ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

ЛЕКЦИЯ 9. ТЕМА 2.2. УГЛЕВОДОРОДЫ И ИЗ ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ

Углеводородами называются органические соединения, молекулы которых построены исключительно из атомов углерода и водорода. Углеводороды составляют основу всех классов органических соединений и являются главной составляющей природных источников энергии и сырья — нефти, природного газа и каменного угля. По характеру связей между атомами углерода углеводороды подразделяются на предельные (алканы), непредельные (алкены, алкадиены, алкины) и ароматические (арены).

Алканы

Алканы (предельные углеводороды, парафины) — углеводороды, в молекулах которых атомы углерода соединены одинарными связями, а все прочие валентности насыщены атомами водорода. Общая формула гомологического ряда — C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$).

Гомологический ряд

Гомологами называются соединения, сходные по строению и химическим свойствам, отличающиеся на одну или несколько групп CH_2. Первые члены ряда: метан CH_4, этан C_2H_6, пропан C_3H_8, бутан C_4H_{10}, далее — пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан. С увеличением молекулярной массы температуры плавления и кипения закономерно возрастают: при нормальных условиях первые четыре члена ряда — газы, C_5–C_{15} — жидкости, более тяжёлые — твёрдые вещества.

Изомерия и номенклатура

Начиная с бутана алканы проявляют структурную (углеродную) изомерию: для бутана существуют две изомерные формы (н-бутан и изобутан), для пентана — три, а число изомеров быстро растёт с увеличением числа атомов углерода. По систематической номенклатуре ИЮПАК название строят из корня, указывающего длину главной цепи, суффикса «-ан» и приставок, обозначающих заместители с указанием их положений. Главная цепь — самая длинная углеродная цепь, а нумерация выбирается так, чтобы старшие младшие номера получили заместители: например, 2,3-диметилгексан.

Химические свойства

Алканы характеризуются высокой химической инертностью, обусловленной прочностью σ-связей C–C и C–H и низкой поляризуемостью молекул. Типичные реакции — замещение, горение и разложение.

Горение. Метан и этан сгорают с образованием диоксида углерода и воды с выделением большого количества теплоты, что определяет их использование как топлива:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

При недостатке кислорода образуются монооксид углерода или сажа.

Реакции замещения. В под действием света (или при нагревании) алканы вступают в реакцию замещения с галогенами. Метан последовательно хлорируется с образованием смеси галогенопроизводных:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

Реакция протекает по свободнорадикальному механизму. Галогенопроизводные метана — хлорметан, хлороформ, тетрахлорметан — применяются как растворители и сырьё для органического синтеза.

Разложение. При нагревании выше 1000 °C метан разлагается (пиролиз) с образованием углерода и водорода:

$$CH_4 \xrightarrow{t} C + 2H_2$$

Реакция крекинга высших алканов приводит к разрыву углеродной цепи и образованию низших алканов и алкенов.

Дегидрирование. При нагревании в присутствии катализаторов (Cr_2O_3, Ni) от алканов отщепляется водород с образованием непредельных углеводородов. Так, из этана получают этилен:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow{t,\ кат.} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

Применение

Метан, этан, пропан и бутан в составе природного и попутного газа используются как высококалорийное топливо и бытовое газоснабжение. Пропан-бутановая фракция — топливо для двигателей и сырьё для синтеза. Алканы C_1–C_4 — сырьё для получения водорода, непредельных углеводородов и органических синтезов; жидкие алканы — компоненты моторных топлив, растворители.

Алкены

Алкены (олефины) — непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь C=C. Общая формула — C_nH_{2n} ($n \geq 2$). Родоначальник ряда — этилен (этен) C_2H_4, молекула которого содержит плоский фрагмент с sp^2-гибридными атомами углерода.

Получение этилена

Основной промышленный способ — каталитическое дегидрирование этана и пропана при 400–600 °C. В лабораторных условиях этилен получают дегидратацией этанола (отщеплением воды при нагревании с концентрированной серной кислотой выше 140 °C) и дегидрогалогенированием галогенопроизводных. Особый способ — деполимеризация (термическое разложение) полиэтилена: при пиролизе полимерная цепь расщепляется с

регенерацией мономерного этилена, что рассматривается как путь химической переработки полимерных отходов.

Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

Ряд алкенов: этилен, пропилен (пропен), бутены, пентены и далее; состав отражает формула C_nH_{2n}. Для алкенов характерны изомерия углеродного скелета, положение двойной связи и цис-транс-изомерия (геометрическая). Номенклатура строится так же, как для алканов, но главная цепь обязательно включает двойную связь, а её положение указывается цифрой с наименьшим номером: бутен-1, бутен-2, 2-метилпропен.

Химические свойства этилена

Горение. Этилен горит светящимся пламенем с образованием диоксида углерода и воды; из-за повышенного содержания углерода пламя менее полное, чем у метана.

Качественные реакции. Этилен обесцвечивает бромную воду за счёт присоединения брома по двойной связи с образованием 1,2-дибромэтана, а также обесцвечивает раствор перманганата калия, окисляясь до двухатомного спирта — этиленгликоля (реакция Вагнера). Обе реакции служат качественными пробами на непредельность.

Гидратация. При присоединении воды в присутствии кислотных катализаторов (реакция протекает по правилу Марковникова) этилен образует этанол — основа промышленного производства спирта:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$$

Полимеризация. Под действием давления, температуры и инициаторов этилен полимеризуется с образованием полиэтилена:

$$n CH_2{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

Применение

Этилен — один из важнейших продуктов нефтехимии: на его основе получают полиэтилен, этиленгликоль (антифризы, синтетические волокна), этанол, винилхлорид (поливинилхлорид), стирол. Низкая химическая активность полиэтилена и его пластичность обусловили применение в упаковке, трубопроводах, изоляции.

Алкадиены и каучуки

Алкадиены — углеводороды, содержащие две двойные связи. Наибольшее значение имеют сопряжённые диены, у которых двойные связи разделены одной одинарной: бутадиен-1,3 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен). Сопряжение двойных связей придаёт молекулам особую реакционную способность и стабильность.

Химические свойства. Бутадиен-1,3 и изопрен, как все непредельные углеводороды, обесцвечивают бромную воду. Главная реакция — полимеризация по схеме «голова к хвосту» с образованием полимеров каучукового типа:

$$n CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH{=}CH-CH_2-)_n$$

Натуральный каучук представляет собой природный полимер изопрена — цис-полиизопрен, получаемый из млечного сока (латекса) гевеи. Синтетические каучуки (бутадиеновый, изопреновый, бутадиен-стирольный) получают полимеризацией сопряжённых диенов и их сополимеров. При вулканизации — нагревании каучука с серой — линейные макромолекулы сшиваются поперечными связями, и образуется резина: прочный, эластичный материал, устойчивый к температурным воздействиям. Резина используется в шинах, приводных ремнях, изоляции, уплотнителях.

ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

Алкины. Ацетилен

Алкины — углеводороды с одной тройной связью C≡C общей формулы C_nH_{2n-2}. Простейший представитель — ацетилен C_2H_2, молекула которого линейна, а атомы углерода находятся в sp-гибридизации. Ацетилен получают пиролизом метана (реакция Зелинского: $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$ при ~1500 °C) или карбидным способом — гидролизом карбида кальция.

Химические свойства.

• **Горение.** Ацетилен горит очень ярким коптящим пламенем; температура пламени в смеси с кислородом достигает 3000–3500 °C, что используется при газовой сварке и резке металлов.

• **Обесцвечивание бромной воды** — качественная реакция на тройную связь (присоединение галогенов).

• **Присоединение хлороводорода.** Присоединение протекает по правилу Марковникова; при присоединении одного моля HCl образуется винилхлорид CH_2=CHCl — мономер для производства поливинилхлорида.

- **Гидратация.** В присутствии солей двухвалентной ртути ацетилен присоединяет воду с образованием уксусного альдегида (реакция Кучерова):

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{cat.} CH_3CHO$$

Для алкинов и алкадиенов характерна **межклассовая изомерия**: вещества состава C_4H_6 могут существовать как алкин (бутин) и как алкадиен (бутадиен-1,3).

Применение ацетилена: газовая сварка и резка, синтез винилхлорида, уксусной кислоты, растворителей.

Арены. Бензол

Арены (ароматические углеводороды) содержат бензольное кольцо — циклическую систему с сопряжёнными π-связями. Простейший представитель — бензол C_6H_6, молекула которого представляет собой плоский правильный шестиугольник с делокализованной электронной плотностью. Это обусловливает особый характер реакций: для бензола преимущественны реакции замещения, а не присоединения.

Химические свойства бензола.

• **Горение.** Бензол горит коптящим пламенем вследствие высокого массового содержания углерода: $C_6H_6 + 7{,}5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$.

- **Галогенирование.** В присутствии катализатора (хлорид железа) бензол взаимодействует с хлором с замещением атома водорода и образованием хлорбензола:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

- **Нитрование.** При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот образуется нитробензол — сырьё для производства анилиновых красителей:

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Применение бензола: производство этилбензола (стирол, полистирол), фенола, капролактама, красителей, лекарственных средств, растворителей. Бензол токсичен и относится к канцерогенным веществам, поэтому его применение строго регламентировано.

ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

Природные источники углеводородов

Природный газ

Природный газ представляет собой смесь газообразных углеводородов; основная составляющая — метан (80–97 %), наряду с которым присутствуют этан, пропан, бутан, а также примеси азота, диоксида углерода и сероводорода. Природный газ — наиболее экономичное и экологически чистое из ископаемых топлив: при сгорании он не образует твёрдых частиц и даёт минимальные выбросы диоксида серы. Он используется в отоплении и энергетике, как моторное топливо и как сырьё химической промышленности (получение водорода, аммиака, метанола, ацетилена, сажи).

Нефть

Нефть — жидкое природное ископаемое топливо, маслянистая жидкость тёмного цвета с характерным запахом, плотностью 0,80–0,90 г/см³. По современным представлениям нефть имеет биогенное происхождение: она образовалась из продуктов разложения органического вещества древних морских организмов под действием температуры и давления. Состав нефти: углеводороды (алканы, циклоалканы, арены), а также кислород-, серо- и азотсодержащие органические соединения.

Переработка нефти начинается с ректификационной перегонки (первичная переработка) — разделения на фракции в ректификационных колоннах на основе различия температур кипения компонентов:

- газовая фракция (температура кипения ниже 40 °C) — пропан, бутан;
- бензиновая фракция (40–180 °C) — жидкие алканы C_5–C_{10}, топливо для двигателей;
- лигроин, керосин, дизельное топливо (180–350 °C);
- мазут — остаток, из которого перегонкой под пониженным давлением получают соляровые и масляные фракции, а также гудрон (сырьё для асфальта).

Первичная перегонка не изменяет состава углеводородов, поэтому для повышения выхода ценных моторных топлив применяют вторичную переработку: термический и каталитический крекинг (расщепление тяжёлых молекул на более лёгкие, в том числе непредельные), риформинг (превращение алканов в арены для повышения октанового числа бензина).

Нефтепродукты

Из фракций нефти получают моторные топлива (бензин, керосин, дизельное топливо, соляровое масло), смазочные масла (веретённое, машинное, цилиндровое), вазелин, парафин, нефтяной битум, кокс. Попутные газы и продукты пиролиза служат сырьём основного органического синтеза — источником этилена, пропилена, бутадиена и аренов, на основе которых создаются пластмассы, синтетические каучуки, волокна, растворители и десятки тысяч других продуктов.

Углеводороды различных классов — алканы, алкены, алкадиены, алкины и арены — образуют единую систему, в которой свойства определяются характером связей между атомами углерода: от прочных одинарных связей алканов до кратных связей непредельных соединений и ароматической системы бензола. Природные источники — природный газ и нефть — обеспечивают и энергетические потребности общества, и сырьевую базу органического синтеза, а рациональная и полная переработка нефтяного сырья является важнейшей задачей современной химической технологии.