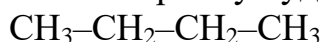


3. Вуглеводні нафт і нафтопродуктів.

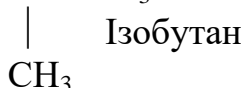
Алкани, циклоалкани та ацени

Алкани. Парафінові вуглеводні (інші назви – метанові, алкани) мають загальну формулу C_nH_{2n+2} , де n – кількість атомів вуглецю. Чотири перших представники цього ряду (метан, етан, пропан і бутан) у нормальних умовах є газами, вуглеводні, які мають від 5 до 15 атомів вуглецю, – рідинами; а більш високомолекулярні – твердими тілами.

Алкани можуть мати нормальну будову у вигляді нерозгалуженого ланцюга або ізомеричну будову – у вигляді розгалуженого ланцюга.



Бутан



Алкани від C_5 до C_9 , які входять до складу бензинових фракцій, у звичайних умовах є рідинами. У середніх фракціях нафти виявлено алкани від C_{11} (ундекан) до C_{20} (ейкозан).

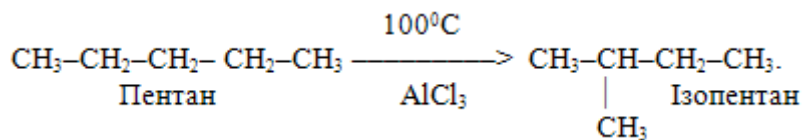
Нафтові парафіни являють собою суміш переважно алканів із числом вуглецевих атомів у молекулі понад C_{16} (температура плавлення вище $27^\circ C$), а основним компонентом церезинів є нафтенові вуглеводні (високомолекулярні ацени) з малою кількістю алканів.

Алкани є достатньо інертними до багатьох хімічних реагентів. Алкани природного газу при температурі біля $600^\circ C$ розщеплюються з розривом зв'язків та утворенням алкенів та алканів, але з меншою кількістю вуглецевих атомів у молекулі, ніж у вхідних. Реакції проводяться при високій температурі (піроліз) або при нижчій температурі, але над каталізатором (дегідрування), у результаті отримують етилен, пропілен, бутілени, бутадієн, ізопрен – основну сировину для виробництва спиртів, пластмас, синтетичного каучуку.

Крекінг (від англ. *cracking* – розщеплення) – це процес хімічного розщеплення нафтових вуглеводнів при високих температурах чи у присутності каталізаторів, внаслідок чого відбувається розрив зв'язків між атомами і утворюються вуглеводні, які можуть мати меншу кількість атомів вуглецю в молекулі, кратні зв'язки чи розгалужений ланцюг.

Залежно від умов проведення процесу розрізняють:

- високотемпературний крекінг ($T = 530-600^\circ C$; $0,12-0,60$ МПа, тривалість процесу $0,5-3$ с);
- низькотемпературний крекінг ($T = 440-500^\circ C$; $1,9-3,0$ МПа; тривалість процесу $90-200$ с);
- каталітичний крекінг ($T = 470-530^\circ C$; $70-370$ кПа; тривалість $2,5-5$ с; алюмосилікатні каталізатори);
- електрокрекінг – розщеплення алканів (найчастіше метану і етану) під дією електричного розряду ($T = 1000-1300^\circ C$, $P = 0,14$ МПа, тривалість $0,010,1$ с);

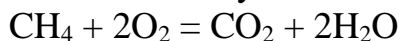


Ізомеризацією низькомолекулярних алканів над каталізатором отримують ізобутан та ізопентан – високооктанові компоненти бензинів, дегідроциклізацією алканів C₆-C₇ отримують ацени і циклопентани, електрокрекінгом, термічним крекінгом й окислювальним крекінгом із метану отримують ацетилен, окисненням газоподібних, рідинних і твердих алканів отримують метанол, ізопропіловий спирт, етилетилкетон, оцтову кислоту, оцтовий ангідрид, формальдегід, етанол, етиленгліколь, дихлоретан, жирні кислоти, жирні спирти, гідроперокси, алкілперокси та ін.

Нормальні алкани, які містять не більше 10 атомів вуглецю в молекулі, сульфуються в сульфокислоти. Фотохімічним, каталітичним і термічним хлоруванням газоподібних і рідинних алканів отримують алкілхлориди, які використовують для різних синтезів.

Алкани вступають у реакції сульфохлорування, флуорування, нітрування, фосфонілювання, у результаті яких отримують продукти, котрі служать сировиною для отримання інших продуктів (миючі засоби, пластифікатори, деемульгатори, бактерициди, поверхнево-активні речовини, розчинники, вибухові речовини, кормові білки та ін.).

Усі насичені вуглеводні горять і можуть бути використані як паливо.



Суміш метану з повітрям є дуже вибухонебезпечною (особливо при співвідношенні 1:10).

Деякі вуглеводні схильні до детонації, тобто до надзвичайно швидкого, раптового розкладання (вибуху) при стисканні горючої суміші (у суміші з повітрям) у циліндрі двигуна, що не дає змоги досягнути високого ступеня стиску горючої суміші (збільшення ступеня стиску підвищує потужність двигуна). Ізомери з дуже розгалуженим ланцюгом детонують значно трудніше, ніж ізомери з нерозгалуженим ланцюгом.

Циклоалкани (циклопарафіни) – це насичені вуглеводні із замкнутим карбоновим ланцюгом, які утворюють гомологічний ряд C_nH_{2n}, де n ≥ 3.

Циклоалкани – дуже характерний для природних нафт клас вуглеводнів. Їх вміст у нафті складає від 25 до 75%. Для нафтових нафт характерним є високий (до 60% і більше) вміст циклоалканів у всіх фракціях; алканів у цих нафтах мало, смоли й асфальтени також наявні в обмежених кількостях.

Залежно від розміру цикла циклоалкани поділяють на групи:

- **мали цикли**, головний ланцюг яких складається із трьох чи чотирьох атомів вуглецю – їх називають відповідно *три-* та *чотиричленними* циклами;
- **нафтени**, до яких належать *п'яти-* і *шестичленні* цикли;
- **великі цикли** – замкнуті насичені вуглеводні, цикли яких утворені із 7 та більше атомів вуглецю.

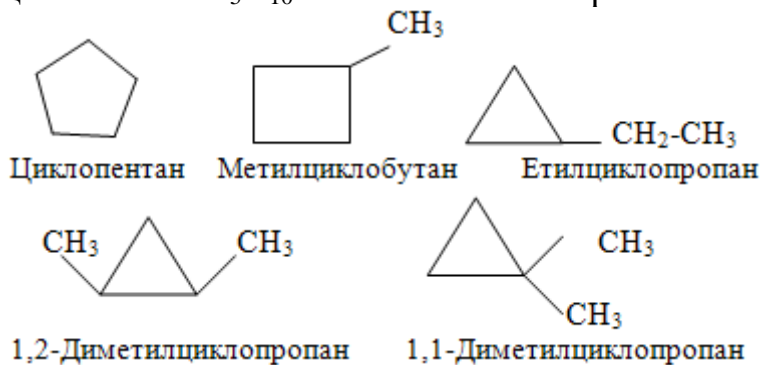
Назви циклоалканів формуються на основі назв відповідних алканів з додаванням префіксу *цикло*. При наявності замісників нумерацію починають від радикалу з більшою кількістю атомів С чи від більш розгалуженого радикалу:



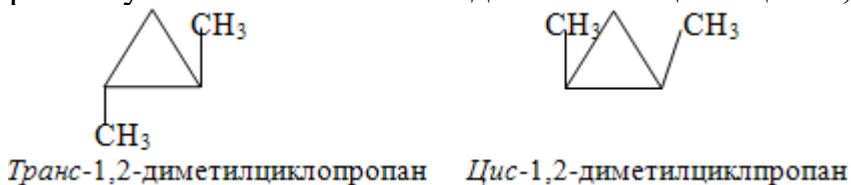
Ізомерія

Циклоалкани виявляють два види внутрішньокласової ізомерії.

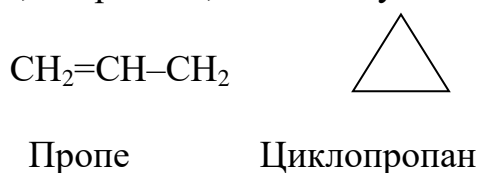
Структурна ізомерія зумовлюється різними розмірами циклу, кількістю, характером і взаємним розташуванням замісників, наприклад, для циклоалканів C_5H_{10} можливі такі ізомери:



Просторова (або геометрична) ізомерія пов'язана із різним розташуванням замісників відносно площини цикла, наприклад:



Крім того, циклоалкани мають і міжкласові ізомери – **метамери** – з алкенами, наприклад, для складу C_3H_6 :

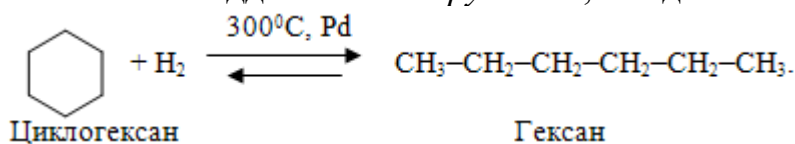


Фізичні властивості

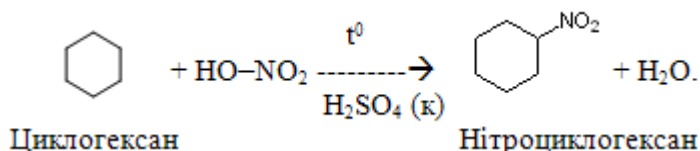
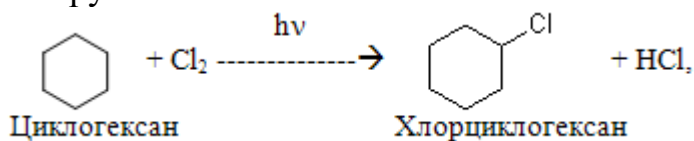
За звичайних умов циклоалкани C_3-C_4 – гази, C_5-C_{16} – рідини, а починаючи з C_{17} – тверді речовини. Температури плавлення та кипіння циклоалканів вищі, ніж у алканів з тією ж кількістю атомів вуглецю. У воді вони практично не розчиняються, але все ж таки ледь краще, ніж алкани. Всі

циклоалкани горючі. Циклопропан має досить приємний запах і виявляє слабку наркотичну дію.

Нафтени – це п'яти і шестичленні цикли, які завдяки стійкості будови виявляють, в основному, здатність до реакції заміщення. Однак у жорстких умовах вони піддаються і *гідруванню*, яке дає низький вихід продукту:

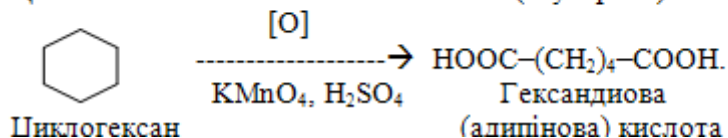
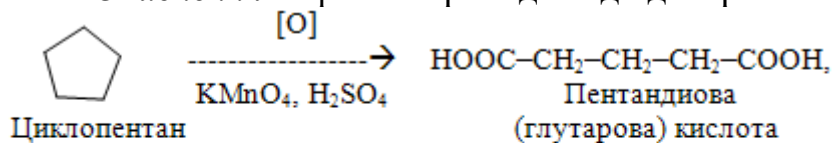


Серед реакцій заміщення найбільш важливими є процеси *галогенування* і *нітрування*:



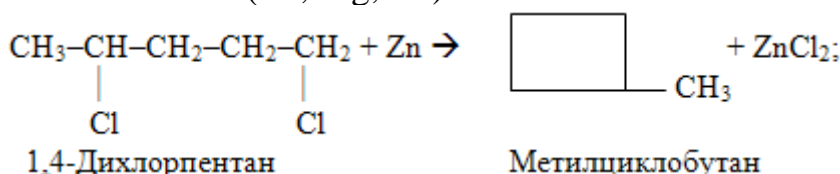
Нітроциклогексан добувають у великих промислових кількостях, оскільки його використовують як напівпродукт у виробництві капролактаму.

Окиснення нафтенів приводить до дикарбонових кислот:

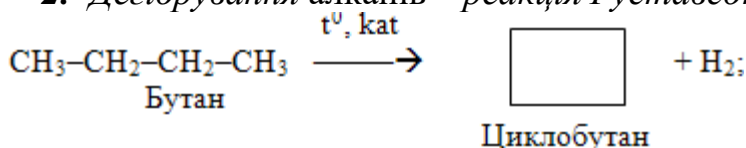


Одержання циклоалканів

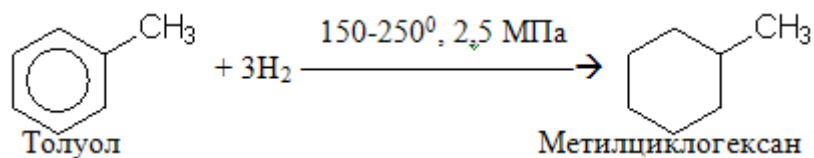
1. *Дегалогенування* ізольованих дигалогеналканів при дії на них активними металами (Zn, Mg, Na):



2. *Дегідрування* алканів – *реакція Густавсона*:



3. *Гідрування* моноароматичних вуглеводнів



Головний напрямок використання циклоалканів – одержання на їх основі дикарбонових кислот, які є напівпродуктами у багатьох виробництвах органічних сполук. Так, циклопропан у великих кількостях витрачається на добування оцтової кислоти, циклогексан – у виробництві капролактама. Циклоалкани нафтових фракцій є основним джерелом для отримання ароматичних вуглеводнів (риформінг), капролактаму, адипінової кислоти та ін.

Арени. Ароматичні вуглеводні (інші назви – бензольні, арени) мають одне або більше бензольних кілець. До цих кілець можуть бути приєднані (із заміщенням атомів водню) інші радикали. Загальна формула цих вуглеводнів C_nH_{2n-x} , де $x \geq 6$.

Арени відносяться до ряду органічних сполук із замкнутим ланцюгом атомів вуглецю (або карбоциклічних сполук) і характеризуються наявністю в молекулах особливого циклічного групування із шести атомів вуглецю – бензольного ароматичного ядра. Таке групування надає цим сполукам особливих хімічних властивостей, які називають ароматичними властивостями.

Простішими з карбоциклічних сполук є циклічні вуглеводні ароматичного ряду – бензол C_6H_6 і його гомологи, наприклад, толуол (метилбензол) $C_6H_5-CH_3$ й етилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_3$, склад яких відповідає загальній формулі C_nH_{2n-6} .

Вміст аренів у різних нафтах змінюється в широких межах і становить, як правило, від 15 до 50%; належать вони до різних гомологічних рядів, але представлені в нафтах бензолом і його гомологами, а також похідними бі- й поліциклічних вуглеводнів.

У нафтах містяться й гібридні вуглеводні, які містять не тільки ароматичні цикли та алканові ланцюги, але й насичені цикли.

Для аренів найбільш характерними є реакції заміщення: нітрування, сульфування, галогенування, алкілірування й ацилірування, нітросування тощо.

Арени, перш за все бензол, толуол, ксилоли, відносяться до найбільш великотонажних нафтохімічних продуктів.