горючее для современных двигателей внутреннего сгорания из-за детонации, снижающей их мощность на 13-15 %.

Выход бензина можно значительно увеличить (до 65-70%) путем расщепления углеводородов с длинной цепью, содержащихся, например, в мазуте на углеводороды с меньшей молекулярной массой. Этот процесс называют **крекингом** (от английского *to crack* – расщеплять, раскалывать):



Первую в мире установку по крекингу жидкой нефти создали в 1891 г. русские инженеры В. Г. Шухов и С. П. Гаврилов. Эта разработка опередила другие страны, в том числе США, на два десятилетия. Однако в то время еще не было спроса на бензин, и идея Шухова и Гаврилова не получила развития. В 1913 г. американский химик Уильям Бёртон получил патент на разработанный им промышленный крекинг нефти. Ему удалось получить бензин с хорошим выходом и приемлемой ценой. К 1922 г. 1600 установок Бёртона ежедневно давали 2 млн. галлонов бензина.

Различают два основных вида крекинга: *термический* и *каталитический*, сравнительная характеристика которых дана в таблице 6. Процесс каталитического крекинга был разработан в 1936 г. французским инженером Эженом Гудри, работавшим в США. В качестве катализаторов Гудри предложил использовать дешевые алюмосиликаты – комплексные соединения, содержащие во внутренней сфере алюминий и кремний: $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Бензин каталитического крекинга обладает более высоким качеством. Процесс его получения протекает значительно быстрее, с меньшим расходом энергии. К тому же при каталитическом крекинге образуется довольно много углеводородов с разветвленной цепью, представляющих большую ценность для органического синтеза.

Для улучшения качества бензина каталитического крекинга его подвергают дальнейшему расщеплению в присутствии катализаторов, способствующих превращению предельных углеводородов в ароматические. Данный процесс называют **риформингом** (от английского *to reform* – преобразовывать, улучшать).

Раньше в качестве катализаторов риформинга применяли оксиды молибдена и алюминия, сейчас используют катализаторы, содержащие платину, поэтому данный процесс называют **платформингом**. В основе каталитического риформинга нефтяных фракций лежат исследования выдающегося русского химика-органика Н. Д. Зелинского.

Таблица 6

Термический и каталитический крекинг

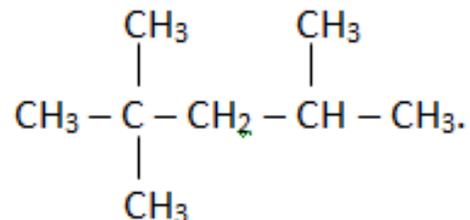
Термический крекинг	Каталитический крекинг
<p><i>Расщепление молекул углеводородов протекает при высокой температуре (470–550°C). Процесс протекает медленно, образуются углеводороды с неразветвлённой цепью атомов углерода.</i></p> <p>В бензине, полученном в процессе термического крекинга, наряду с предельными углеводородами, содержится <i>много непредельных углеводородов</i>. Поэтому этот бензин обладает <i>большой детонационной стойкостью</i>, чем бензин прямой перегонки.</p> <p>В бензине термического крекинга содержится <i>много непредельных углеводородов, которые легко окисляются и полимеризуются</i>. Поэтому этот бензин <i>менее устойчив при хранении</i>. При его сгорании</p>	<p><i>Расщепление молекул углеводородов протекает в присутствии катализаторов и при более низкой температуре (450–500°C). По сравнению с термическим крекингом процесс протекает значительно быстрее, при этом происходит не только расщепление молекул углеводородов, но и их изомеризация, т. е. образуются углеводороды с разветвлённой цепью атомов углерода.</i></p> <p>Бензин каталитического крекинга по сравнению с бензином термического крекинга обладает ещё <i>большой детонационной стойкостью, так как в нём содержатся углеводороды с разветвлённой цепью углеводородных атомов.</i></p> <p>В бензине каталитического крекинга <i>непредельных</i></p>

Термический крекинг	Каталитический крекинг
могут засоряться различные части двигателя. Для устранения этого вредного действия к такому бензину добавляют антиокислители.	<i>угле-водородов содержится намного меньше, и поэтому процессы окисления и полимеризации в нём не протекают. Такой бензин более устойчив при хранении.</i>

Качество бензина. Октановое число

По мере развития автомобилестроения все более актуальной становится проблема повышения качества бензина. В двигателе внутреннего сгорания поршень сначала сжимает смесь паров бензина с воздухом, а затем с помощью искры сжатая смесь поджигается, толкая поршень назад с огромной силой. Чем сильнее сжать смесь, тем мощнее будет двигатель. Однако предельные углеводороды неразветвленного строения, входящие в состав бензина, вместо сгорания со скоростью 15-60 м/с начинают взрываться – **детонировать**. Ударная волна детонации (ее скорость 2000-2500 м/с) многократно отражается от стенок цилиндра, создавая неприятный стук, резко снижая мощность двигателя и ускоряя его износ.

Чтобы определить антидетонационные свойства бензина в 30 гг. XX века была предложена специальная шкала, в соответствии с которой стойкость данного бензина к детонации сравнивают со стандартными смесями, состоящими из гептана нормального строения $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ и изооктана (2,2,4-триметилпентана) –



Изооктан весьма устойчив к детонации, и его качество принимают равным 100. Смесь паров н-гептана с воздухом при сильном сжатии легко детонирует, поэтому качество гептана как топлива принято равным нулю.

Октановое число – это содержание (в % по объему) изооктана в смеси с *n*-гептаном, которая по своим антидетонационным свойствам эквивалентна испытываемому бензину.

Повышению октанового числа способствуют разветвление углеводородной цепи, наличие двойной связи и появление ароматического кольца (таблица 7).

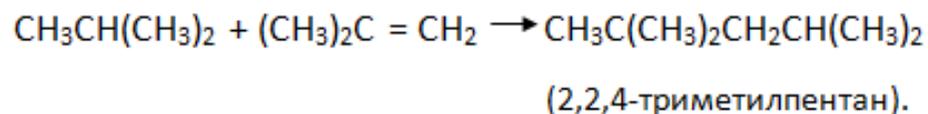
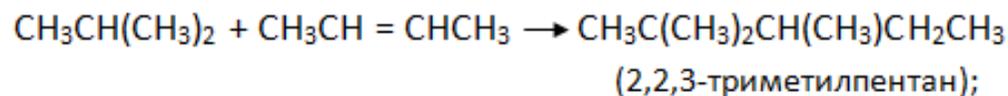
Таблица 7

Октановые числа некоторых углеводородов

Название углеводорода	Октановое число
<i>n</i> -Бутан	91,0
Изобутан	99,0
<i>n</i> -Пентан	61,7
Пентен-1	77,1
2-Метилбутан	90,3
2,2,3-Триметилбутан	101,0
2-Метилбутен-1	81,9
2-Метилбутен-2	84,7
Бензол	111,6

Бензин, получаемый из нефти путем прямой перегонки, имеет низкое октановое число – в пределах 41-56, в зависимости от качества исходной нефти. У бензина термического крекинга октановое число повышается до 65-70, каталитического крекинга – до 75-81. У бензина, получаемого путем риформинга октановое число еще выше и равно 77-86.

Для дальнейшего улучшения качества в бензин вводят так называемые высокооктановые компоненты. К ним относятся ароматические углеводороды с короткой разветвленной боковой цепью, например, изопробилбензол (кумол) $C_6H_5CH(CH_3)_2$. Другая добавка – это алкилат, представляющий собой смесь насыщенных углеводородов изостроения, получаемый алкилированием изобутана непредельными углеводородами – алкенами, в основном бутенами. В результате образуется смесь изооктанов, например:



Алкилат имеет октановое число не менее 90-91,5.

Очень эффективно введение в бензин кислородсодержащих добавок, так называемых *оксигенатов*, например, метил-*трет*-бутилового эфира $CH_3 - O - C(CH_3)_3$ - нетоксичной жидкости с октановым числом 117. В бензин можно добавлять до 11% этого эфира без снижения эксплуатационных характеристик данного бензина.

Чтобы повысить октановое число бензина, долгое время использовали и другой метод: добавляли в него специальные вещества – антидетонаторы. Самым первым среди них являлся сравнительно недорогой и очень эффективный тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ – бесцветная очень токсичная жидкость. Чтобы образовавшиеся при сгорании тетраэтилсвинца оксиды свинца не отлагались на внутренних деталях двигателя, в бензин одновременно вводили специальный «выноситель», этилбромид C_2H_5Br и дибромпропан $C_3H_6Br_2$, в количестве 0,3-0,4%. В присутствии этих веществ свинец выносится вместе с выхлопными газами в виде бромида свинца $PbBr_2$. Смесь тетраэтилсвинца с этилбромидом или дибромпропаном называется *этиловой жидкостью*, а бензин с такой добавкой называется *этилированным*. Чтобы отличить этилированный бензин от обычного, его окрашивают. Добавка всего 0,1% тетраэтилсвинца может повысить октановое число бензина на 10 единиц. В авиационные

бензины добавляют до 0,3% тетраэтилсвинца. Стандартные смеси изооктана с добавкой тетраэтилсвинца также используют для оценки бензина с октановым числом выше 100.

Таблица 8

Требования к характеристикам автомобильного бензина

Характеристики автомобильного бензина	Нормы в отношении бензина «евро»			
	класса 2	класса 3	класса 4	класса 5
Массовая доля серы, мг/кг, не более	500	150	50	10
Объемная доля бензола, %, не более	5	1	1	1
Концентрация железа, мг/дм ³ , не более	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация марганца, мг/дм ³ , не более	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация свинца, мг/дм ³ , не более	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Массовая доля кислорода, %, не более	-	2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов, %, не более:				
ароматических	-	42	35	35
алкенов	-	18	18	18
Октановое число, не менее	92	95	95	95
Давление паров, кПа, не более:				
в летний период	-	45-80	45-80	45-80
в зимний период	-	50-100	50-100	50-100
Объемная доля оксигенатов, %, не более:				
метанола	-	отсутствие	отсутствие	отсутствие
этанола	-	5	5	5
изопропанола	-	10	10	10
третбутанола	-	7	7	7
изобутанола	-	10	10	10
эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле	-	15	15	15

Однако $Pb(C_2H_5)_4$ – соединение высокотоксичное: предельно допустимая концентрация его паров в воздухе равна всего $0,005\text{мг/м}^3$. Ядовитые соединения свинца сильно загрязняют придорожные участки земли. Все это привело к полному запрещению этилированного бензина в странах Евросоюза и к значительному ограничению его применения в качестве автомобильного топлива в ряде других стран.

В России требования к выбросам вредных веществ автомобильной техникой определены техническим регламентом «Экологическая безопасность колёсных транспортных средств, выпускаемых в обращение на территории Российской Федерации, в отношении выбросов вредных (загрязняющих) веществ», принятым 12.10.2005 г. В таблице 8 представлены требования технического регламента к качеству автомобильных бензинов.

В настоящее время разработаны другие, менее токсичные антидетонаторы, например, $Fe(C_2H_5)_2$, $Mn(CO)_3(C_2H_5)$, $[Ni(CO)(C_2H_5)]_2$. К сожалению, эти антидетонаторы пока не нашли широкого применения из-за слишком высокой себестоимости и сложностей при эксплуатации: они образуют твердый нагар на стенках цилиндров в значительно бóльших количествах, чем тетраэтилсвинец.

Таким образом, современный автомобильный бензин – это сложная смесь углеводородов, полученных в различных процессах переработки нефти, и специальных добавок.

Для ракетных и дизельных двигателей, наоборот, наиболее ценными является топливо с нормальной цепью углеродных атомов, обладающее наименее низкой температурой воспламенения. Это качество принято оценивать *цетановым числом*. Углеводород $n-C_{16}H_{34}$ имеет цетановое число 100, а легко воспламеняющийся метилнафталин – 0. Таким образом, **цетановое число** представляет собой содержание (в % по объему) *n*-гексадекана (цетана) в смеси с метилнафталином, которая по температуре воспламенения эквивалентна испытываемому дизельному или ракетному топливу.