

Дәріс 6 Мұнай шикізатын өңдеу процесінде пайда болатын қанықпаған мұнай көмірсутектері, шайырлы-асфальтті заттар.

Мақсаты: Мұнай өңдеу кезінде түзілетін қанықпаған көмірсутектердің спецификалық қасиеттерін зерттеу.

1. Алкендер және циклоалкендер. Қасиеттері, талдауы.
2. физикалық қасиеттері. Анықтама, зерттеу.
3. Химиялық қасиеттері. Анықтама, зерттеу.
4. Алкиндер, қасиеттері, талдауы, анықтамасы.
5. Мұнай және мұнай өнімдерінің қанықпаған көмірсутектері, отын сапасына әсері, қолданылуы

Қанықпаған немесе қанықпаған көмірсутектер – молекуласында көршілес көміртек атомдарымен байланысуға екі немесе үш валенттіліктен артық көмірсутек атомдары болатын көмірсутектер.

Қанықпаған көмірсутектер қанықпаған деп аталады, өйткені олардың молекуласында көміртегі атомдарының саны бірдей қаныққан көмірсутектерге қарағанда сутегі атомдары аз болады.

Көптік байланыстардың саны мен табиғаты бойынша қанықпаған көмірсутектер алкендерге, циклоалкендерге және алкиндерге бөлінеді.

Алкендер және циклоалкендер. Алкендер – құрамында $C=C$ қос байланысы бар қанықпаған қосылыстар. Бұрын бұл қосылыстар олефиндер деп аталды. Алкендердің жалпы формуласы C_nH_{2n} .

Бір қос байланысы бар қанықпаған циклді көмірсутектер циклоалкендер немесе циклолефиндер деп аталады (жалпы формуласы C_nH_{2n-2}).

Алкендерге және сәйкесінше циклоалкендерге құрамында екі немесе одан да көп қос байланысы бар қанықпаған көмірсутектер де жатады.

Өнеркәсіптік тазарту процестерінде алкендер алкандармен араласады. Олардың қасиеттері айтарлықтай ерекшеленеді, бұл жеке қосылыстарды бөлу және оқшаулау кезінде қолданылады.

физикалық қасиеттері. Алкендердің физикалық қасиеттері кестеде берілген.

Қалыпты жағдайда 2-, 3- және 4-көміртек атомдары бар алкендер газдар, C_5-C_{17} алкендер сұйықтар, ал келесілер қатты заттар.

Цис изомерлерінің балқу нүктелері төмен, қайнау температурасы жоғары, тығыздығы жоғары және сыну көрсеткіштері транс изомерлеріне қарағанда жоғары.

Алкендердің тығыздығы сәйкес алкандардан сәл жоғары.

Алкендер суда аз ериді, бірақ алкандарға қарағанда жақсы. Олар органикалық еріткіштерде жақсы ериді.

Алкендердің адсорбциялық қабілеті арендерге қарағанда төмен, бірақ алкандарға қарағанда жоғары. Бұл адсорбциялық хроматография арқылы мұнай өнімдеріндегі алкендерді сандық анықтауға негіз болады.

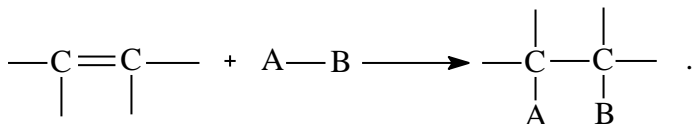
Алкендер инфрақызыл сәулелердің таңдамалы жұтылуымен сипатталады, сондықтан олардың құрылымын анықтау және орнату үшін инфрақызыл спектрлер қолданылады.

Кесте. Алкендердің физикалық қасиеттері

Аты	Температура балқу температурасы, 0С	Температура қайнау, 0С	Тығыздығы d_{n20}

Этилен (этен)	-169,4	-103,8	0,570
пропилен (пропен)	-185,2	-47,7	0,610
Бутилен (бутен-1)	-185,4	-6,3	0,630-10
цис-бутен-2	-139,3	3,7	0,644-10
Транс-бутен-2	-105,8	0,9	0,660
Изобутилен	-140,8	-6,9	0,626
Амилин (пентен-1)	-165,2	30,1	0,611
Гексилен (гексен-1)	-139,8	63,5	0,673
циклопентен	-136,1	44,2	0,772
Циклогексен	-103,5	82,9	0,811
Дивинил (бутадиен-1,3)	-108,9	-4,47	0,658 (00 С кезінде)
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	-146,0	34,07	0,681 (00 С кезінде)

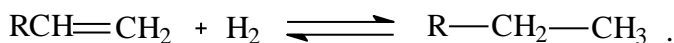
Химиялық қасиеттері және қолданылуы. Алкендердің химиялық қасиеттері қос байланыстың болуымен анықталады. Қос байланысқа әртүрлі реагенттер әсер еткенде, онша берік емес π -байланыс үзіліп, екі күшті σ -байланыс түзіледі. Ол үзілген кезде бөлінген көміртегі валенттіліктеріне байланысты басқа атомдар немесе атомдар топтары қосылады, яғни. Алкендерге қосылу реакциялары тән:



1. Сутегінің қосылуы (каталитикалық гидрлеу)

Алкендерге немесе циклоалкендерге сутектің қосылуы алкандарға немесе сәйкесінше циклоалкандарға әкеледі:

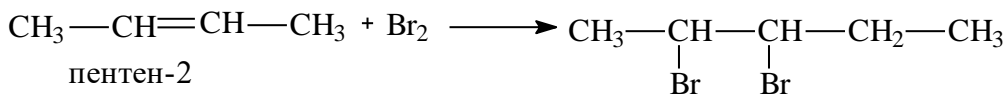
мысық-р



2. Галогендеу

Алкендер қалыпты жағдайда галогенді, әсіресе хлор мен бромды қосады. Нәтижесінде көрші көміртегі атомдарында галогендер бар алкандардың дигалогенді туындылары түзіледі.

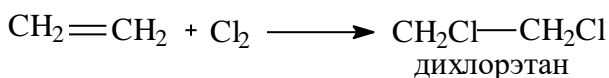
Алкендердің броммен реакциясы мұнай өнімдеріндегі қанықпаған қосылыстарды сапалы анықтау үшін қолданылады, өйткені бұл әрекеттесу кезінде бромның қоңыр ерітіндісі түссізденеді:



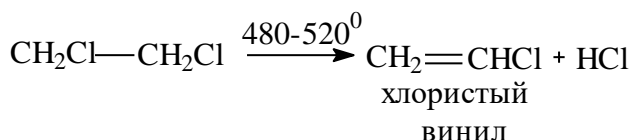
2,3-дибромпентан

Бром мен йодтың қосылу реакциясы да реакцияға түскен бром мен йодтың эквиваленттік мөлшерін анықтауға негізделген мұнай өнімдеріндегі алкендерді бром және йод саны әдістерімен сандық анықтауға негіз болады.

Пластмассалар, каучуктар, еріткіштер алуда алкендерді хлорлаудың маңызы зор. Этиленді хлорлау арқылы еріткіш – дихлорэтан алынады:

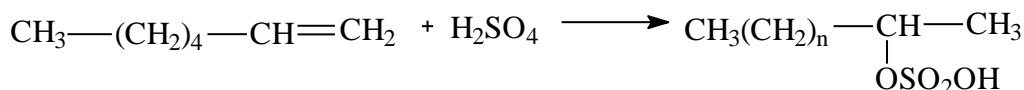


Винилхлорид дихлорэтаннан алынады - ПВХ пластмассаларын өндіру үшін маңызды өнім:



3. Сульфондау

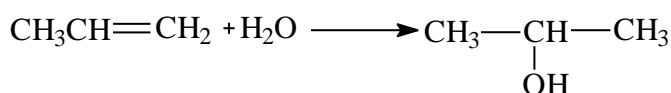
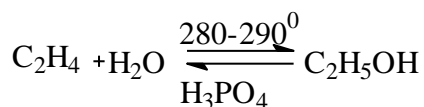
Алкендер мен циклоалкендерге күкірт қышқылын қосу Марковников ережесі бойынша жүреді: реагенттің теріс бөлігінің атомы сутегі атомдарының ең аз санымен байланысқан көміртегі атомына қосылады. Реакция нәтижесінде күкірт қышқылының қышқылды эфирлері (алкилсульфаттар) түзіледі, олар беттік белсенді заттарды алу үшін қолданылады:



Реакция сонымен қатар мұнай өнімдерінде тазарту және алкендерді анықтау үшін қолданылады. Бұл үшін концентрациясы 80-90% күкірт қышқылы қолданылады, өйткені концентрлі қышқыл да арендермен әрекеттеседі.

4. Ылғалдандыру

Алкендерді гидратациялау арқылы - су қосу арқылы - өнеркәсіпте бір атомды спирттер алынады: этил, изопропил және т.б.:

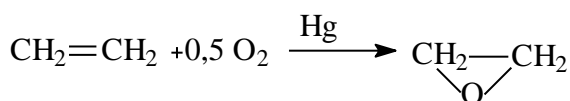


Олардың ең маңыздысы этил спирті синтетикалық каучук, полимерлер, күрделі эфирлер өндірісінде еріткіш ретінде, отын, мұздануға қарсы және т.б.

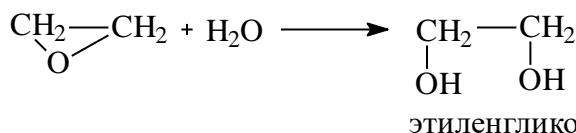
Майдың қалдығын ығыстыру үшін этил, изопропил және басқа спирттер қолданылады. Олар ұңғымаларды қышқылмен өндеу кезінде қышқылдарға қосылады, бұл сазды жыныстардың ісінуінің төмендеуіне әкеледі. Бұл қабатқа қышқылдың әсер ету радиусын арттыруға, ұңғыма түбінен реакция өнімдерін шығаруды жеңілдетуге және қышқылмен өндеудің тиімділігін арттыруға көмектеседі.

5. Тотығу

Этилен оксиді этиленді тотықтыру арқылы түзіледі:

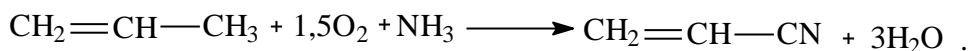


Этилен оксиді негізінен этиленгликоль алу үшін қолданылады:



Ол полиэфирлі талшықтарды, этаноламиндерді, беттік белсенді заттарды, антифриздерді өндіру үшін қолданылады.

Пропилен мен аммиак қоспасы тотыққанда акрилонитрил түзіледі – синтетикалық каучук пен химиялық талшықтар үшін маңызды мономер (нитрон), мұнай-химия өнеркәсібінде кеңінен қолданылатын полимерлер:

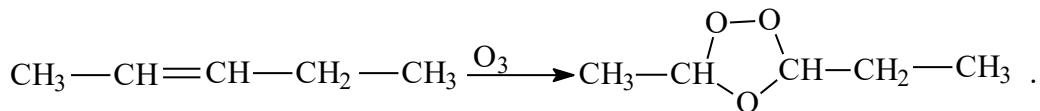


Алкендердің полимерлену реакцияларының өнеркәсіптік маңызы зор.

Циклоалкендер мен алкадиендер қос байланысқа тән жоғарыда аталған реакциялардың барлығына қабілетті.

б. Озоначия

Озон алкендерге бөлме температурасында сандық түрде қосылады. Сонымен қатар, мұнай өніміндегі алкендермен бірге болатын ароматты көмірсутектер іс жүзінде озонмен әрекеттеспейді:

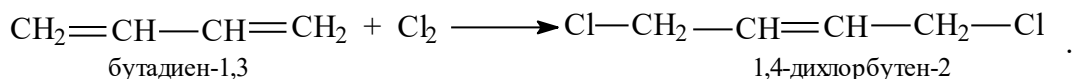


Мұнай өнімдеріндегі алкендерді сандық анықтау алкендердің озондалу реакциясына негізделген.

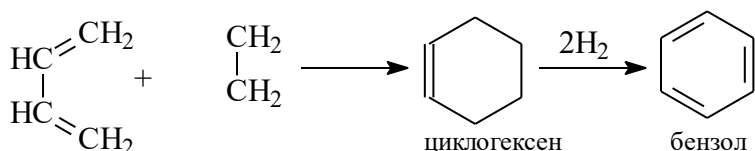
Циклоалкендер мен алкадиендер қос байланысқа тән жоғарыда аталған реакциялардың барлығына қабілетті.

Бірақ қос байланысы бар қанықпаған қосылыстар қос және жалғыз байланыстардың конъюгациясына байланысты бірқатар ерекше белгілерге ие. Бұл, ең алдымен, қосу реакциясына әсер етеді.

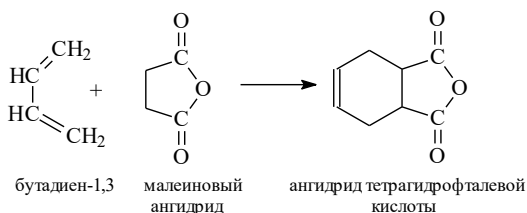
Галогендер, сутегі және басқа реагенттер конъюгацияланған байланыстары бар алкадиендерге әсер еткенде, олар экстремалды көміртек атомдарына қосылады және молекуланың ортасында жалғыздың орнына жалғыз қос байланыс пайда болады:



Алкенді конъюгацияланған қос байланысы бар диенге қосу реакцияларының (диен синтезінің реакциялары) маңызы зор:

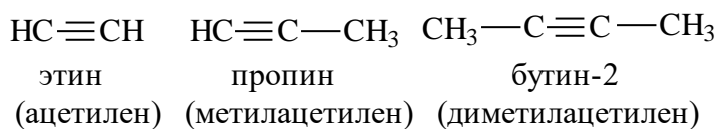


Бұл реакция алкандарды термиялық өңдеу кезінде арендердің түзілуінің негізінде жатыр. Диендердің диен синтезінің малеин ангидридімен реакциясы диендерді бөлуге және олардың мұнай өнімдерінде сандық анықтауға негізделген, өйткені алынған өнім кристалды зат болып табылады:

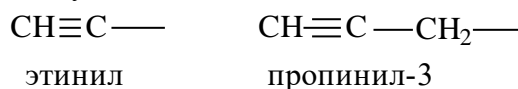


Алкиндер- молекуласында бір үштік байланысы бар қанықпаған көмірсутектер. Алкиндердің ең қарапайым өкілі ацетилен C_2H_2 , сондықтан оларды көбінесе ацетиленді көмірсутектер деп атайды. Алкиндердің жалпы формуласы $\text{C}_2\text{H}_{2n-2}$.

Номенклатура. Алкиндердің атаулары сәйкес алкан атауындағы -ан жалғауын -ін жалғауымен алмастыру арқылы жасалады. Атауды құрастыру кезінде негізгі тізбекті таңдау және нөмірлеудің басы үштік байланысты анықтайды. «Ацетилен» деген тривиальды атау гомологтық қатардың бірінші мүшесі үшін сақталған. Кейде бұл қосылыстар ацетилен туындылары деп аталады:



Алкиндерден сутегі атомының абстракциялануы нәтижесінде түзілген радикалдар - инил аяқталуын алады



физикалық қасиеттері. Кейбір алкиндердің физикалық қасиеттері кестеде келтірілген.

Кесте Алкиндердің физикалық қасиеттері

Аты	Қайнау температурасы, 0С	Балқу температурасы, 0С
Ацетилен	-81,8	-83.6
Пропил	-102.7	-23.3
Бутин-1	-122,5	8.5
Бутин-2	-32.3	27
Пентин-1	-98,0	39.7
Пентин-2	-101,0	56.1
Гексил-1	-132,0	71.4

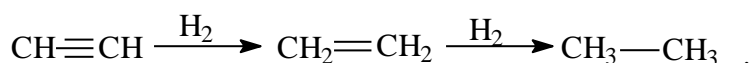
Төменгі алкиндер С2-С4 газдар, С5-С6 сұйықтар, жоғары алкиндер қатты заттар. Алкиндердің қайнау температурасы сәйкес алкендердің қайнау температурасынан біршама жоғары. Бұл алкандар қатарындағы молекулааралық әсерлесудің күшеюіне байланысты, өйткені олардың кейбір дипольдік моменті бар. Дәл осы себепті төменгі алкиндердің суда ерігіштігі алкендер мен алкандарға қарағанда біршама жоғары, бірақ ол әлі де өте төмен.

Алкиндердің тығыздығы мен сыну көрсеткіші алкендерге және әсіресе алкандарға қарағанда әлдеқайда жоғары.

Химиялық қасиеттері. Алкиндердің химиялық қасиеттері үштік байланыстың табиғатына, sp-гибридтену күйіндегі көміртегі атомдарының ерекшеліктеріне байланысты. Алкиндерге де, алкендерге де тән реакциялар қосылу реакциялары болып табылады. Бірақ олар алкендерге қарағанда алкиндер үшін баяу жүреді.

1. Гидрогенизация

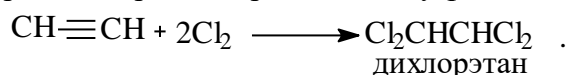
Катализаторлардың (Pt, Pd, Ni) қатысуымен сутегі қосылады:



Үштік байланыс қос байланысқа қарағанда оңайырақ гидрогенизацияланады. Алкен түзілу сатысында реакцияны тоқтатуға болады.

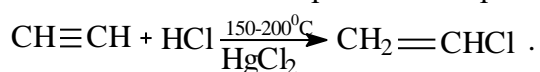
2. Галогендеу

Галогендермен әрекеттесу реакциясы алкендерге қарағанда баяу жүреді. Бұл реакция еріткіштерді синтездеу үшін қолданылады:



3. Гидрогалогендеу

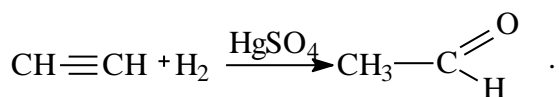
Ацетиленді өнеркәсіпте гидрохлорлау нәтижесінде винилхлорид алынады:



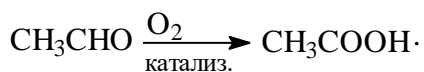
Винилхлоридтен полимер алынады - поливинилхлорид.

4. Ылғалдандыру

Ацетиленді тікелей гидратациялау сірке альдегидінің түзілуіне әкеледі (реакцияны 1881 жылы Кучеров М.Г. ашқан):

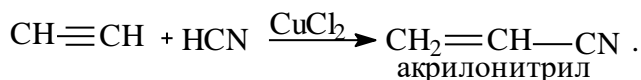


Ацетальдегид бағалы химиялық өнімдерді алу үшін кеңінен қолданылады, мысалы, сірке қышқылы:

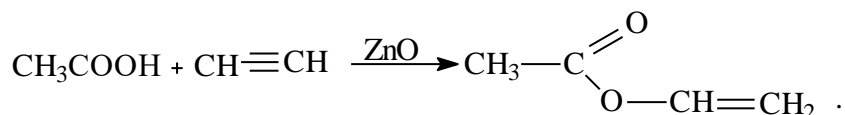
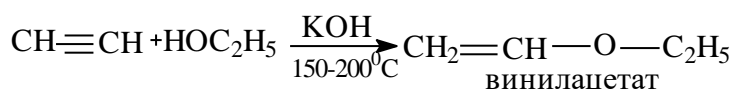


Сірке қышқылы химиялық талшықтар мен пластмассаларды, еріткіштерді және басқа да көптеген өнімдерді өндіру үшін қолданылады. Мұнай беруді арттыру мақсатында жоғары температуралы ұнғымаларды қышқылмен өңдеу үшін қолданылады.

5. *Сиан қышқылының қосылуы:*



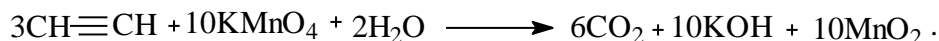
6. *Органикалық қышқылдар мен спирттердің қосылуы:*



Алынған винил эфирлері полимерлер мен пластмассалар алу үшін мономерлер ретінде пайдаланылады.

7. *Тотығу*

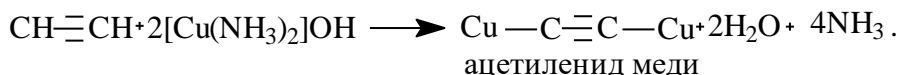
Алкиндер алкендерге қарағанда оңай тотығады. Процесс үштік байланыс орнындағы көміртегі тізбегінің үзілуімен бірге жүреді. Кальций перманганатының ерітіндісін қосқанда, алкиндер оны тез түссіздендіреді, оны үштік байланыс үшін сапалы реакция ретінде қолдануға болады:



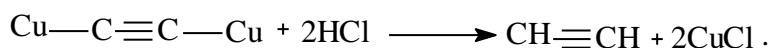
8. *Орынбасу реакциялары*

Алкиндердің айрықша белгісі үштік байланысы бар көміртек атомдарымен байланысқан сутегі атомдарының қозғалғыштығы болып табылады. Бұл атом оңай галогендермен, металдармен ауыстырылады. Металдармен әрекеттесу нәтижесінде ацетилидтер түзіледі.

Мысалы, ацетиленді CuOH аммиак ерітіндісімен өңдегенде мыс ацетилидінің қызыл-қоңыр тұнбасы түзіледі:



Бұл реакцияны үш реттік алкиндерді анықтау және ацетиленді көмірсутек қоспаларын оқшаулау үшін қолдануға болады. Ацетилидтерді тұндыру және бөлуден кейін бос алкиндерді минералды қышқылдардың әсерімен бөліп алуға болады:



Алкиндердің полимерлену реакцияларының өнеркәсіптік маңызы бар.

Мұнай және мұнай өнімдерінің қанықпаған көмірсутектері, отын сапасына әсері, қолданылуы. Бұрын алкендер майларда жоқ немесе шамалы мөлшерде болады деп есептелді. 1980 жылдардың аяғында Шығыс Сібірдің, Татарияның және Ресейдің басқа аймақтарының бірқатар мұнайларында алкендердің мөлшері мұнайдың салмағы бойынша 15-20% дейін жетуі мүмкін екендігі көрсетілді.

Олар канадалық мұнайда да аз мөлшерде кездеседі. Одан C₆H₁₂-ден C₁₃H₂₆-ға дейінгі көмірсутектер бөлініп алынды. Аз мөлшерде қанықпаған көмірсутектер қарапайым мұнай айдау өнімдерінде болады. Қанықпаған көмірсутектердің едәуір мөлшері мұнай фракцияларын термиялық және каталитикалық өңдеу газдарының құрамында болады (25%-ға дейін). Газ тәрізді алкендердің көп мөлшері сұйық крекинг өнімдері – бензиндерде де кездеседі. Олардың құрамында қалыпты және изо құрылымды алкендер, циклоалкендер (циклопентен, циклогексендер және олардың гомологтары), бүйірлік тізбекте қос байланысы бар арендер (стирол, инден және олардың гомологтары) болады.

Алкадиендер бу крекинг және пиролиз өнімдерінің құрамында 5-тен 10%-ға дейін (мас.) болады. Бұлар негізінен 1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен (пиперилен), циклопентадиен.

Қанықпаған көмірсутектер отынның октандық санын арттырады. Бірақ олардың реакцияға қабілеттілігі жоғары болғандықтан, олар атмосфералық оттегімен (әсіресе диендермен) оңай тотығады. Тотығу қозғалтқыштың дұрыс жұмыс істемеуін тудыруы мүмкін шөгінділер мен тістерді тудырады. Сондықтан тотығу тұрақты мұнай өнімдерін алу үшін оларды қанықпаған көмірсутектерден тазартады немесе антиоксиданттар қосады.

Қанықпаған көмірсутектер мұнай-химия өнеркәсібі үшін ең маңызды шикізат болып табылады. Олардың негізінде барлық мұнай-химия өнімдерінің басым бөлігі өндіріледі.

Сұрақтар:

1. Қанықпаған көмірсутектер фракцияда қалай берілген?
2. Алкиндердің химиялық қасиеттері. Алкиндердің қасиеттерін анықтайтын реакциялар.
3. Алкиндерді анықтау әдістері.