

ЛЕКЦІЯ №1

ВСТУП

З давних-давен людству були відомі різні жири, олії, смоли, цукристі речовини, оцет, барвники природного походження. Для їх добування використовували природні органічні речовини й найпростіші методи. З винограду було добуто вино, під час бродіння останнього – оцет, із цукрової тростини – цукор. Стародавні народи вміли готувати скипидар, застосовуючи для цього примітивні способи відгонки; приготувляли спиртні напої з меду, барвники з морських молюсків і рослин тощо. Однак це були переважно суміші природних органічних сполук, а чисті органічні сполуки добули значно пізніше.

Згодом алхіміки вдосконалили методи очищення і виділення природних органічних речовин, завдяки чому було виділено окремі органічні речовини в чистому вигляді. Так, застосовуючи вдосконалені методи перегонки вина та виноматеріалів, арабським алхімікам у IX–X ст. вдалося виділити майже чистий винний (етиловий) спирт.

У 70-х роках XVIII ст. у чистому вигляді було виділено вже цілий ряд органічних речовин: із сечі людини (Руелл) – кристалічний карбамід, а із сечі корови й коня (Лібіх) – гіпурову кислоту. Перші хіміки, в університетах, розпочали спроби добути органічні речовини з неорганічних. Такі спроби закінчувалися невдачею, що й дало підставу шведському вченому І.Я. Берцеліусу (1779–1848) висунути віталістичну (від лат. *vita* – життя) теорію “життєвої сили”. Він вважав, що органічні речовини можуть утворюватися не тільки під впливом звичайних фізичних і хімічних законів, але для їх утворення потрібна особлива “органічна життєва сила організмів”. Звідси й походить поняття “органічна речовина”, тобто речовина, яка виробляється живими організмами, а хімію, що вивчала ці речовини, почали називати органічною хімією, яка як наука виникла на початку XIX ст. Однак досить скоро було доведено, що погляди віталістів помилкові. 1824 року німецький хімік Ф. Велер, нагріваючи диціан з водою, синтезував органічну речовину – щавлеву кислоту, а 1828 року з неорганічної речовини – ціаніду амонію – отримав органічну речовину – сечовину. 1842 року російський хімік М. Зінін отримав анілін; 1845 року німецький учений Г. Кольбе – оцтову кислоту; 1854 року французький хімік М. Бертло синтезував жири; а 1861 року О. Бутлеров добув першу синтетичну цукристу

речовину. Ці нові досягнення синтезу в хімії остаточно відкинули віталістичну теорію Берцеліуса. Вони показали, що немає принципової хімічної відмінності між органічними й неорганічними сполуками.

Органічні речовини складають головну частину маси живої природи. До них належать жири, олії, целюлоза, лігнін, крохмаль, цукри, білки, нуклеїнові кислоти та інші. Відносно недавно, 100–120 років тому, було встановлено, що ці речовини, а також інші важливі природні сполуки (каучук, природні смоли, целюлоза тощо), утворені великими органічними молекулами – макромолекулами.

Основою хімії органічних сполук є органічний синтез, завдяки якому проходить постійний розвиток й оновлення органічної хімії як науки. Основний і тонкий органічний синтез за останній період дозволив отримати нові класи органічних сполук, що не зустрічаються в природі, наприклад мономери, олігомери, полімери, гуму, а також синтезувати штучні та синтетичні аналоги особливо важливих органічних речовин природного походження.

Виникли нові галузі промисловості – синтетичного каучуку й полімерів, штучних і синтетичних волокон, лаків і барвників. Пізніше були синтезовані нові за властивостями полімерні композиційні матеріали, елементоорганічні речовини, вуглецеві волокна, що дають матеріали з новими, унікальними властивостями, яких не існує в природі.

Сучасна форма викладання органічної хімії для студентів напряму “Хімія” на початку третього тисячоліття вимагає певного перегляду. Це пов’язано, у першу чергу, з переорієнтацією системи вищої освіти на рівень магістра, що потребує вдосконалення теоретичної підготовки з таких фундаментальних дисциплін, як математика, фізика, хімія. Не викликає сумніву доцільність такого підходу для фахівців указанного напрямку. Високий рівень знань з предмета хімія забезпечує майбутньому фахівцеві можливість найкращого засвоєння дисциплін професійного спрямування та дозволяє кваліфіковано вирішувати питання, пов’язані із синтезом нових сполук і розширенням можливостей їх застосування, для потреби новітніх технологій хімічного виробництва. Ґрунтовні знання з органічної хімії дають змогу студентові надалі повноцінно засвоїти основи дисциплін загально хімічного та прикладного напрямів, такі

як хімія високомолекулярних сполук, методи органічного синтезу, аналіз органічних речовин, механізми органічних реакцій тощо.

У запропонованому підручнику автори спробували стисло викласти основи хімії органічних сполук на сучасному рівні розвитку цієї науки, що відповідало б програмовим вимогам курсу за напрямом підготовки “Хімія” для вищих навчальних закладів I–IV рівнів акредитації.

Основу для змісту підручника складають детальні курси лекцій з механізмів органічних реакцій, органічної хімії хлорорганічних сполук, хімії органічних барвників та хімії високомолекулярних сполук, які викладають автори підручника в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.

Підручник складається із чотирьох частин. У першій частині наведені теоретичні основи органічної хімії та механізми органічних реакцій. У другій частині описані фізичні, хімічні властивості, способи одержання й використання аліфатичних вуглеводнів та їх похідних. У третій частині охарактеризовані сполуки зі змішаними функціями та циклічні й ароматичні органічні речовини. У четвертій частині наведені теоретичні питання та практичні завдання для самоконтролю з усього курсу хімії органічних сполук.

Ми вдячні рецензентам за зауваження та пропозиції до нашої книги, які повною мірою були враховані при редагуванні та формуванні підручника.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Органічна хімія – наука про експериментальні дослідження та теоретичні обґрунтування властивостей і хімічних перетворень сполук карбону та їх похідних. Крім карбону й гідрогену, органічні сполуки можуть містити у своїй структурі органогени: О, N (часто до них відносять S, P) та інші елементи.

Органічна хімія, за визначенням О.М. Бутлерова, займається встановленням порядку сполучення атомів і їх просторовим розміщенням у молекулах та взаємним впливом один на одного, а також

вивчає якісний і кількісний склад, фізичні властивості й хімічну реакційну здатність органічних речовин.

Уже в давнину людина вміла отримувати з вина оцет, виділяти з рослин та тварин – барвники (індиго, пурпур, шафран), різні олії (оливкову, трояндову), крохмаль, скипидар. У кінці XVIII ст. були одержані індивідуальні речовини: щавлева, винна, яблучна кислоти, гліцерол. Інтенсивний розвиток промисловості в Європі у XVIII–XIX ст. привів до формування органічної хімії як самостійної науки. Унаслідок цього була створена хімічна промисловість, яка виробляє синтетичні барвники, вибухові речовини, медикаменти, отрутохімікати, полімерні матеріали, пальне, розчинники, лакофарбні матеріали й т. д.

Тепер одержанням органічних речовин зайнято багато галузей промисловості: нафтова, газова, нафто- і коксохімічна, харчова, фармацевтична, текстильна. Тому промисловий синтез можна умовно розділити на три групи:

1. *Основний* (важливий) органічний синтез, який базується на переробці сировини нафто-, газо- і коксохімічних виробництв. У результаті одержують моторне паливо й мастила, мономери, розчинники, миючі засоби та напівпродукти.

2. *Тонкий* органічний синтез – включає переробку продуктів основного органічного синтезу та виробництво ліків, барвників, отрутохімікатів, вітамінів, гормонів.

3. *Виробництво високомолекулярних сполук* – охоплює переробку мономерів як продуктів основного органічного синтезу та виробництво синтетичних каучуків, смол, волокон, пластмас, біополімерів і лакофарбних матеріалів.

1.1 Основні сировинні джерела органічної хімії

До основних сировинних джерел для синтезу органічних сполук належать нафта й нафтопродукти, природний і попутний газ, кам'яне та буре вугілля, сланці й торф, а також сировинні матеріали рослинного та тваринного походження.

Нафта й природний газ стали відомі людині за багато століть до нашої ери. У давнину вони використовувалися для різноманітних цілей. Нафту вживали як мастило, ліки (шкірні й ревматичні захворювання), для освітлення приміщень, як запалювальний засіб на

війні, як цемент у будівництві, для осмолювання човнів, для бальзамування мертвих тощо. Виділення природного газу на поверхні називали “вічними вогнями” і вважали священними. До середини XIX ст. нафту видобували з природних та штучних колодязів. Промисловий видобуток нафти розпочався після масового впровадження буріння свердловин, яке дозволило одержувати її з більших глибин. Перший у світі промисловий видобуток нафти зі свердловини реалізовано у 1859 році (штат Пенсільванія, США), а в Україні – у 1893 році (Борислав).

Нині нафту й газ використовують, в основному, за двома напрямками:

- 1) паливно-енергетичній галузі промисловості, тобто для одержання різних видів пального (бензину, керосину (гасу), дизельного пального, мазуту, побутового газу), а також для мастил та олій. При цьому частка нафти й газу в паливно-енергетичному балансі світу становить близько 70 % (нафта – 48 %, газ – 22 %) і майже 15 % як мастильні матеріали;
- 2) як сировину для хімічної промисловості. З нафти й газу одержують більше ніж 7 000 видів продукції, а саме: мастила, синтетичні волокна, пластмаси, синтетичний каучук, фарби, ліки, хімікати, дорожні бітуми, ізоляційні матеріали, вибухові речовини, добрива, обгорткові матеріали, сажу, клей, миючі засоби, вуглекислоту та інші.

Без перебільшення можна сказати, що нафта й газ є джерелом речовин, які складають основу існування і науково-технічного прогресу людства. З кожним днем їх значення все більше розширюється і поглиблюється, вони охоплюють усі сфери життя.

Нафта – природна рідка суміш вуглеводнів різної будови з домішками сульфуровмісних, оксигеновмісних і нітрогеновмісних органічних сполук. Нафта являє собою маслянисту рідину темно-коричневого кольору, нерозчинну у воді. Переважну більшість усієї добутої нафти переробляють на пальне та мастила (80–90 %). Однак з року в рік збільшується кількість нафти, яку використовують як сировину в органічному синтезі (10–20 %).

Нафта складається із суміші парафінових, циклопарафінових і ароматичних вуглеводнів та їх похідних. До оксигеновмісних сполук належать нафтенові кислоти, феноли, асфальто-смолисті речовини.

Сульфуровмісні сполуки знаходяться, переважно, у вигляді гідрогенсульфіду, тіолів, сульфідів, тіофенів. Нітрогеновмісні сполуки – у вигляді гомологів піридину та хіноліну. Компонентами нафти є також розчинені в ній гази, вода та мінеральні солі.

Сира нафта, що поступає на нафтопереробний завод, спочатку проходить процеси підготовки до переробки, які включають стадії зневоднення, знесолення та стабілізації.

Природний газ (метан) широко застосовуються як паливо з великою теплотворністю, але при цьому є важливою хімічною сировиною. Його основні перетворення побудовані на практичному використанні метану в промисловості органічного синтезу, де він є одним з найдешевших сировинних продуктів.

Попутний газ містить від 80 до 97 % метану, 0,5–4 % етану, до 1,5 % пропану, бутану та інших вуглеводнів.

З газу піролізом добувають ацетилен, синтез-газ (суміш CO і H₂), водень, газову **сажу** (ультрадисперсний карбон), хлоропохідні метану й етану. Ректифікацією за низької температури з природного газу виділяють етан, пропан, бутан, які використовують як пальне та сировину для органічного синтезу.

Кам'яне вугілля є важливим джерелом ароматичних та гетероциклічних сполук. Під час коксування кам'яного вугілля (нагріванні без доступу повітря) утворюються чотири основні продукти: кокс, кам'яновугільна смола, амоніачна вода, коксовий газ. Кам'яновугільна смола шляхом фракційної перегонки поділяється на декілька фракцій.

Коксовий газ складається з метану, етилену, пропілену, водню та оксиду карбону. Крім того, в 1 м³ коксового газу міститься приблизно 30 г бензену й 10 г толуену (табл.1.1). Для добування суміші рідких гідрокарбонів використовують процес гідрування кам'яного вугілля, який проходить за 450–500 °C і тиску 300 МПа.

Таблиця 1.1

Продукти перегонки кам'яновугільної смоли

Фракції перегонки	Температура кипіння, 0 °C	Основні продукти
Легка олива	до 170	Ароматичні вуглеводні (бензен, толуен, ксилени)
Середня олива	170–230	Феноли
Важка олива	230–270	Нафтален

Антраценова олива	270–340	Антрацен
Залишок	–	Пек

Органічні речовини рослинного та тваринного походження

– клітковина, крохмаль, вуглеводи, рослинні олії, терпени, смоли та інші продукти життєдіяльності рослин. Органічні речовини тваринного походження (жири, білки, ферменти, гормони) також використовують як сировину для органічного синтезу.

Перспективним джерелом органічних сполук є океан, оскільки в морських рослинах і планктоні міститься основна маса органічних речовин нашої планети. Набувають усе більшого значення продукти сільського та лісового господарства. Актуальним є питання про використання органічних відходів хімічних виробництв і побутових відходів як сировини для продуктів органічного синтезу та палива. Це дозволяє перейти до більш прогресивних безвідходних, ресурсозберігаючих технологій, підвищує їх екологічний рівень і є критерієм науково-технічного розвитку цивілізованого суспільства.

Але основним джерелом сировини для одержання синтетичних продуктів залишаються нафта й природний газ.

На самому початку розвитку нафтової промисловості нафту й попутний газ використовували тільки як паливо. Тепер сира нафта в первинному вигляді майже не знаходить цільового застосування і справжню цінність набуває лише після переробки в моторне паливо, мастила, оливи й продукти органічного синтезу. Нині з нафти й газу одержують десятки тисяч різних речовин і їх кількість постійно зростає.

Хімічна переробка нафти та попутних газів в останні роки склалась як самостійний науково-технічний напрям, який називається нафтохімічним синтезом або нафтохімією.

Вирішення завдань синтезу високомолекулярних матеріалів немислимо без забезпечення мономерами. Природно, що величезні масштаби виробництва полімерних і синтетичних матеріалів можливо досягти, якщо сировина буде доступна й дешева. Такою сировиною є тільки нафта й природний газ. Тому хімічні процеси з переробки вуглеводнів з нафти та газу, які приводять до одержання ненасичених вуглеводнів, хлорорганічних сполук, нітрогено- і оксигеновмісних сполук, мають дуже важливе значення.

Проведені в останні десятиріччя численні роботи з дослідження нафти й газу, вивчення хімічних перетворень нафтових вуглеводнів відкрили перед нафтохімією нові широкі горизонти. Тільки тепер можна оцінити геніальність виразу Д.І. Менделєєва: “Нафта не паливо: палити можна і асигнаціями”. Більше сотні років тому великий учений передбачив ефективність хімічної переробки нафти.

1.2 Склад нафти і газу

Нафта й природний газ (надалі – газ) стали відомі людині за багато століть до нашої ери. У давнину вони використовувалися для різноманітних цілей.

Згадки про виділення нафти й газу з гірських порід зустрічають у різних рукописах. У працях Геродота, Плутарха, Плінія описуються нафтові джерела, що знаходилися на берегах Мертвого моря, у Сирії, Персії, Індії, Середній Азії і на берегах Каспійського моря. У старовину нафту застосовували в медицині, військовій справі, будівництві.

Сучасна концепція органічного походження нафти виглядає так. Процес нагромадження осадів у водному середовищі супроводжується відкладанням органічної речовини – в основному відмерлих решток найпростіших тварин і рослин. При цьому найбільш сприятливою і необхідною умовою є накопичення органічної речовини в так званих нафтоматеринських (нафтопродукуючих) породах. Це, переважно, глинисто-карбонатні осади, що нагромаджуються в ділянках тривалого й сталого прогину території в умовах відновного (анаеробного) середовища, і збагачені відкладення органічної речовини ($C_{org} > 1\%$). У цьому стані досягається повна ізоляція осадів від земної поверхні (від кисню повітря) непроникними товщами порід. Окрім того, тривале занурення і значні товщі осадів сприяють збільшенню тиску й температури, що є однією із неодмінних умов для перетворення органічної речовини в нафту чи газ.

Процес перетворення органічних речовин у вуглеводні проходить за декілька стадій. На першій стадії (нагромадження) органічних речовин відбувається, головним чином, за рахунок біохімічних процесів мікроорганізмів. На другій стадії вони переміщуються з нафтопродукуючих товщ у колектори. Під впливом різних внутрішніх і зовнішніх джерел енергії вуглеводні у вільному або розчиненому стані мігрують по колекторах або тріщинах (3 стадія), заповнюючи пастки й утворюючи поклади (4 стадія – акумуляції).

Залежно від характеру прояву подальших тектонічних рухів та інших геологічних процесів, ці поклади консервуються (5 стадія) або руйнуються (6 стадія), розсіюючись у літосфері чи атмосфері.

З моделей неорганічного походження нафти найбільшого поширення одержала модель, згідно з якою нафта й газ утворюються з реакційних сумішей H_2 , CO , CO_2 , CH_4 та інших найпростіших сполук карбону в результаті здійснення реакцій типу



Крім того, можливі реакції полімеризації радикалів: CH^\cdot , CH_2^\cdot , CH_3^\cdot та ін. Припускають, що ці перетворення відбуваються в роздроблених глибинними розломами ділянках літосфери, де проходять процеси накопичення і перетворення реакційної суміші та утворюється надлишковий тиск відносно енергетичних потенціалів порових і пластових тисків. За певних надвисоких тисків в осередку продукти реакції можуть з нього виділятися і нагромаджуватись у пастках.

Розглядаючи хімічний склад нафти, розрізняють:

1. **Елементний склад**, тобто кількісний вміст хімічних елементів, що утворюють нафту. У нафті обов'язково є 5 хімічних елементів: карбон, гідроген, сульфур, нітроген й оксиген за різкої кількісної переваги карбону та гідрогену (у сумі більше 90 % за масою).

Склад нафти різних родовищ неоднаковий. Середній елементний склад "світлої" нафти такий:

- карбон – 82–87 % (мас.);
- гідроген – 11–14 %;
- сульфур – до 3 % (рідко до 5–8 %);
- нітроген – до 2 %;
- оксиген – до 1 %.

Сульфур, нітроген й оксиген, які входять у склад органічних сполук, називають гетероатомами. Хоча вміст гетероатомів у нафті незначний, їх вплив на склад нафти дуже великий. Нафти, які вміщують 1 % оксигену й 2 % органічного сульфур, на 30–40 % складаються з неуглеводневих сполук. У нафті виявлено також до 50 мікроелементів – металів і неметалів (найбільше з них ванадію, нікелю, молібдену).

2. Груповий склад, тобто вміст різних груп хімічних сполук, які є в нафті. При цьому виділяється вуглеводневий і неуглеводневий склад.

Вуглеводневий склад нафти служить важливою характеристикою, яка визначає тип нафти, оскільки вуглеводні здебільшого переважають над іншими класами речовин.

У нафті виділяють 3 групи (класи) вуглеводнів:

- 1) алкани (парафіни), із загальною формулою C_nH_{2n+2} . Це ланцюгові насичені вуглеводні (тобто такі вуглеводні, у яких усі валентності карбону повністю насичені), що здатні лише до реакцій заміщення.

За нормальних умов (0°C і 760 мм рт. ст.) алкани являють собою: від C_1 до C_4 – гази; від C_5 до C_{15} – рідини; від C_{16} і вище – тверді речовини (парафіни й церезини). Починаючи з бутану, метанові вуглеводні поділяються на:

- а) нормальні (з прямим ланцюгом), наприклад, *n*-бутан:



- б) ізомерні (з розгалуженим ланцюгом), наприклад ізобутан:

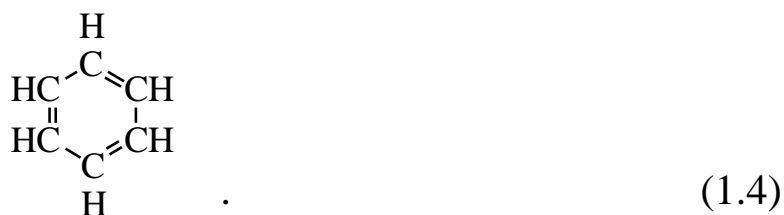


Вуглеводні метанового ряду складають основну частину сирової нафти. Парафінові нафти мають найменшу густину й найбільшу теплотвірну здатність;

- 2) нафтенів (поліметиленові, або циклоалкани, або циклопарафіни) із загальною формулою C_nH_{2n} . Це – насичені вуглеводні, які мають в основі замкнуте кільце (цикл) з метиленових (CH_2) груп. Найчастіше в нафті трапляються циклопентани й циклогексани та їх похідні. До кілець можуть приєднуватися аліфатичні ланцюжки. За звичайних температур нафтенів вуглеводні стійкі.

Будь-який вуглеводень, що складається з радикалів метанового ряду та включає хоча б один цикл нафтенового ряду, належить до нафтенового вуглеводню;

- 3) ароматичні, або арени, із загальною формулою C_nH_{2n-6} . Це – ненасичені циклічні вуглеводні, в основі яких лежить бензенове кільце:



Ці вуглеводні досить стійкі, але вони більш хімічно активні в порівнянні з метановими й нафтеновими вуглеводнями, оскільки мають подвійні зв'язки між атомами карбону, що зумовлює їх здатність до реакцій приєднання і полімеризації. Під час нагрівання ці гідрокарбони розкладаються з переходом у насичені вуглеводні.

Крім того, у нафті є гібридні нафтеново-ароматичні вуглеводні, які вміщують цикли різних типів. Якщо вуглеводень має хоча б один цикл ароматичного ряду, то його відносять до ароматичного.

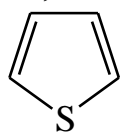
Ароматичні вуглеводні завжди присутні в нафті, але рідко переважають у її складі над іншими гідрокарбонами.

3. Невуглеводневі сполуки нафти поділяють на такі, які можна описати точною хімічною формулою, і ті, структура яких не може бути визначена однозначно. До перших відносять сполуки, які містять сульфур, нітроген й оксисен, до других – смолисті речовини та домішки.

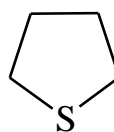
3.1. Сульфуровмісні сполуки. Сульфур у нафті знаходиться у вигляді:

а) неорганічних форм – елементна сірка S (колоїдний розчин); гідрогенсульфід H_2S ;

б) органічних форм – тіоли (тіоспирти) R-SH (мають сильний неприємний запах, їх додають у побутовий газ); сульфід R-S-R ; дісульфід R-S-S-R ; тіофени і тіофани:



тіофен



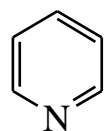
тіофан

(1.5)

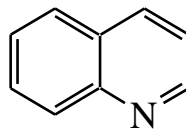
Елементна сірка (сульфур), гідрогенсульфід і тіоли належать до так званої “активної сірки” через їхню здатність реагувати з металами й викликати їх корозію. Це знижує якість нафти з великим вмістом сульфуру й, відповідно, її ціну. Нафта з високою густиною звичайно вміщує сульфур більше, ніж легка нафта. Близько третини всієї нафти, що видобувають у світі, містить більше 1 % сірки. При переробці нафти по паливно-мастильному варіанту великий вміст

сірки заважає її використанню в цих продуктах нафтопереробки, тому нафту та нафтопродукти спеціально очищають від сірки.

3.2. Нітрогеновмісні сполуки. До них належать різноманітні нітрогеновмісні сполуки. Найчастіше в нафті знаходяться піридин (C_5H_5N) і хінолін (C_9H_7N):



піридин



хінолін

(1.6)

Вміст у нафті елементного нітрогену пояснюється присутністю в ній розчинених газів, оскільки азот є звичайним інертним компонентом природного газу.

3.3. Оксигеновмісні сполуки. Оксиген буває в нафті в таких формах:

- вільний кисень;
- нафтенові кислоти – $R(COOH)_n$ – це сполуки нафтового циклу з карбоксильною групою, де $R - C_6H_5$, а $n=1-4$;
- феноли C_6H_5OH – похідні ароматичних вуглеводнів, у яких один або декілька атомів гідрогену бензенowego ядра заміщені гідроксильною групою $-OH$;
- жирні карбонові кислоти та їх похідні $R(COOH)$, де $R - C_nH_{2n-1}$, а $n=1-16$.

Переважна частина оксигеновмісних сполук знаходиться у фракціях прямої перегонки нафти, починаючи з важкого гасу.

Смолисто-асфальтенові речовини концентруються у важких нафтових залишках – гудронах і бітумах. Залежно від глибини відбору фракцій дистилятів і природи нафти смолисто-асфальтенові речовини складають від 40 до 60–70 % важкого нафтового залишку. Найбільш багаті смолами й асфальтенами молоді нафти нафтоароматичного або ароматичного типу, особливо смолисті (до 50 %) нафти Казахстану, Середньої Азії, Росії та ін.

4. Парафіни. Вищі парафіни (C_{18}) – це тверді продукти білого або жовтого кольору, що складаються переважно з парафінових вуглеводнів нормальної будови. За температурою топлення розрізняють парафіни рідкі ($<27^\circ C$) і тверді ($28-70^\circ C$). У ланцюгах рідких парафінів міститься від 9 до 18 атомів карбону, вони на 90–99 % складаються з *n*-алканів і киплять у межах $180-370^\circ C$. Тверді парафіни – кристалічні продукти, що містять від 18 до 40 атомів

карбону в ланцюзі. Окрім *n*-алканів (75–98 %), у твердих парафінах містяться ізоалкани, яких значно менше від нафтових і ще менше від ароматичних вуглеводнів з довгими бічними ланцюгами. Молекулярна маса парафінових вуглеводнів складає 350–520.

З підвищенням температури топлення парафінів в'язкість їх збільшується, і якщо число атомів карбону в молекулі 40, в'язкість їх складає близько 8 мм²/с при 100°C. Густина індивідуальних парафінових вуглеводнів за температури їх топлення однакова й коливається від 777 до 782 кг/м³.

Під час переходу парафіну з твердого стану в рідкий його об'єм збільшується на 11–15 %. Міра зміни об'єму залежить від густини і молекулярної маси.

Очищені парафіни можуть бути матовими або прозорими. Матовість зумовлена оптичною анізотропією його кристалів, а також тріщинами між ними. У разі тривалого зберігання парафін стає прозорішим, що пояснюється перекристалізацією. До експлуатаційних властивостей належать твердість, механічна міцність, еластичність та ін. Усі вони залежать від хімічного складу, типу зв'язків між молекулами, їх будови й щільності упаковки.

1.3 Методи переробки нафти в продукти органічного синтезу

Переробка нафти. Розрізняють первинну та вторинну переробки нафти. Первинна, або пряма переробка полягає в *багатофракційній перегонці (ректифікації)*. Її проводять за атмосферного тиску, при цьому відганяють світлі нафтопродукти, назва й характеристика яких наведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Продукти прямої перегонки нафти

Фракції	Температура кипіння, °С	Число атомів карбону в молекулі вуглеводнів
Світлі нафтопродукти		
Газ	Нижче 20	C ₁ –C ₄
Петролейний ефір	20–60	C ₅ –C ₆
Лігроїн	80–100	C ₆ –C ₇
Прямогінний бензин	40–205	C ₅ –C ₁₀
Гас	175–325	C ₁₀ –C ₁₈
Дизельна фракція	275	C ₁₂ –C ₂₀
Мазут і тверді нафтопродукти		
Мастила, парафін	Нелеткі тверді речовини	C ₂₈ –C ₃₈
Асфальт		Поліциклічні

Залишок, що має температуру кипіння більше 300°C за атмосферного тиску вже не переганяється і називається мазутом. Мазут переганяється за пониженого тиску, у результаті чого одержують мінеральні мастила й парафін.

Продукти перегонки та крекінгу нафти використовують як моторне паливо або піддають більш глибокому розділенню з метою виділення індивідуальних вуглеводів, які, у свою чергу, служать вихідною сировиною для добування широкої гами різноманітних органічних сполук.

Основними типами технологічних процесів вторинної переробки нафти є:

- низькотемпературний крекінг – процес розкладу вуглеводнів за температур, нижчих 490°C; тиск – біля 20 атм, сировина – залишки перегонки нафти й важкі дистилятні фракції (мазут);
- високотемпературний крекінг – процес розкладу вуглеводнів за високого тиску й температури 500°C і вище, тиск до 50–70 атм, сировина – гасові й газойлеві фракції. Призначення процесу – одержання автомобільного бензину;
- каталітичний крекінг – каталітичний процес розкладу вуглеводнів за температури 450°C і вище, тиск атмосферний або 2–

5 атм. Призначення – одержання газу, багатого ненасиченими вуглеводнями для промисловості нафтохімічного синтезу.

- піроліз – високотемпературний процес розкладу вуглеводнів за температури 700–850°C, тиск низький. Призначення – одержання ненасичених й ароматичних вуглеводнів та смоли піролізу.

Риформінг – перетворення нормальних та циклічних парафінів нафти у ароматичні в присутності каталізаторів за 500–550°C. Призначення – облагородження низькооктанових бензинів ароматичними вуглеводнями.

Каталітичний риформінг є незамінним елементом нафтопереробного заводу. Головне призначення процесу – отримання високооктанового компонента товарного автомобільного палива з низькооктанових бензинів, що здійснюється за рахунок їх ароматизації.

Відомо, що основна маса бензинів прямої перегонки має низьке октанове число. У результаті каталітичного риформінгу цих фракцій отримують 80–85 % бензину-каталізата з підвищеним октановим числом 80–90 за моторним методом (90–100 за дослідницьким). Окрім бензинів прямої перегонки, як сировину для каталітичного риформінгу використовують дистиляти вторинного походження – бензини коксування, термічного й гідрокрекінгу.

Вихід усіх цих фракцій відносно невеликий (зазвичай 15–20 %), тому загальний об'єм сировини, що переробляють на установках риформінгу, а також потужність окремих установок не настільки великі, як за каталітичного крекінгу.

Ще однією стимулюючою реакцією до розвитку каталітичного реформінгу є потреба хімічної промисловості в моноциклічних ароматичних вуглеводнях – бензені, толуені, ксиленах й етилбензені. Основними продуктами, виробництво яких базується на цих вуглеводнях, є синтетичний каучук, миючі засоби, волокна, пластмаси та багато інших цінних матеріалів.

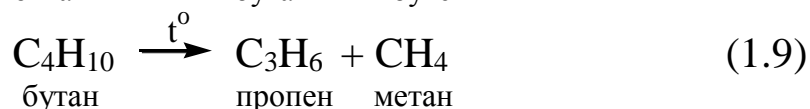
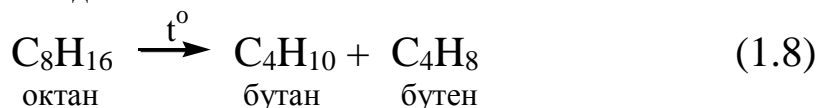
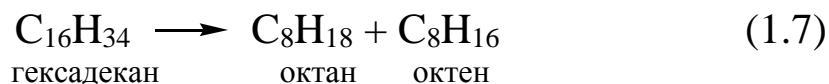
Ароматизація бензинів у процесі риформінгу здійснюється за рахунок дегідрогенізації шестичленних нафтенів і дегідроциклізації парафінів. Головною реакцією, що протікає за каталітичного риформінгу є дегідрогенізація шестичленних нафтенів. Здатність їх у присутності нікелю і металів платинової групи практично без залишку перетворюватися на відповідні ароматичні вуглеводні за 300°C була відкрита Н.Д. Зелінським ще 1911 року.

Термічний і каталітичний крекінг нафти

Вторинна переробка нафти – *крекінг* (від англ. *crack* – колоти, розщеплювати) – полягає в перетворенні висококиплячих нафтових фракцій (гас, солярове масло, мазут) у низькокиплячі бензини. У процесі крекінгу відбувається розщеплення довгих ланцюгів атомів карбону з утворенням суміші насичених і ненасичених вуглеводнів. Паралельно протікають процеси ізомеризації і циклізації.

Розрізняють два основні види крекінгу – термічний і каталітичний. Умови, хімізм і механізм цих процесів будуть розглянуті нижче (розд. 4).

У процесі крекінгу протікають також і вторинні реакції укрупнення молекул первинних продуктів розщеплення парафінів. Суть методу вторинної хімічної переробки нафтових фракцій проявляється в таких реакціях:



При термічному крекінгу нафтопродукти пропускають через піч при 470–540°C під тиском й утворюється крекінг-бензин з високим октановим числом.

При більш високих температурах процес називається піролізом. При термічному крекінгу мазуту виходить до 60 % продуктів, що складаються з низькокиплячих парафінових вуглеводнів. Такими продуктами є крекінг-бензин, крекінг-гас, газойль і гас. Одночасно утворюються важчі продукти, ніж початковий мазут: крекінг-залишок і кокс. Реакції розпаду при термічному крекінгу є основними, вони приводять до утворення цільового продукту – бензину. Смола й кокс – побічні та небажані продукти крекінгу.

Найлегше при нагріванні розкладаються важкі нафтові залишки, наприклад мазут, гудрон, значно важче – дизельні фракції, ще важче – газові фракції. Крекінг на прикладі нормального гексадекану $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (т. кип. 287°C) відбувається за схемою реакцій 1.7–1.9. Вуглеводневий ланцюг розривається переважно посередині молекули з утворенням молекули октану (т. кип. 126°C) й октену (т. кип. 123°C). Отримані вуглеводні можуть, у свою чергу, також розщеплюватися, утворюючи при цьому молекули насичених і ненасичених вуглеводнів. Октан, знаходячись у зоні високої температури, знову розщеплюється посередині молекули з утворенням бутану й бутену.

У результаті термічного крекінгу отримують гас, бензин, газойль і крекінг-залишок. Цільовим продуктом є бензин. За хімічним складом крекінг-бензини істотно відрізняються від бензинів прямої

перегонки високим вмістом ненасичених (15–20 %) й ароматичних (15–35 %) вуглеводнів, а також парафінових вуглеводнів розгалуженої будови. Завдяки наявності цих вуглеводнів, крекінг-бензини характеризуються вищими октановими числами з антидетонаційними властивостями, ніж бензини прямої перегонки, у яких вміст парафінових і нафтинових вуглеводнів невисокий.

Газойль за фракційним складом відповідає гасо-газойлевій фракції; він використовується як компонент котельного палива. Крекінг-залишок складається з парафінових (80 %) і ненасичених вуглеводнів (20 %) та містить смолянисті речовини, багатоядерні ароматичні сполуки.

В Україні відкрито більш як 270 родовищ нафти й газу. Розвідані запаси нафти в Україні оцінюються в 150 млн т, а газу – в 700 млрд. м³. У останні роки щорічний видобуток нафти в Україні становить близько 4 млн.т (при потребі 20–22 млн т), а газу – 18–20 млрд. м³ (при потребі 40–60 млрд. м³). Незважаючи на великі витрати, нафтова й газова промисловість дає компаніям значні прибутки, а хімікам сировину для синтезу органічних сполук.