

Природные источники и физические свойства углеводородов

Начнем наше путешествие в мир органических веществ со знакомства с поистине удивительной жидкостью. Хотя, на первый взгляд, черная густая, да к тому же неприятно пахнущая маслянистая жидкость вряд ли может показаться вам достойной внимания. Кстати, по-английски она так и называется *oil*, то есть масло. Но эта неприглядная с виду *oil* определяет политику целых государств, за обладание ею ведутся войны, благодаря ей вырастают сказочные состояния. Джордж Рокфеллер в 1865 году был владельцем маленького заводика по ее переработке. Через пять лет он стал миллионером, через десять его состояние составило 100 миллионов долларов, а к началу двадцатого века он уже был миллиардером. Да что там люди! Целые страны, например, Объединенные Арабские Эмираты, обладающие большими запасами этого жидкого ископаемого, разбогатели за счет его продажи.

Видимо, вы уже догадались, что эта жидкость – *нефть*, которую по праву называют “черным золотом”. Изучив тему “Углеводороды”, вы узнаете, что такое нефть, получите представление о свойствах веществ, ее составляющих и, надеемся, поймете, почему нефть так важна. Кроме того, значительное внимание мы будем уделять еще одному важному ископаемому: спутнику и родственнику нефти. Это – природный газ, который используется, например, на кухнях жилых домов в газовых плитах.

Нефть по своему составу – жидкость очень сложная. Это смесь, в которую входит около 1000 различных веществ! Нефти из различных месторождений сильно различаются по своему составу. Однако основную часть всех нефтей составляют 3 группы углеводородов – *алканы*, *циклоалканы* и *арены*. Помимо углеводородов в состав нефти входят гетероциклические органические соединения, содержащие серу, кислород, азот, а также вода и неорганические примеси (растворенные соли и частицы глины, песка, известняка). В нефти, кроме того, растворены газы, которые выделяются при ее добыче на нефтяных месторождениях – нефтяные попутные газы. Они, как и природный газ, содержат углеводороды, а также примеси неорганических веществ (азот, углекислый газ, сероводород, немного гелия и др.)

Алканы – углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} . Вам, конечно, знакомо другое название этого класса соединений – *парафины*. Парафин, из которого делают свечи – это смесь алканов с достаточно длинным углеродным скелетом: от 18 до 35 атомов углерода в молекуле. Часто эти соединения называют предельными, или насыщенными углеводородами.

Химическая формула первого члена семейства алканов – *метана* – CH_4 . Метан – основной компонент природного газа (до 95 % по объему). Кроме метана, в природном и нефтяных попутных газах содержатся другие алканы, являющиеся газами при нормальных условиях, – этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и бутаны C_4H_{10} . Предельные углеводороды-газы не имеют ни цвета, ни запаха. Если вы когда-нибудь пользовались газовой плитой, то последнее предложение вас наверняка смутило: ведь в случае утечки “пахнет газом”. Газ на кухне обладает характерным и неприятным запахом. Оказывается, в природный газ, который используют в быту, специально добавляют небольшие количества сильно пахнущего вещества – меркаптана CH_3SH . Смесь природного газа с воздухом взрывоопасна. Когда газ из трубопровода попадает в закрытое помещение (комнату или кухню), достаточно зажечь спичку, чтобы произошел сильный взрыв. Поэтому важно вовремя обнаружить присутствие газа в воздухе. А проще всего это можно сделать по запаху добавленного к природному газу меркаптана.

Метан и другие газы-алканы образуются при разложении остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха. Подходящие условия для этого создаются, например, на болотах. Пузыри болотного газа, который состоит в основном из метана, поднимаются на поверхность болота и шумно лопаются. Люди научились проводить процесс, который происходит на болотах, искусственно – в специальных баках. Образующийся газ, состоящий на 50 – 70 % из метана, называют биогазом. Пока в России выгоднее добывать природный газ, однако, известно, что запасы его ограничены и, видимо, в недалеком будущем будет развиваться производство биогаза. Ведь этот метод позволяет получать ценное горючее из органических отходов, в большом количестве образующихся на фермах и птицефабриках.

Метан распространен не только на Земле. Он обнаружен в атмосфере других планет Солнечной системы: Сатурна, Юпитера, Урана и Нептуна, а также в облаках космической пыли и газа.

Алканы, в состав молекул которых входит более четырех атомов углерода, слишком “тяжелы”, чтобы быть газами. Они содержатся в нефти. Обычно от 30 до 50 % углеводородов нефти – это алканы.

Циклоалканы – класс циклических углеводородов с общей формулой C_nH_{2n} , где $n = 3, 4, 5, \dots$. В состав нефти очень часто входят углеводороды, молекулы которых содержат циклы из пяти и шести атомов углерода:



или, в другой записи:



У циклоалканов есть и другое название – нафтенy, поскольку они впервые были получены из нефти.

Простейший представитель соединений класса **аренов** – бензол, углеводород состава C_6H_6 . Важным источником аренов, помимо нефти, является *каменноугольная смола* – смесь летучих органических соединений, которую выделяют из каменного угля, сильно нагревая его без доступа воздуха (этот процесс называется *коксованием*).

Физические свойства углеводородов. Температуры плавления и кипения углеводородов в целом увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в молекуле.

Углеводороды, содержащие от одного до четырех атомов углерода в молекуле – это газы при нормальных условиях, от 5 до 15 – обычно жидкости и свыше 15 атомов углерода – твердые вещества.

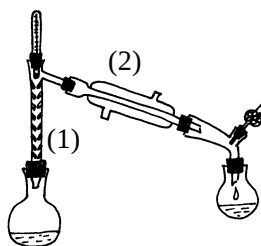
Жидкие углеводороды обладают характерным “бензиновым” запахом, ведь бензин – это смесь углеводородов, полученная из нефти.

Для того чтобы узнать, растворяются ли углеводороды в воде, можно провести простой опыт: смешать в пробирке небольшие количества бензина и воды. Если вы хорошо потрясли пробирку, то сначала жидкость будет мутной. Однако она будет быстро расслаиваться, причем капельки более легкого бензина поднимутся наверх, а вода останется в нижней части пробирки. Между слоем воды и слоем бензина хорошо будет видна граница раздела фаз. Итак, *все углеводороды (не только алканы) в воде нерастворимы и все они легче воды*, то есть плотность углеводородов меньше единицы.

Кстати, вы наверняка видели, что происходит с бензином или нефтью, пролитыми на поверхность лужи или реки. Легкий бензин растекается по поверхности воды, образуя очень тонкую радужную пленку. По оценкам экологов, в Мировой океан попадает ежегодно около 10 млн. тонн нефти. Загрязнение Мирового океана углеводородами происходит, прежде всего, из-за морских перевозок нефти с помощью танкеров. При погрузке, разгрузке, чистке танкеров часть нефти теряется. Кроме того, случаются и аварии танкеров, при которых в море сразу выливается очень большое количество нефти. По данным спутниковой фотосъемки, радужной пленкой покрыта уже треть поверхности Мирового океана. Из-за этой пленки возникают очень серьезные экологические проблемы: нарушается контакт поверхности воды с воздухом, уменьшается количество растворенного в воде кислорода и поэтому гибнут обитатели рек и морей. Кроме того, пленка нефти на поверхности воды уменьшает испарение воды на 60 %, то есть усиливается нагрев водной поверхности. Воздушные массы, проходя над нагретой водой, также нагреваются сильнее и при этом мало насыщаются водяными парами – пленка мешает. На континенты такой воздух принесет меньше осадков. Так тоненькая пленка на поверхности океана может изменять климат целых материков.

Перегонка нефти. Нефть – это смесь большого числа различных веществ, и выделить из нее отдельные соединения довольно сложно. Для этого используют перегонку (дистилляцию) нефти. Метод основан на том, что разные жидкости кипят при разных температурах, причем температура кипения каждого вещества при постоянном давлении имеет строго определенное и постоянное значение. Так, при давлении 0,1 МПа вода кипит при температуре 100°C. Если воду кипятить, она интенсивно испаряется, а нелетучие примеси, например, растворенные соли, остаются в колбе. Собрав пары, получают дистиллированную, почти не содержащую растворенных веществ воду. Схема простейшего лабораторного прибора для перегонки изображена на рис. 1.

Углеводороды, содержащиеся в нефти, имеют различные температуры кипения. Когда нефть нагревают в приборе для перегонки, сначала перегоняются вещества с наиболее низкой температурой кипения, затем с более высокой и т. д. Меняя приемные колбы можно получить несколько порций прозрачной бесцветной жидкости с разными температурами кипения. Такие порции называют **фракциями** (от английского слова *fraction* – порция).



При перегонке нефти индивидуальные вещества получить не удастся, в ней содержится много веществ с очень близкими температурами кипения. Чтобы при перегонке получить более “узкие” фракции нефти (фракции, состоящие из веществ с близкими значениями температур кипения), над колбой устанавливают вертикальную трубку, в которой пары, поднимаясь, охлаждаются и частично конденсируются на стенках. Понятно, что в первую очередь в колбу вернутся пары веществ с более высокими температурами кипения.

А если направить пары из колбы как бы по лабиринту, то разделение будет еще лучше. В лабораториях для этого используют дефлегматор (1) – трубку, внутрь которой направлены стеклянные иголки. Чем длиннее дефлегматор, чем больше в нем иголочек, тем лучше разделение.

Пары из дефлегматора попадают в холодильник (2) – длинную стеклянную трубку, охлаждаются в нем и конденсируются. Для того чтобы пары охлаждались эффективнее, через кожух (рубашку) холодильника пропускают холодную воду.

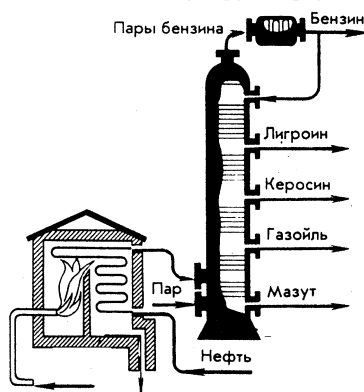
Первые нефтеперегонные заводы функционировали по тому же принципу, что и этот прибор, только нефть перегоняли, конечно, не из колбы, а из огромного чана с крышкой – перегонного куба. В XIX в. основной целью

перегонки нефти было получение *керосина* – углеводородной фракции, перегоняющейся в интервале температур примерно от 180°C до 300°C. Керосин тогда широко применяли как топливо (для керосиновых ламп, керогазов и др.).

Интересно, что более “легкая” фракция, кипящая в интервале температур приблизительно от 50 до 180°C, долгое время не находила применения. Ее обычно уничтожали сжиганием. Однако с изобретением двигателя внутреннего сгорания именно эта фракция – *бензин* оказалась едва ли не самым главным, самым ценным продуктом нефтепереработки.

На современном нефтеперерабатывающем заводе нефть непрерывно по трубопроводу подают в печь, где ее нагревают до 320 – 350°C. Нагретая нефть (смесь паров и жидкости) попадает в ректификационную колонну – это высокий цилиндр, внутри которого на разной высоте расположены горизонтальные перегородки с отверстиями, которые называют ректификационными тарелками (рис. 2).

Поднимающиеся вверх пары охлаждаются и частично конденсируются на этих тарелках. Жидкость с каждой тарелки, накапливаясь, сливается через специальное устройство. На первой тарелке конденсируются углеводороды с самыми высокими температурами кипения. А пары веществ с более низкими температурами кипения поднимаются выше, к следующей тарелке. Температура в колонне при подъеме от тарелки к тарелке уменьшается. Таким образом, сделав отводы на разной высоте колонны, можно собирать фракции нефти, каждая из которых кипит в заданных температурных пределах.



Снизу колонны собирают неперегнавшийся жидкий остаток – *мазут*, который представляет собой смесь тяжелых углеводородов. Их температуры кипения слишком высоки, углеводороды при таких температурах разлагаются. Как же перегнать вещества, которые невозможно нагреть до их температуры кипения? Известно, что температура кипения жидкости зависит от давления. Чем меньше давление, тем меньше и температура кипения. *Смазочные масла*, а также *парафин* и *вазелин*, получают перегонкой мазута при пониженном давлении (в вакуумных установках). Твердый остаток, образующийся после этого, – *асфальт* – широко используют для покрытия улиц.

Следует еще раз подчеркнуть, что каждое чистое вещество при данном давлении имеет строго определенные температуры плавления и кипения. Однако нефтепродукты – это обычно смеси разных веществ, поэтому они характеризуются интервалом температур кипения, причем для разных видов нефтепродуктов этот интервал различен. Например, если бензин кипит при температуре 80 – 150°C, то это означает, что при 80°C начинают кипеть самые легкие углеводороды, входящие в состав этого бензина, а при 150°C выкипают все компоненты. Интервал температур кипения различен у разных сортов бензина. Он зависит даже от климата и времени года. Дело в том, что важной характеристикой бензина является давление его насыщенных паров. Если оно мало – двигатель заводится с трудом. Поэтому в “зимнем” бензине должно быть достаточно много легколетучих углеводородов. Летом же такой бензин использовать неэкономично – больше испарение, больше потери, больше пожароопасность.