

Лекція №7

Тема: Природні джерела вуглеводнів. Шляхи їх застосування.

План.

1. Нафта та природний газ.
2. Вуглехімічна сировина.
3. Основні шляхи направлення хімічної переробки нафти та альтернативні види сировини.
4. Направлене використання найбільш важливих вуглеводнів
 - а) парафіни
 - б) ненасичені алкани
5. Біологічно-активні вуглеводні.

1. Нафта та природний газ.

На сьогоднішній час запаси нафти більше 270 млрд.т.; природний газ – 61,2 триліона м³. Кожний рік добувають нафти близько 2,6 млрд.т.

Нафта складається з парафінових вуглеводнів; 5-ти, 6-ти-членних аліциклічних вуглеводнів (циклоалкани), ароматичних вуглеводнів; є деяка кількість сірчано-, киснево- та азотовмісних сполук. Сірчановмісні сполуки негативно впливають на якість палива, двигунів, мастил.

Природний газ складається з метану ((CH₄)79-98%); продукти мікробіологічного складання (етан (C₂H₆); пропан (C₃H₈), бутан (C₄H₁₀)).

Первинна переробка нафти складається з фракційної перегонки.

газ від C₁ до C₄; t⁰кип = 20⁰C

петролейний ефір C₅-C₇; t⁰кип = 20-60⁰C

бензин C₅-C₁₀; t⁰кип = 40-205⁰C

лігроїн C₆-C₇; t⁰кип = 60-100⁰C

газ (керосин) C₁₂-C₁₈; t⁰кип = 185-325⁰C

солярні мастила від C₁₂ і більше; t⁰кип > 275⁰C

З деяких видів нафти відокремлюють суміш твердих вуглеводнів – парафіни; змішуючи тверді та рідкі вуглеводні, отримують вазелін.

Бензинові та лігроїнові фракції під дією kat перетворюються в ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилол; t = 450⁰C, p = 3,5 МПа каталізатор-алюмосилікат, Pt (0,1%).

Щоб утворилися високооктанові елементи топлива; проводять алкілування.

Пентан (C₅H₁₂), гексан (C₆H₁₄), гептан (C₇H₁₆) при t = 300-400⁰C підвержені ізомеризації (kat : AlCl₃, Pt), з нормальної будови утворюються розгалужені.

2. Вуглехімічна сировина.

Буре та кам'яне вугілля є джерелом карбону. Кожний рік добувають – 2,7 млрд.т. Запаси складають близько 4300 млрд.т.

Його переробляють за наступною схемою:

- а) **суха перегонка.** Вугіль витримує нагрівання без доступу кисню (O_2) при $t = 600-800^\circ C$; утворюється кокс, рідкі та газоподібні продукти;
- б) **гідрогенізація** (кат-Fe); $t = 500^\circ C$, $p = 25$ МПа; отримують сиру нафту (75%);
- в) **газифікація** відбувається при пропусканні повітря ($t = 400^\circ C$ і $>$, p); утворюється суміш газів (CO_2 , CO , H_2).

3. Основні шляхи направлення хімічної переробки нафти та альтернативні види сировини.

На сьогоднішній час використовується близько 12% нафти для хімічної переробки. Найбільш перспективний шлях переробки – використання високомолекулярних фракцій. На основі нафти та газу отримують 70% всіх органічних продуктів.

Методи переробки:

- 1) взаємоперетворення вуглеводнів (розщеплення; алкілування; ізомеризація; циклізація);
- 2) полімеризація; улігомеризація (димеризація);
- 3) функцімеризація (окислення, гідратація);
- 4) біотехнологічні (мікробіологічний синтез кормового білка з парафінів та етанолу). Отримують етилен, пропілен.

Виробництво пластмасу становить близько 30 млн.т.; синтетичних волокон – 8 млн.т. за рік.

Значна кількість виготовляється за рахунок олефеїнів.

З нафти та газу отримують метанол (15 млн.т. за рік). На 50% дороще.

Синтетичний каучук (СК) – 10 млн.т. за рік.

Найважливіші:

стирол – 11 млн.т. за рік

етилен-оксид – 4 млн.т. за рік

пропіленоксид – 3 млн.т. за рік

уксусна кислота (CH_3COOH) – 2,5 млн.т. за рік

оцтовий альдегід ($CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$) – 2 млн.т. за рік

етиленгліколь – 2,8 млн.т. за рік

вінілацетат – 1,5 млн.т. за рік

Використовується значна кількість етилену (дешевше ацетилен $CH \equiv CH$), кат повинні бути дешеві, селективні, ефективні:

- 1) $CO + H_2$ синтез газ;
- 2) метод високотемпературного цепного хлорування.

4. Направлене використання найбільш важливих вуглеводнів.

$CO + H_2$ } синтез метанолу (отримання фосгену $COCl_2$, ізоціанатів, полікарбонатів, $HCOOH$ (мурав'їної кислоти); газ H_2 використовується для гідрування.

$C_6H_{14} \rightarrow$ синтез бензолу.

Вищі алкани

Нормальні (нерозгалужені) алкани використовуються у вигляді сполук зі сечовиною (карбамідна депарафінізація або фільтрація фракції нафти через фракційні сита).

Парафіни. При окисненні (O_2 , Mn-сполуками) парафінів отримують спирти \rightarrow карбонові кислоти \rightarrow синтетичні моючі засоби.

а) при дегідрогенізації парафінів отримують алкени. Для них специфічне те, що подвійний зв'язок знаходиться між 1-м та 2-м (останнім) вуглеводнями (α -олефіни).

При хлоруванні ($+Cl_2$) отримують поліхлорпарафіни. Якщо біля кожного атома вуглецю всі атоми гідрогену заміщені на атоми Hal, то такі сполуки називають пергалогенопохідними (використовують їх як пластифікатори, алкілюючі агенти).

б) Етилен (C_2H_4) використовують в реакції полімеризації (отримують поліетилен низької густини $\rho = 0,910-0,925$ г/см³ або високої густини $\rho = 0,925-0,940$ г/см³).

Пропілен (C_3H_6) \rightarrow пропіленовий каучук \rightarrow поліхлорвініл \rightarrow поліотірол.

C_3H_6 отримують з етилену.

З C_3H_6 синтезують поліпропілен \rightarrow акрилонітрил \rightarrow поліакрильні волокна \rightarrow гліцерин \rightarrow спирти \rightarrow ізопрен.

З 1,3-бутадієну ($CH_2 = CH - CH = CH_2$) синтезують каучук, хлоропрен.

Синтетичний каучук (СК) – еластичні полімери (отримують з дієнів), олефеїни (стирол, бутілен, акрилнітрил). Є спеціальні каучуки (уританові, фторкаучуки, полісульфідні).

Ацетилен (C_2H_2) добувають пролізом вуглеводнів (CH_4); гідролізом CaI_2 .

Із C_2H_2 синтезують \rightarrow хлорвініл \rightarrow поліхлорвініл \rightarrow полімери на основі вінілацетату \rightarrow полімери на основі акрилової кислоти \rightarrow (реакція Кучерова)

отримання уксусного альдегіду ($CH_3 - C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$) \rightarrow ізопрен \rightarrow хлоропрен \rightarrow

акрилонітрил.

5. Біологічно-активні вуглеводні.

Насичені та ненасичені вуглеводні володіють пестицидною активністю. В більшості випадків росте в ряду:

алкани < алкени < алкіни.

Пестициди – хімічні речовини, які використовують для знезараження шкідливих організмів; використовуються в сільському господарстві; медицині. Пестициди поділяють за характером дії на: **інсектициди** – засоби боротьби зі шкідливими комахами; **акарициди** – засоби боротьби з кліщами; **гербіциди** – засоби боротьби з бур'янами; **бактерициди** – засоби боротьби з бактеріями; **фунгіциди** – засоби боротьби з нижчими рослинами, зокрема з

грибами; **зооциди** – засоби боротьби з шкідливими хребетними тваринами; **нематоциди** – засоби боротьби з червами і глістами; **репеленти** – відпугуюча дія; **актраганти** – приваблююча дія; **дефоліанти** – для відпадання листя; **десеканти** – підсушувач рослин; **рострегулятори** – стимулюють та гальмують ріст.

Найбільш активні ті сполуки, які мають розгалужену структуру, маску (т) \approx 320-350 г.

Фунгіцидна та гербіцидна активність парафінів незначна.

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ має дефоліруючий ефект.

Біоцидна активність аренів більша, ніж у циклічних.

Керосин використовують як розчинник для різноманітних концентрацій інсектицидів, фунгіцидів, гербіцидів.

На основі кам'яновугільної смоли роблять препарати, які використовують у с/г, промисловості.

Алкани – вихідні сполуки біологічного синтезу білка.

Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991