

Лекция 1, часть 2

# Алканы нефтей

(2 академических часа)

Для студентов направления

21.03.01 Нефтегазовое дело



Целью лекции является знакомство с физико-химическими свойствами алканов нефтей, их влиянием на свойства нефти и нефтепродуктов



# План лекции

- Содержание в нефтях и нефтяных фракциях.
- Связь между физическими свойствами и строением алканов.
- Химические свойства алканов.
- Клатратные соединения с карбамидом и тиокарбамидом, изомеризация и дегидроциклизация алканов.
- Превращения алканов при термическом крекинге, пиролизе, каталитическом крекинге и риформинге.
- Основные понятия о механизме термических и каталитических превращений алканов.
- Изопренаны и другие алканы-биомаркеры. Содержание в нефтях различных типов и фракциях.
- Алканы как компоненты топлив для двигателей.



# Содержание алканов в нефтях и нефтяных фракциях

- Обычно содержание алканов в нефтях колеблется от 20 до 50%
- Содержание алканов падает с увеличением температуры кипения фракции
- В нефтях некоторых типов содержатся заметные количества сильно разветвленных алканов с регулярным расположением метилов в главной цепи. Это изопреноидные углеводороды или изопренаны. Их количество может достигать 3-4% на нефть



# Связь между физическими свойствами и строением

## алканов

Компонент	Химическая формула	Температура кипения, $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Температура плавления, $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
Метан	$\text{CH}_4$	-161,5	-182,5
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	-88,6	-183,2
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	-42,1	-187,6
н-Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-0,48	-138,3
Изобутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-11,73	-159,6
н-Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	36,04	-129,7
Изопентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	28,0	-159,9
Неопентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	9,5	-16,6
н-Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	68,7	-95,3



# Связь между физическими свойствами и строением алканов

- Декарбоксилляция жирных кислот:



Формула Паттерсона и Кийса:

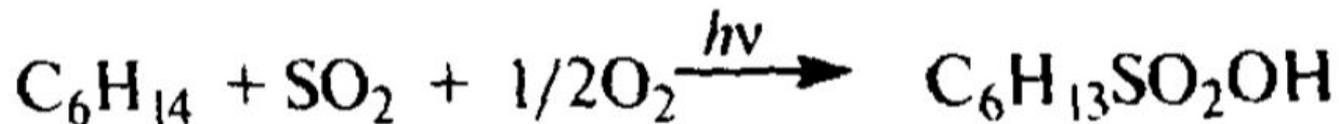
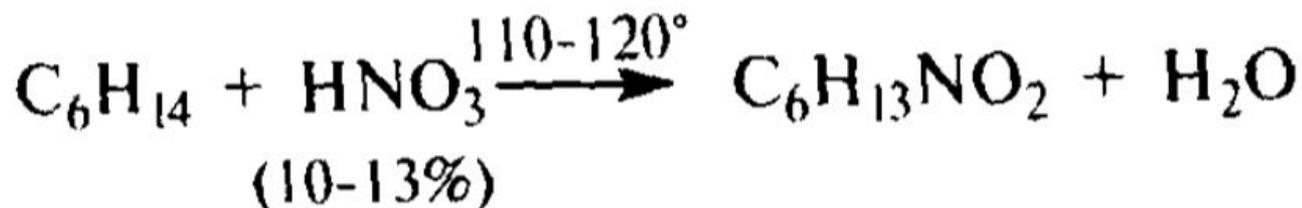
$$t = 137,8 - \frac{2513}{5,141 + c - \gamma}$$

Связь показателя преломления с плотностью:

$$n_d^{20} = 0,52167\rho_4^{20} + 1,03104$$

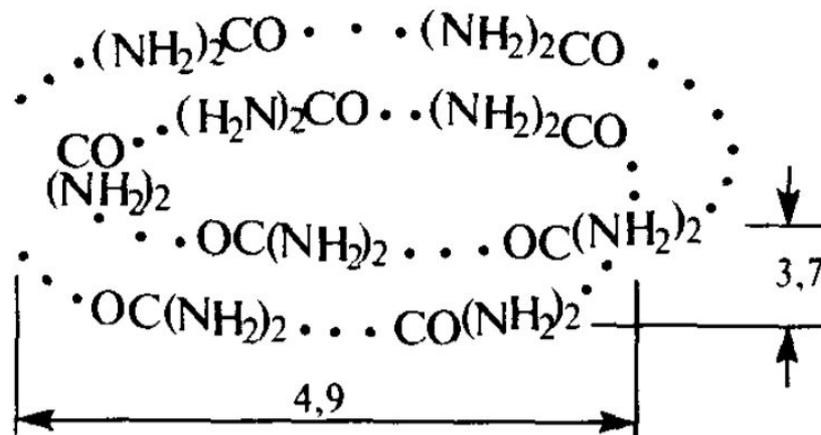


# Химические свойства алканов



# Клатратные соединения с карбамидом и тиокарбамидом

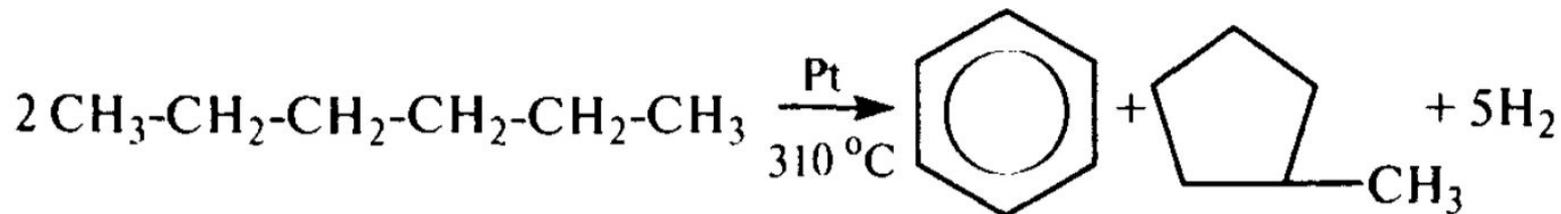
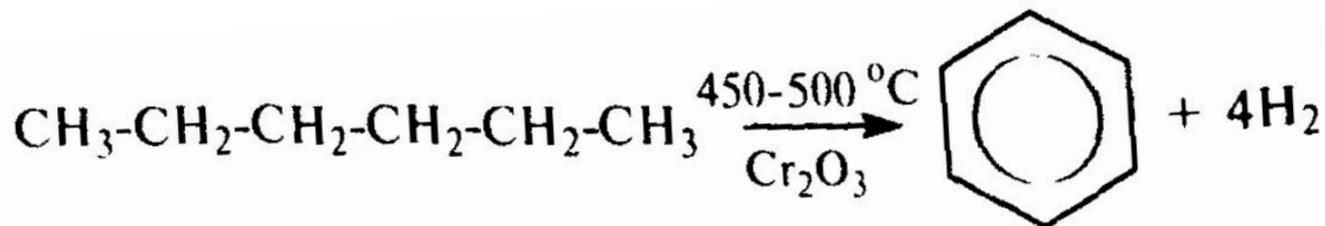
Хозяин	Гость
Вода	Алкан газ.
Мочевина	Алкан C <sub>6+</sub>
Тиомочевина	Изопарафин



# Изомеризация и дегидроциклизация алканов

Роль реакций изомеризации в промышленности:

1. Изомеризация н-бутана
2. Изомеризация н-пентана
3. Изомеризация пентан-гексановой фракции бензина
4. Изомеризация в процессах риформинга, гидрокрекинга, каталитического крекинга

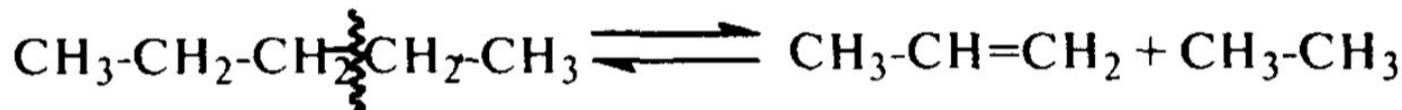


# Краткая характеристика вторичных процессов переработки нефти

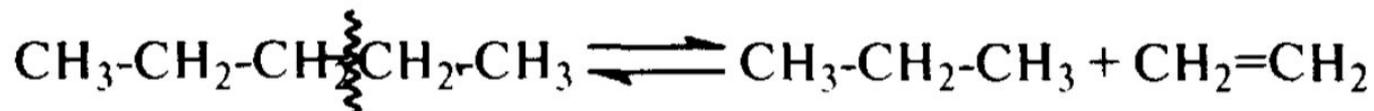
Термические процессы	Термокаталитические процессы
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Термический крекинг</li><li>2. Висбрекинг</li><li>3. Пиролиз</li><li>4. Коксование</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Каталитическая изомеризация</li><li>2. Каталитический крекинг</li><li>3. Каталитический риформинг</li><li>4. Каталитическое дегидрирование</li><li>5. Алкилирование</li><li>6. Гидрогенизационные процессы, в т.ч.<ul style="list-style-type: none"><li>- гидрокрекинг;</li><li>- гидрообессеривание;</li><li>- гидроочистка</li></ul></li></ol>



# Превращения алканов при термическом крекинге, пиролизе, каталитическом крекинге



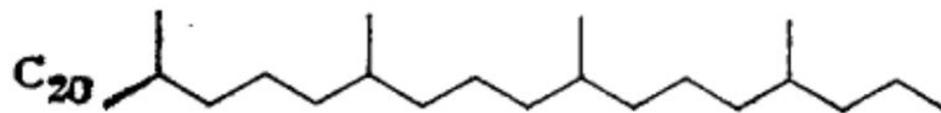
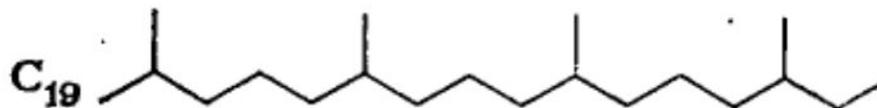
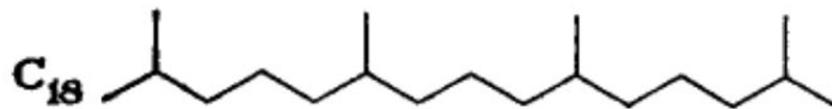
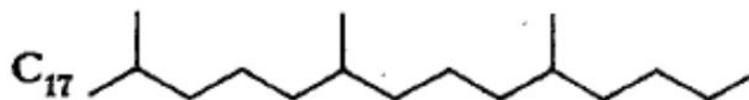
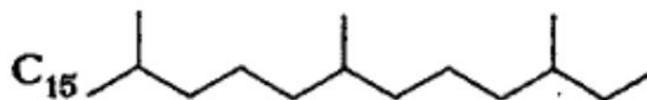
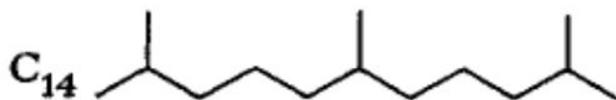
либо



При распаде по С–Н-связям происходит дегидрирование алкана:

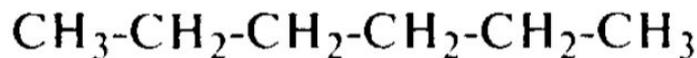


# Изопренаны и другие алканы-биомаркеры. Содержание в нефтях различных типов и фракциях

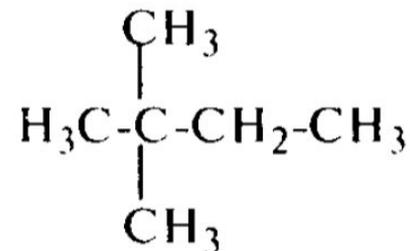


# Алканы как компоненты топлив для двигателей

1. В карбюраторных топливах:



n-гексан



2,2-диметилбутан  
неогексан

2. В дизельных топливах наиболее желательными являются алканы n-строения
3. В реактивных топливах алканы нормального строения должны отсутствовать



# Рекомендуемая литература по освоению данной темы

- Рябов В.Д. Химия нефти и газа: Учебник. - М., ИД Форум, 2004, с. 71-92, 171-191, 198-203? 234-249



# Химия нефти и газа

Лекция 1, часть 3

## «Нафтены нефтей»

Презентация к лекции для студентов  
направления 21.03.01 Нефтегазовое дело



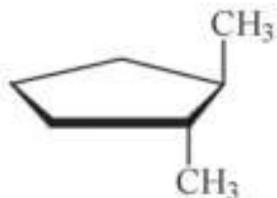
# Цель лекции: получить знания о составе, физических и химических свойствах нафтенов нефтей

## План лекции:

- 1 Номенклатура и изомерия нафтенов
- 2 Связь между строением и физическими свойствами нафтенов
- 3 Содержание нафтенов в нефтях и нефтяных фракциях
- 4 Химические свойства нафтенов
- 5 Значение нафтенов как компонентов топлив, смазочных масел и сырья для химической переработки



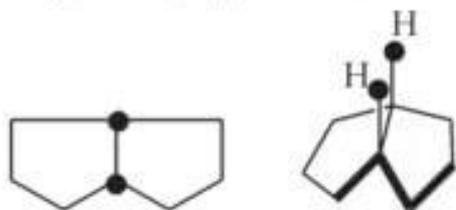
# Номенклатура и изомерия циклоалканов



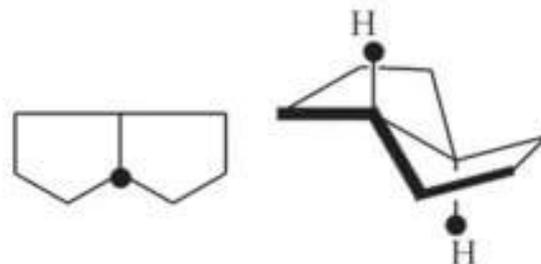
*транс*-1,2-Диметилциклопентан



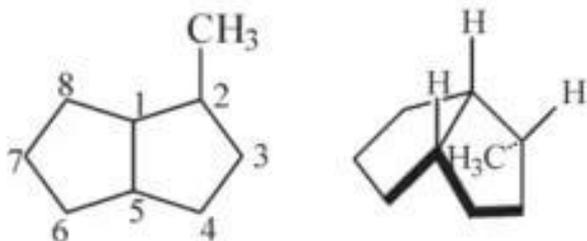
*цис*-1,2-Диметилциклопентан<sup>2</sup>



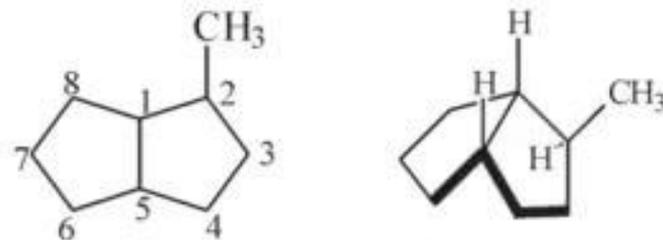
*цис*-Бицикло(3,3,0)-октан,  
циспенталан



*транс*-Бицикло(3,3,0)октан,  
транс-пенталан



Эндо-2-метилбицикло(3,3,0)октан

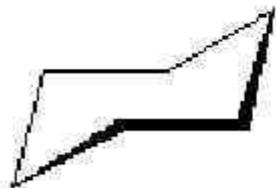


Экзо-2-метилбицикло(3,3,0)октан



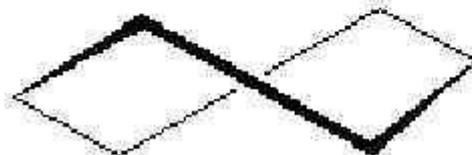
# Номенклатура и изомерия циклоалканов

## ЦИКЛОГЕКСАН



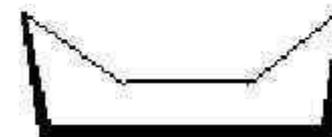
I

«кресло»



II

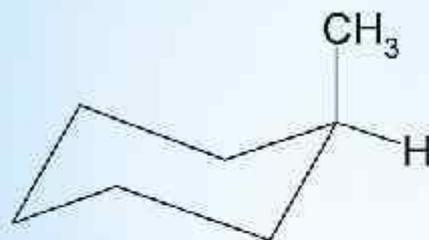
«твист-форма»



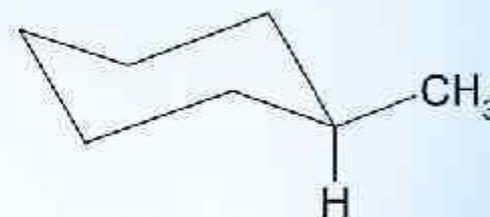
III

«ванна»

## конформационная диастереомерия



Аксиальный  
метилциклогексан



Экваториальный  
метилциклогексан

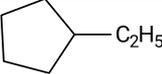
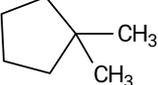
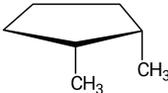
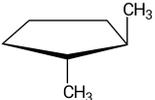
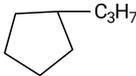
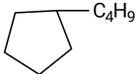


# Физические свойства

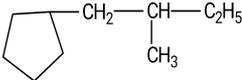
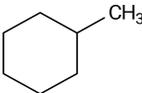
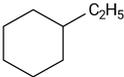
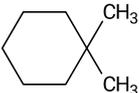
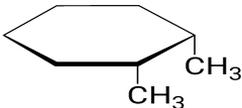
- Температура кипения
- Температура плавления
- Показатели преломления
  - Октановое число



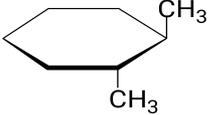
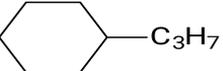
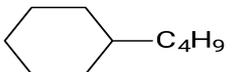
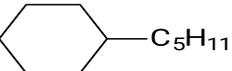
# Циклоалканы, найденные в нефти

Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность $\rho_{4}^{20}$
Циклопентан		-94,4	49,3	0,7454
Метилциклопентан		-142,7	71,8	0,7488
Этилциклопентан		-138,4	103,4	0,7657
1,1-диметилциклопентан		-69,7	87,8	0,7523
цис-1,2-диметилциклопентан		-53,8	99,5	0,7723
транс-1,2-диметилциклопентан		-117,6	91,9	0,7519
Пропилциклопентан		-120,3	130,8	0,7756
Бутилциклопентан		-108,2	156,8	0,7843



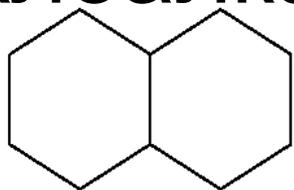
Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность $\rho_4^{20}$
Изопентилциклопентан		-	169,0	0,4840
Циклогексан		6,6	80,9	0,7781
Метилциклогексан		-126,6	100,8	0,7692
Этилциклогексан		-114,4	132,0	0,7772
1,1-диметилциклогексан		-33,5	119,5	0,7840
цис-1,2-диметилциклогексан		-50,1	128,0	0,7965



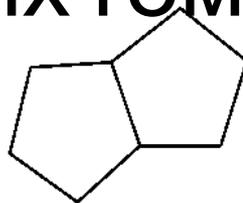
Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность $\rho_{4}^{20}$
транс-1,2-диметилциклогексан		-89,4	125,0	0,7760
Пропилциклогексан		-94,5	154,7	0,7932
Бутилциклогексан		-78,6	179,0	0,7997
Пентилциклогексан		-	204,0	0,8040



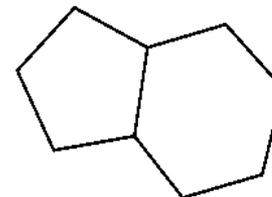
# Из бициклоалканов в нефтях найденны конденсированные циклоалканы и их гомологи



бицикло[2.2.1]гептан  
(декалин)

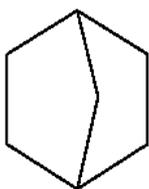


бицикло[3.3.0]октан  
(пенталан)

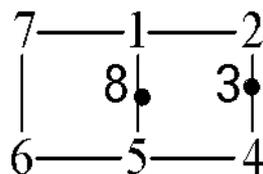


бицикло[4.3.0]нонан  
(гидриндан)

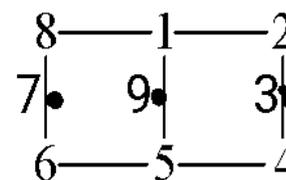
мостиговые соединения:



бицикло[2.2.1]гептан  
(норборнан)



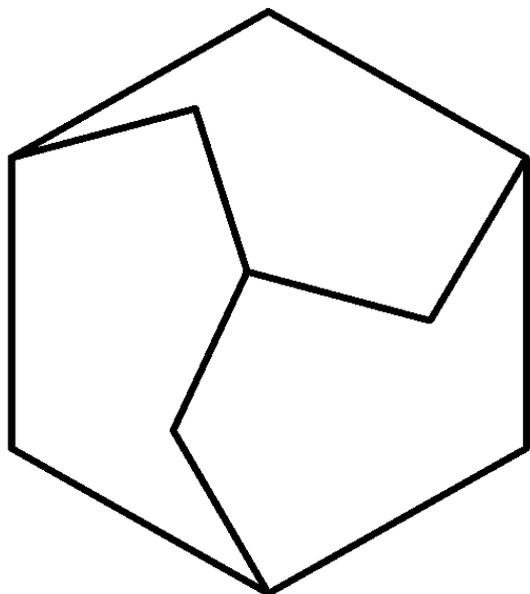
бицикло[3.2.1]октан



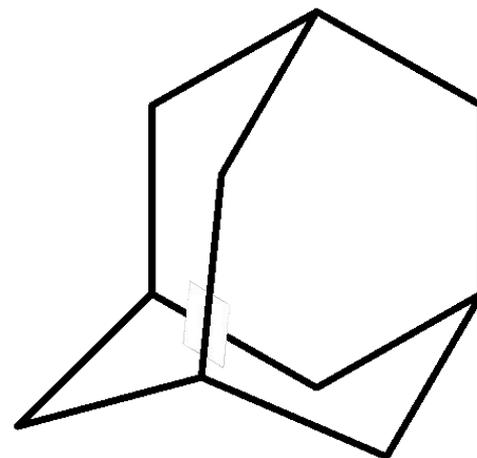
бицикло[3.3.1]нонан



Из трициклических циклоалканов в нефтях обнаружен лишь трицикло (3.3.1.1.<sup>3,7</sup>)декан (адамантан) и его гомологи



ИЛИ



- Молекула адамантана очень устойчивая. Кристаллическая решётка у него такая же, как у алмаза



# Полициклические нафтены

- Конденсированные 4-х и 5-ти членные циклы (стераны и тритерпаны) являются «биологическими метками», свидетельствующими о связи нефти с живой природой



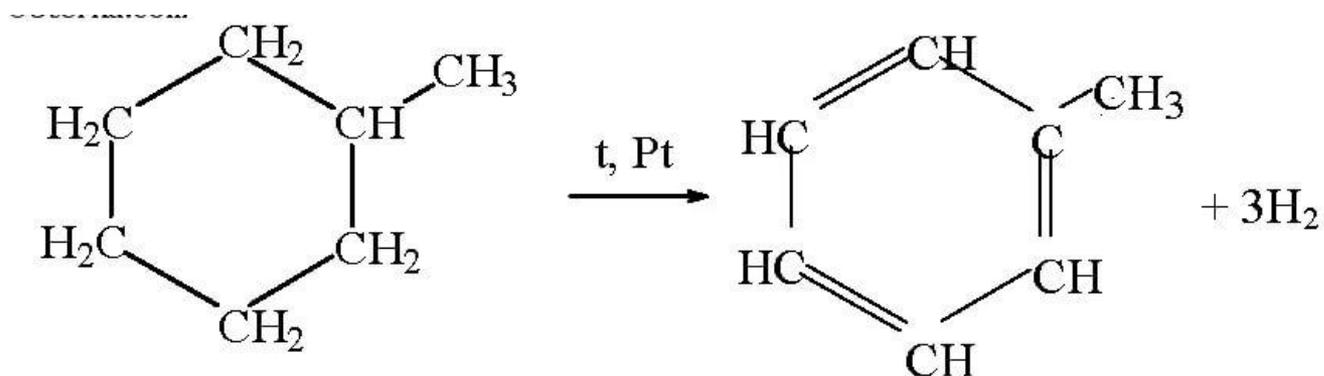
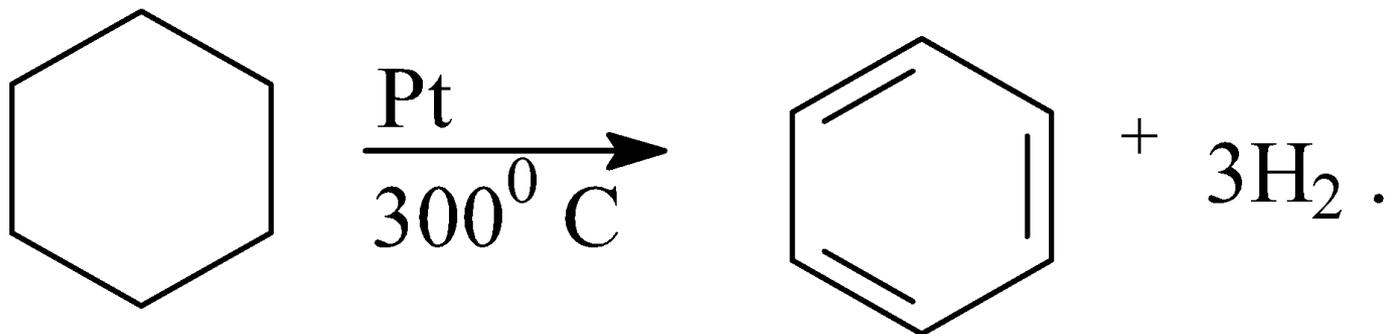
# Химические свойства нафтенов

Образование клатратных комплексов с  
тиомочевинной



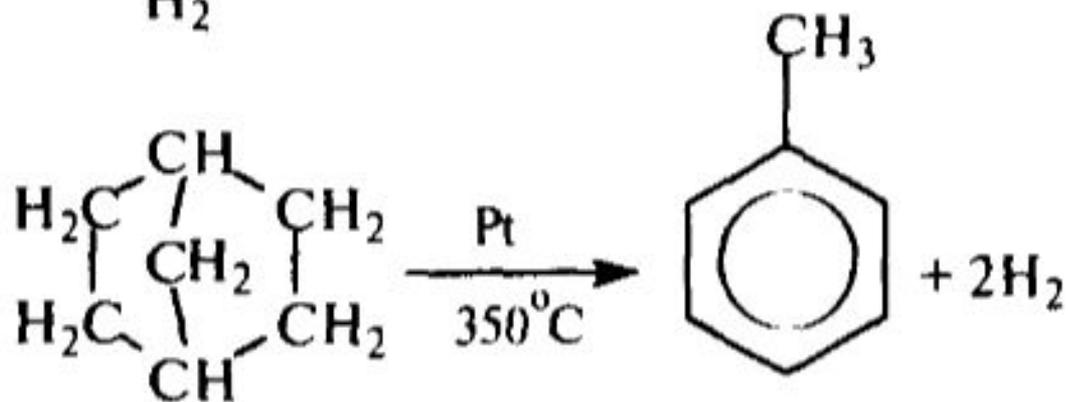
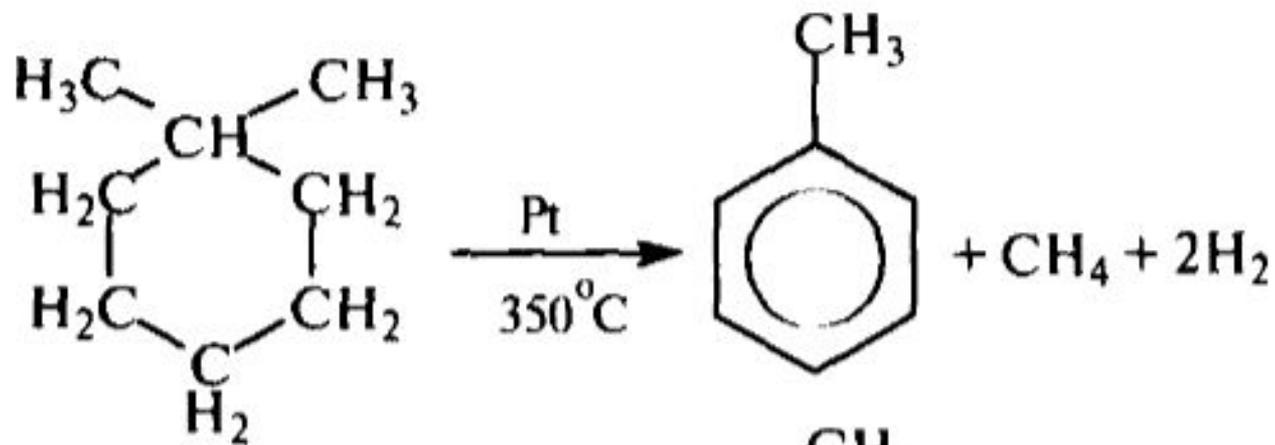
# Химические свойства

## Дегидрогенизация нафтенов



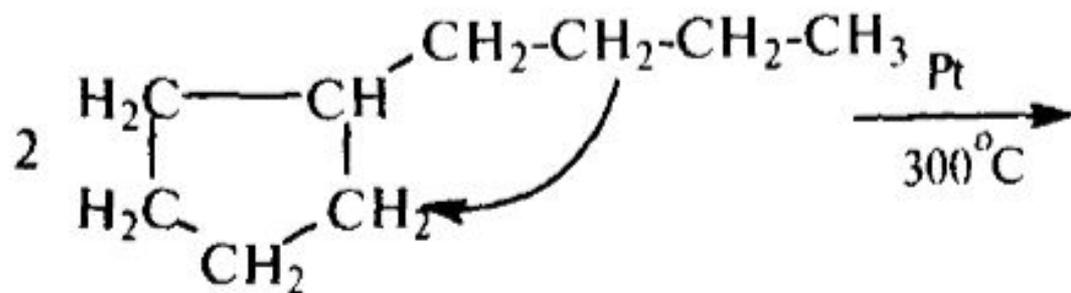
# Химические свойства

## Дегидрогенизация нафтенов

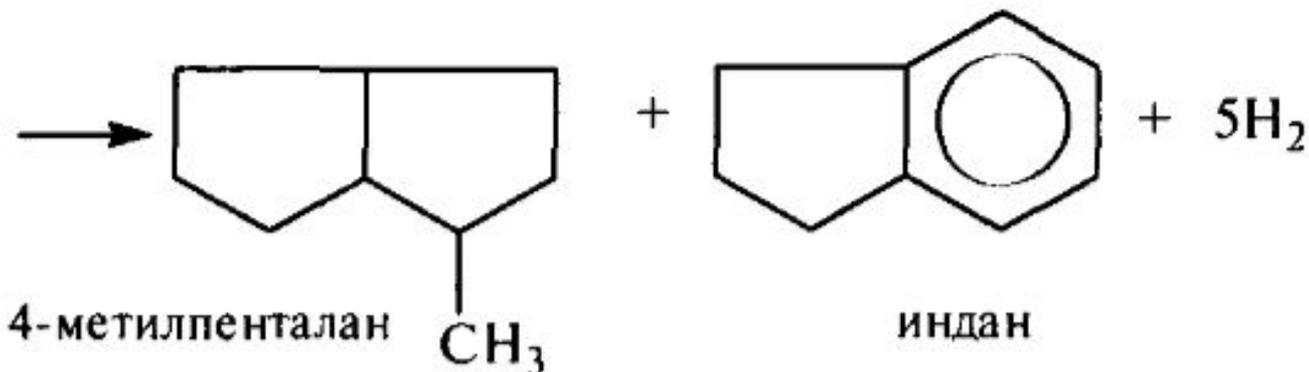


# Химические свойства

## Циклизация алкилпроизводных нафтенов

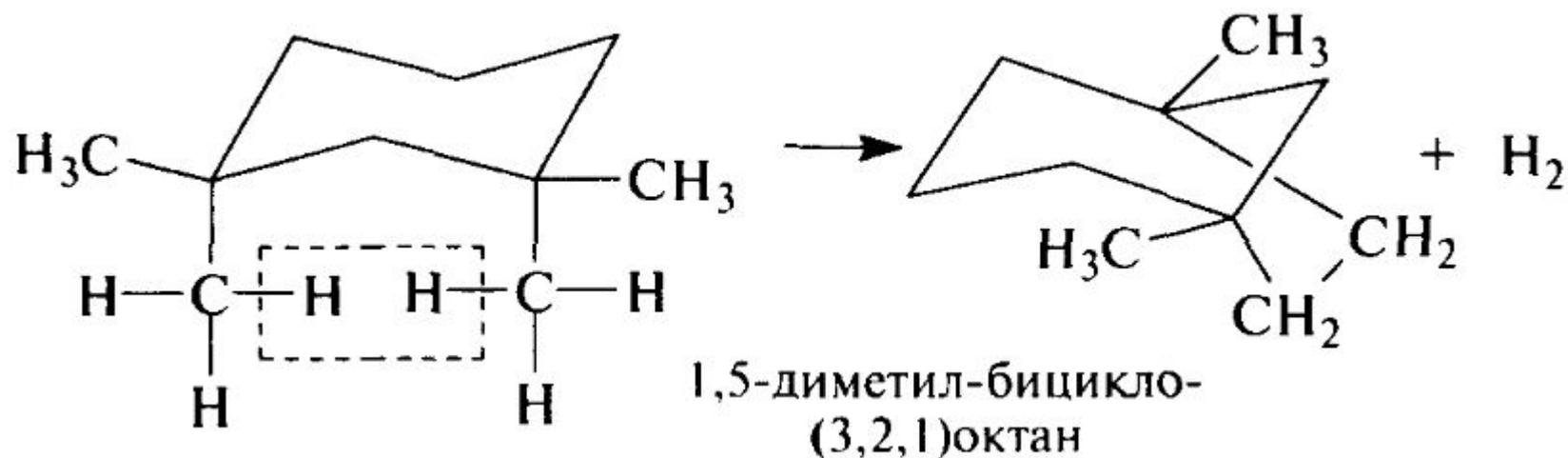


бутилциклопентан



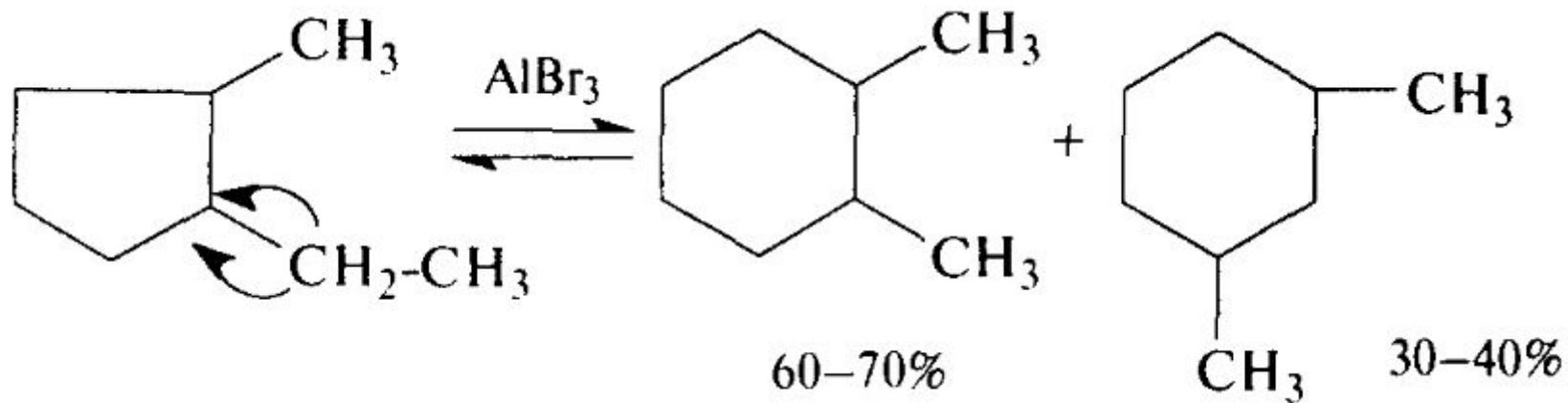
# Химические свойства

## Циклизация алкилпроизводных нафтенов



# Химические свойства

## Изомеризация нафтенов



# Значение нафтенов как КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ

Углеводород	ОЧ (моторный метод)
Пентан	62
Циклопентан	87
Гексан	26
Циклогексан	77
Гептан	0
Метилциклогексан	72



# Рекомендуемая литература по освоению данной темы

- Рябов В.Д. Химия нефти и газа: Учебник. - М., ИД Форум, 2004, с. 92-109, 183-185, 206-210, 223, 238-241



**«Ароматические  
углеводороды  
нефтей.  
Углеводороды  
смешанного  
строения»**

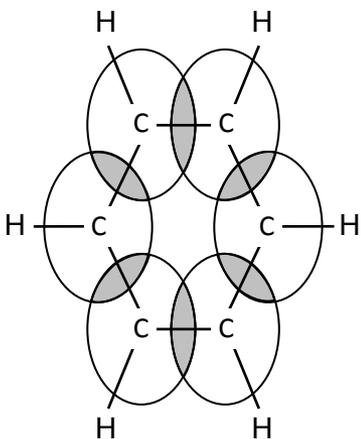
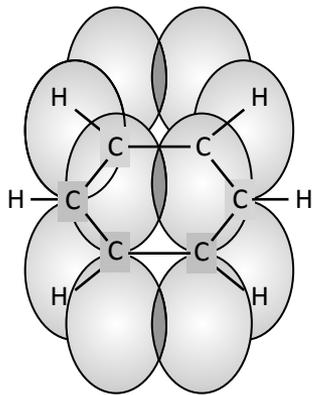


Цель лекции: получить знания о составе, физических и химических свойствах аренов нефтей, углеводородов смешанного строения

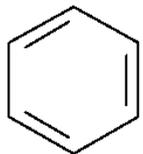
План лекции:

- Содержание аренов в нефтях и нефтяных фракциях.
- Состав аренов различных фракций нефтей.
- Связь физико-химических свойств аренов с их строением.
- Химические свойства аренов
- Арены как компоненты топлив.
- Содержание в нефтяных фракциях углеводородов смешанного строения.
- Влияние углеводородов смешанного строения на свойства нефтепродуктов.

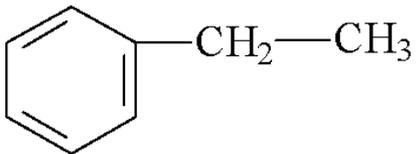




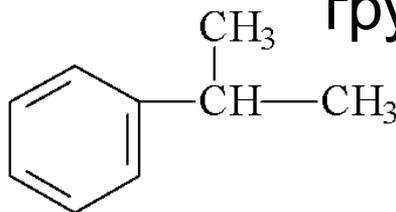
- арены могут содержать в молекуле наряду с ароматическими ядрами разнообразные по строению алифатические цепи, а также включать в состав молекулы другие (не содержащие ядер бензола) циклические группы



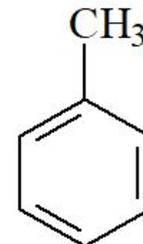
бензол



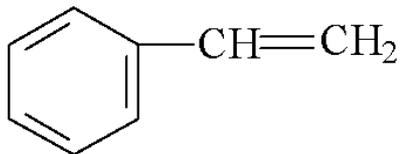
этилбензол



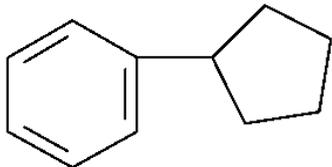
изопропилбензол (кумол)



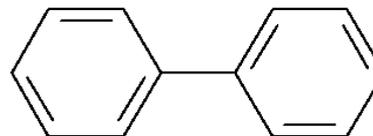
метилбензол  
(толуол)



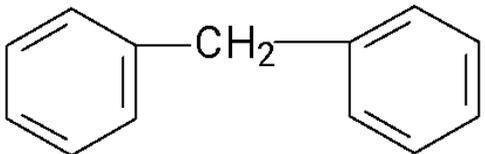
винилбензол



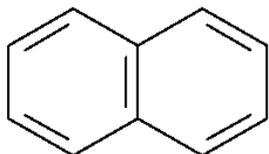
циклопентилбензол



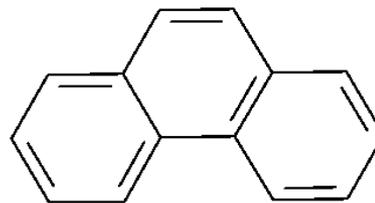
дифенил



дифенилметан



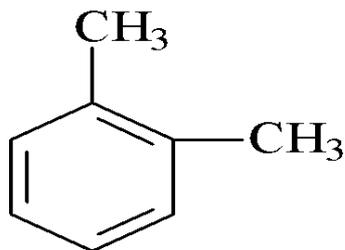
нафталин



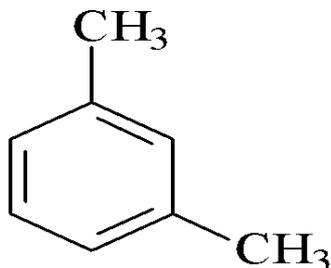
фенантрен



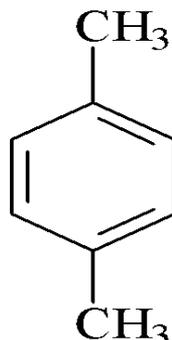
# Дизамещённые бензолы



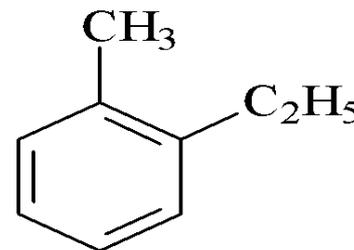
о-диметилбензол  
(о-ксилол)



м-диметилбензол  
(м-ксилол)



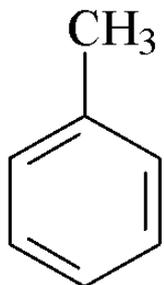
п-диметилбензол  
(п-ксилол)



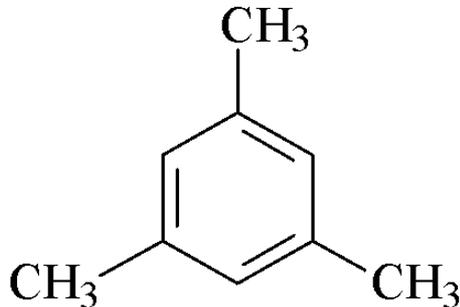
о-этилтолуол

- Если заместители неодинаковы, то их перечисляют перед словом бензол в алфавитном порядке, о-пропилэтилбензол. Если один из заместителей отвечает монозамещенному бензолу с тривиальным названием (например, толуол), то дизамещенный бензол в этом случае называют как производное этого соединения

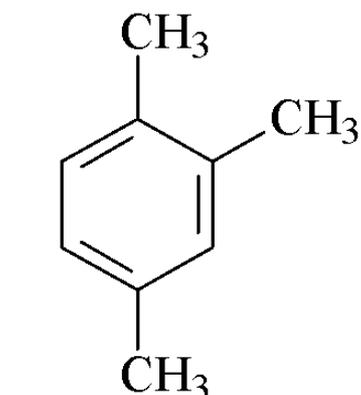




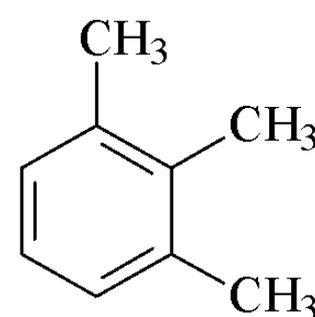
$\text{CH}_3\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_3$   
1-метил-4-изопро-  
пилбензол  
(цимол)



1,3,5-триметил-  
бензол  
(метизилен)



1,2,4-триметил-  
бензол  
(псевдокумол)

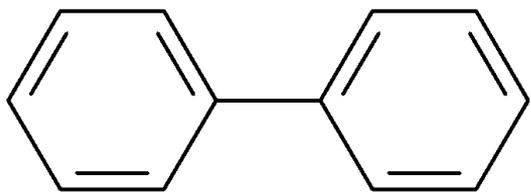


1,2,3-триметил-  
бензол  
(гемеллитон)

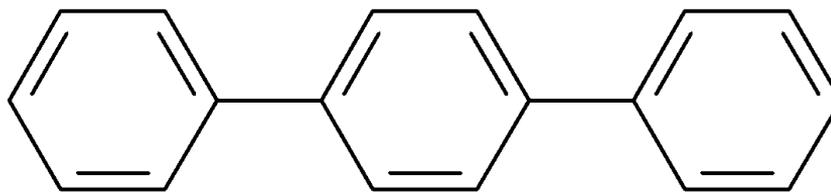
- В отличие от диметилциклоалканов диметилбензолы являются плоскими и не имеют “цис-, транс-изомеров”
- Если в одном кольце присутствуют два или более заместителей, их положение можно указать цифрами, учитывая, что номера атомов углерода, у которых расположены заместители, должны быть наименьшими



# Полициклические арены

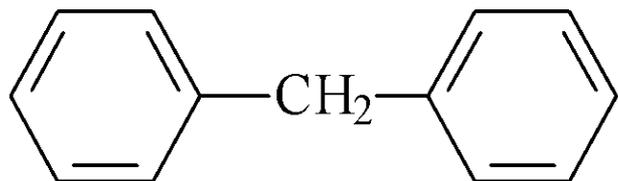


бифенил

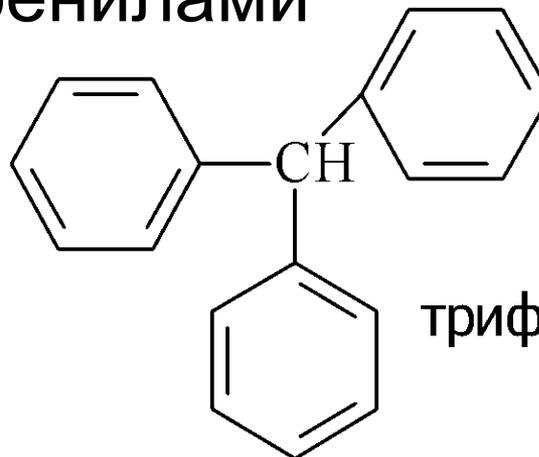


n-терфенил

- Углеводороды, в которых два или более бензольных кольца связаны простой связью, в соответствии с числом колец называют би-, тер- и т.д. фенилами



дифенилметан

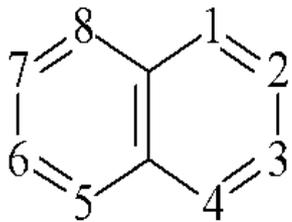


трифенилметан

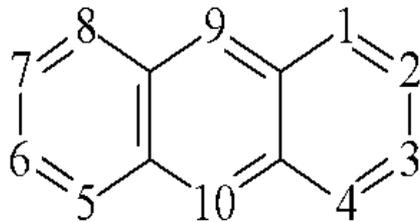
- Ди- и полиарилалканы называются как арилзамещенные алканы



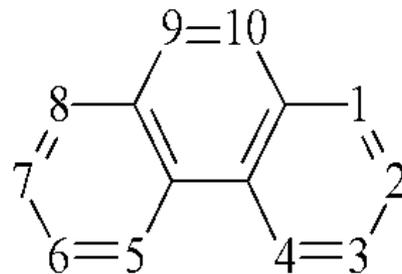
- Для многих конденсированных аренов употребляются тривиальные названия:



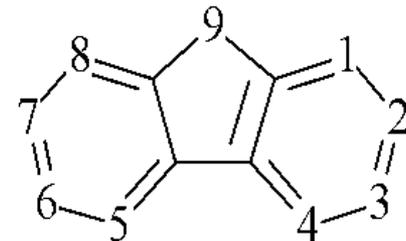
нафталин



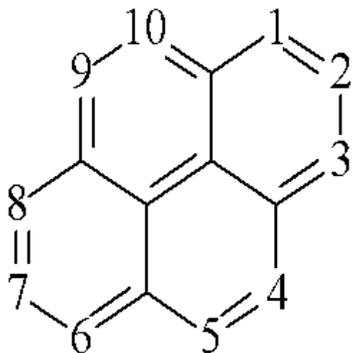
антрацен



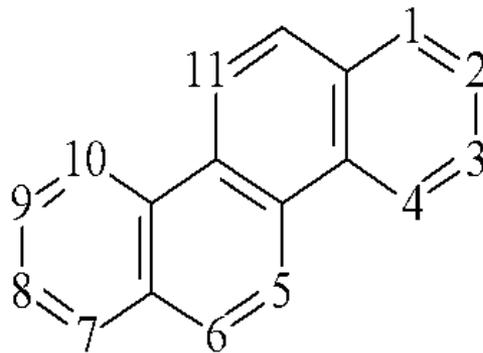
фенантрен



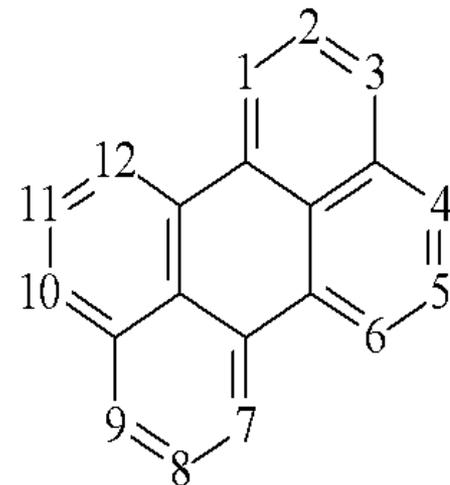
флуорен



пирен



хризен



перилен



# Содержание аренов в нефтях и нефтяных фракциях

По содержанию аренов делятся на нефти, ароматические углеводороды которых:

- концентрируются в высших фракциях  
( $\rho > 0,9 \text{ г/см}^3$ )
- концентрируются в основном в средних фракциях
- сконцентрированы в легких фракциях  
(до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ )



# Состав аренов различных фракций нефтей

- В бензиновых фракциях содержатся гомологи бензола до  $C_9$  включительно.
- Во фракциях 200-350 °С преобладают ди-, тризамещенные алкилбензолы, а также гомологи нафталина и дифенила
- Во фракциях >350 °С содержатся гомологи бензола, нафталина, диарилалканы
- В высших фракциях содержатся гомологи полициклических аренов с конденсированными кольцами (фенантрен, антрацен, хризен, пирен, бензпирен, перилен)



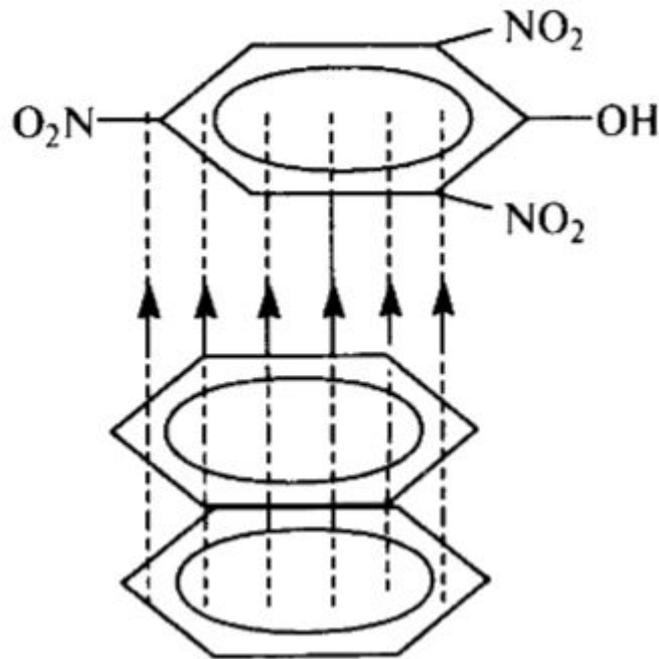
# Связь физико-химических свойств аренов с их строением

- Арены имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие циклоалканы.
- Арены растворяются в гликолях, метаноле, анилине, жидком  $\text{SO}_2$



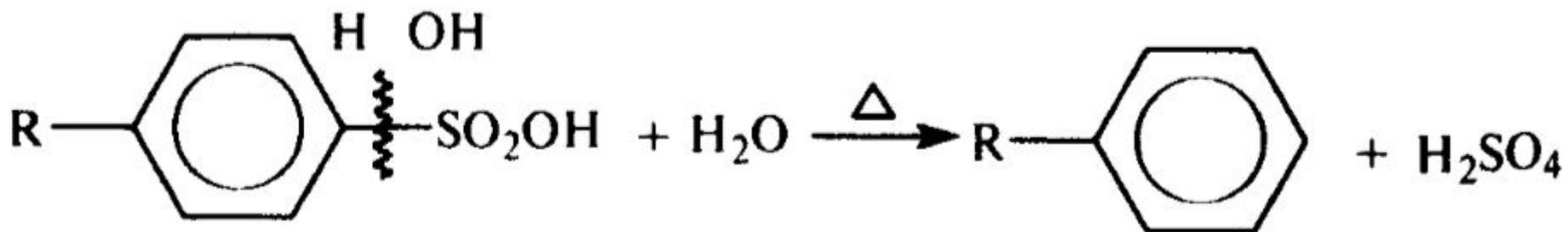
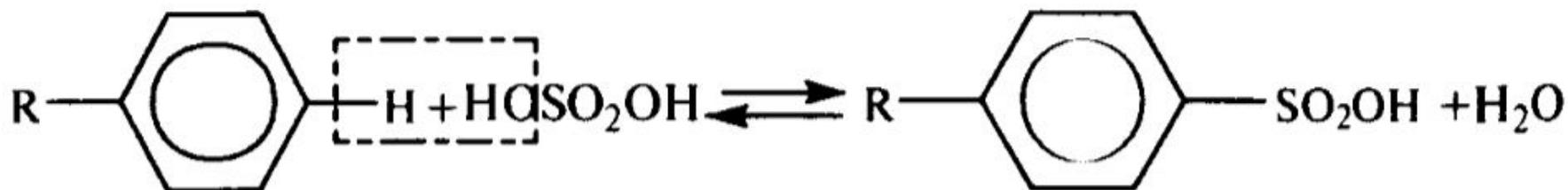
# Химические свойства

- *Комплексообразование с пикриновой кислотой (пикратов)*



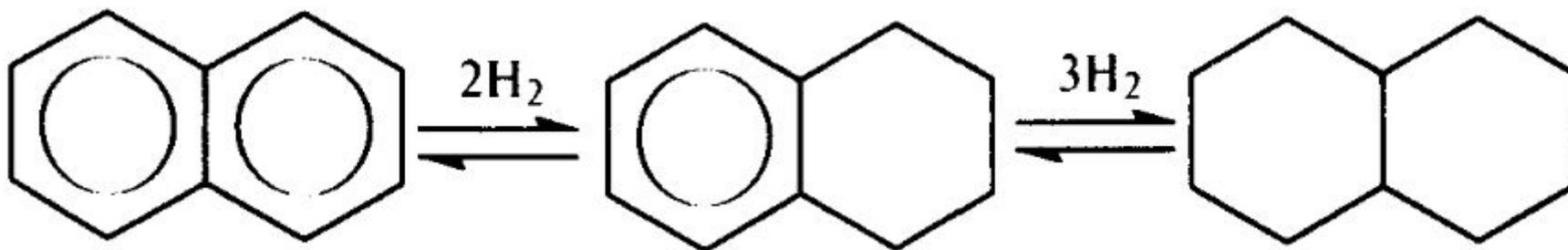
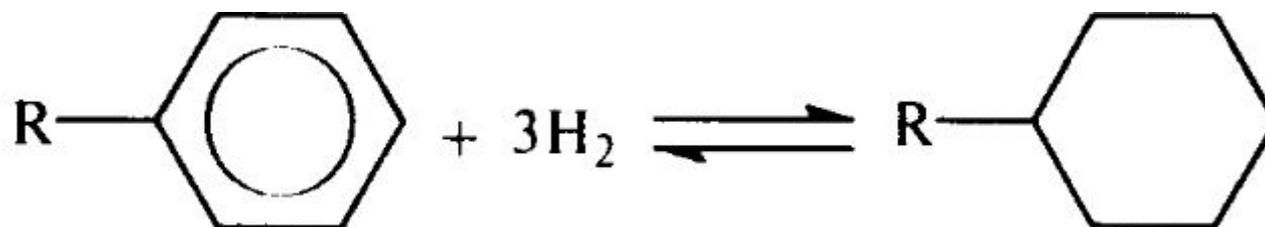
# Химические свойства

- *Сульфирование.*



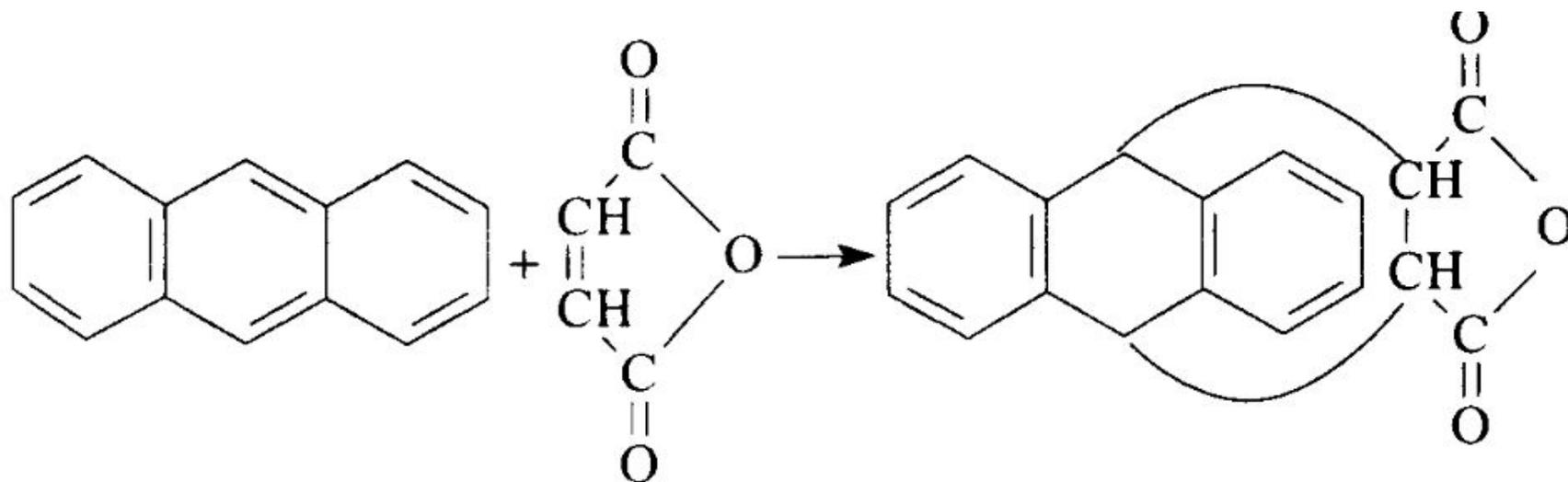
# Химические свойства

• *Гидрирование*



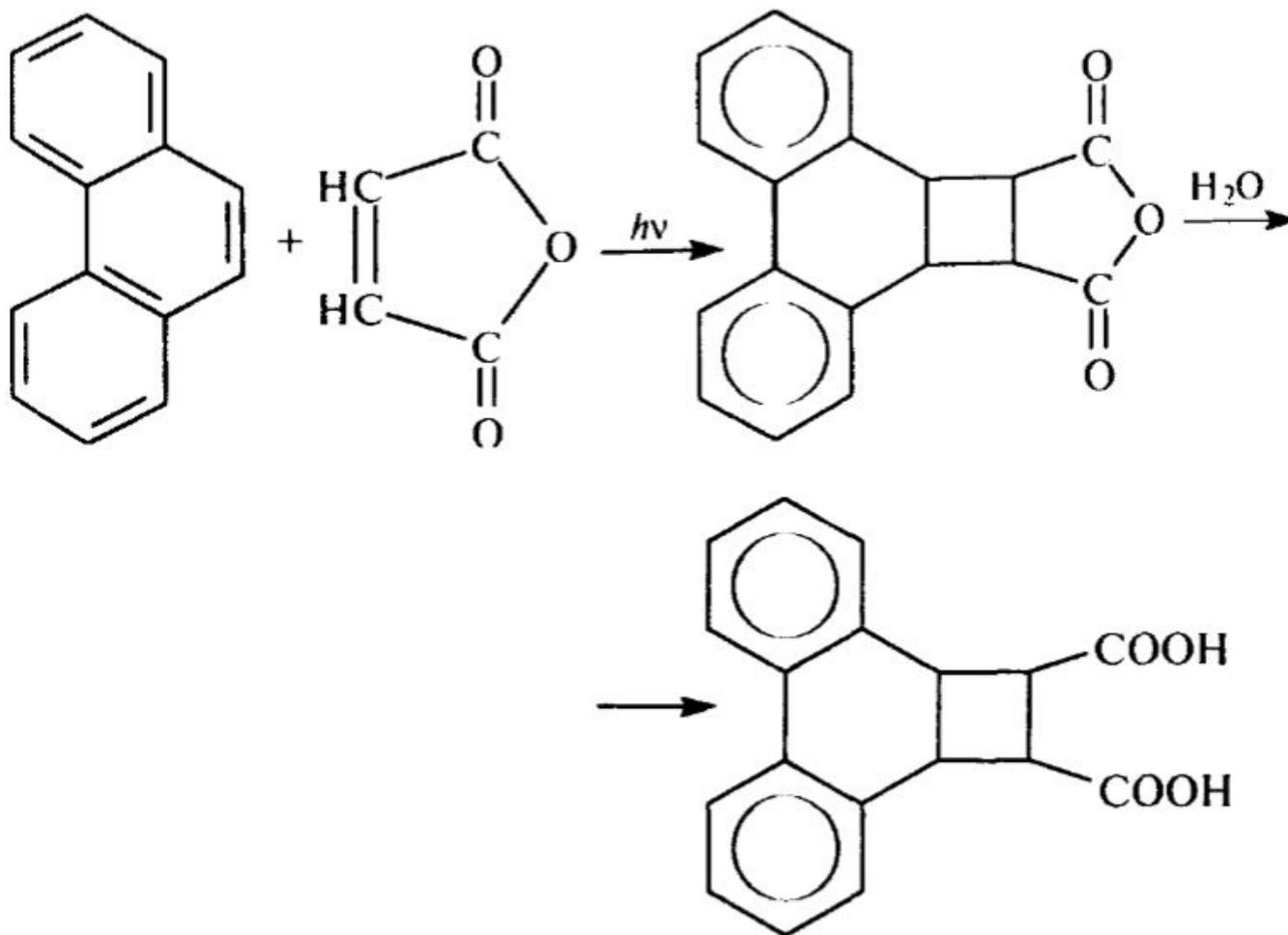
# Химические свойства

- *Конденсация полиароматики с малеиновым ангидридом*



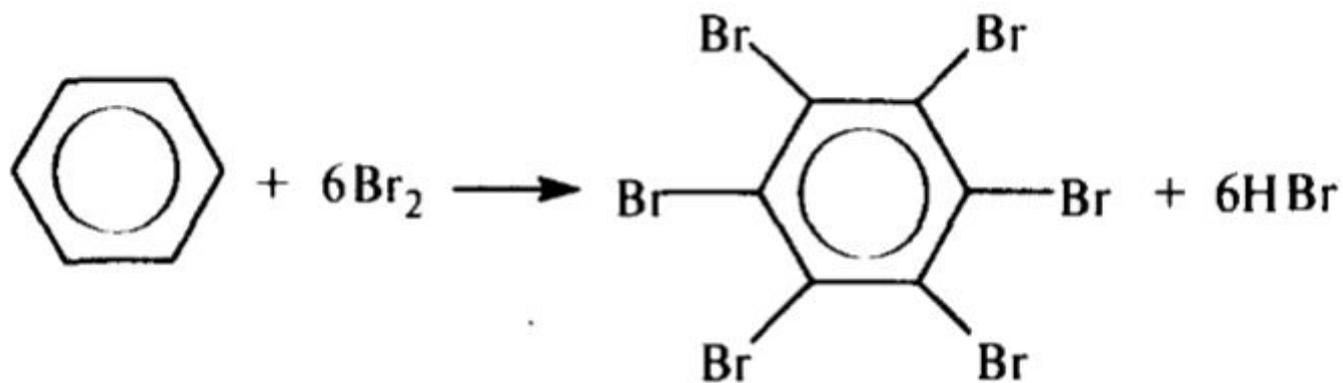
# Химические свойства

- Конденсация полиароматики с малеиновым ангидридом



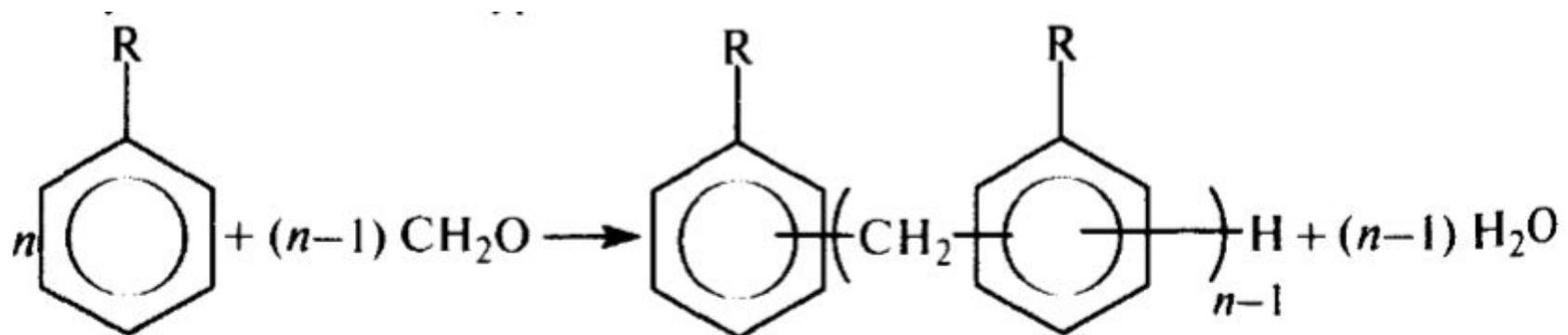
# Химические свойства

- *Пербромирование*



# Химические свойства

- Конденсация с формальдегидом

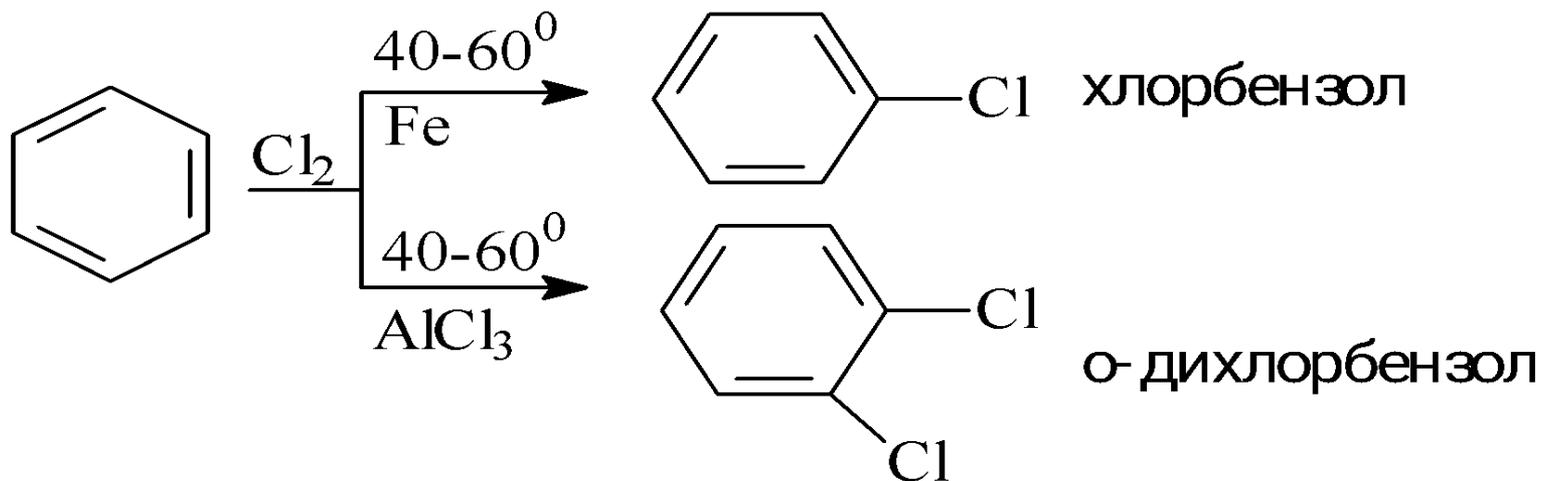


# Арены как компоненты топлив

- Арены являются желательными компонентами карбюраторных топлив, так как обладают высокими октановыми числами (толуол -103, этилбензол - 98).
- Присутствие аренов в значительных количествах в дизельном и реактивном топливах ухудшает условие сгорания, и поэтому крайне нежелательно.
- Полициклические арены с короткими боковыми цепями ухудшают эксплуатационные свойства масел и поэтому они из них удаляются.
- Арены являются ценным сырьём для нефтехимического синтеза, при производстве синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, анилино-красочных и взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов. Наибольшее значение имеют бензол, толуол, ксилол, этилбензол, метилстирол.

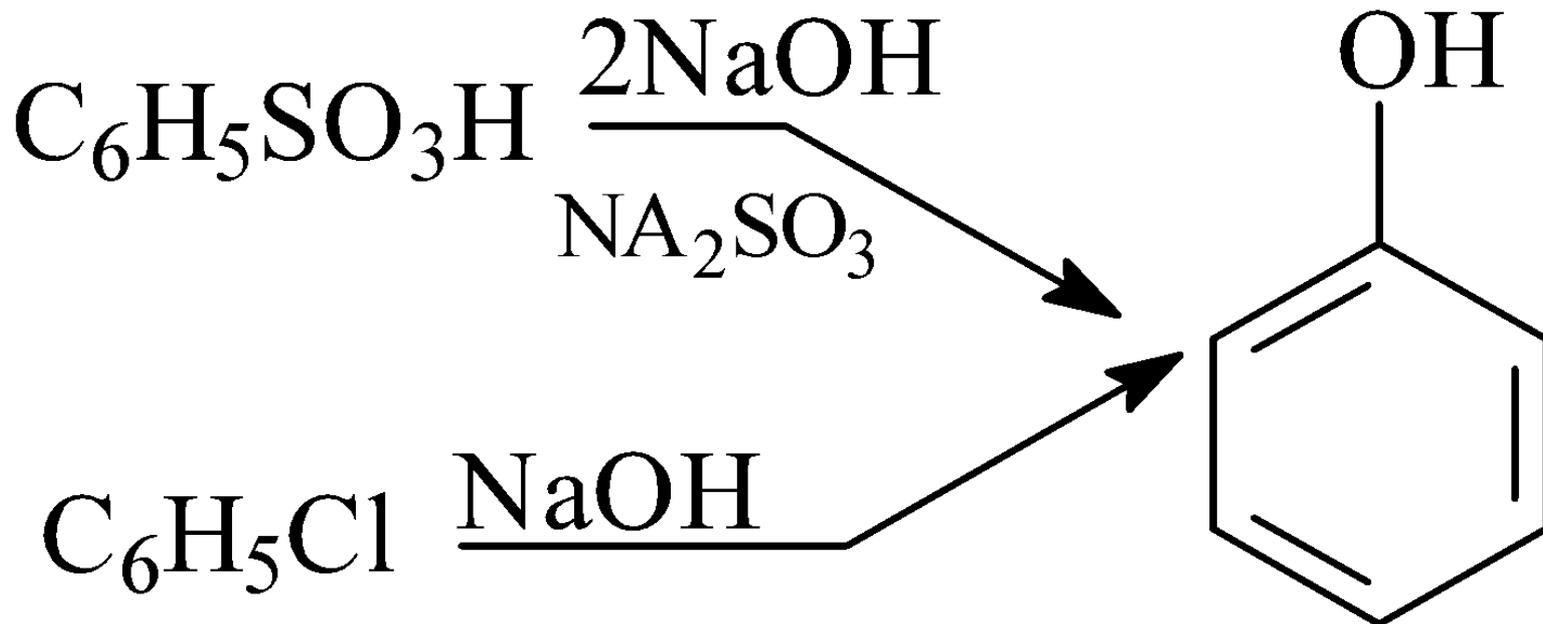


- *Галогенирование.* В зависимости от условий галогенирования можно получить продукты различной степени замещения

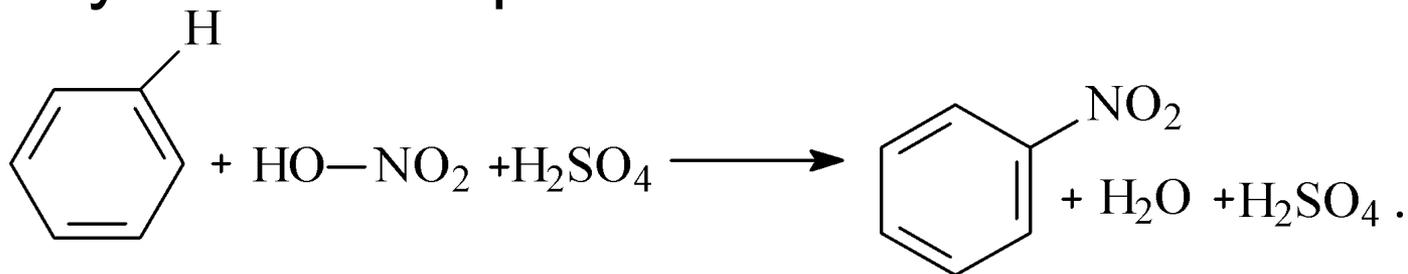


Из бензолсульфокислоты и хлорбензола сплавлением их со щёлочью получают фенол.

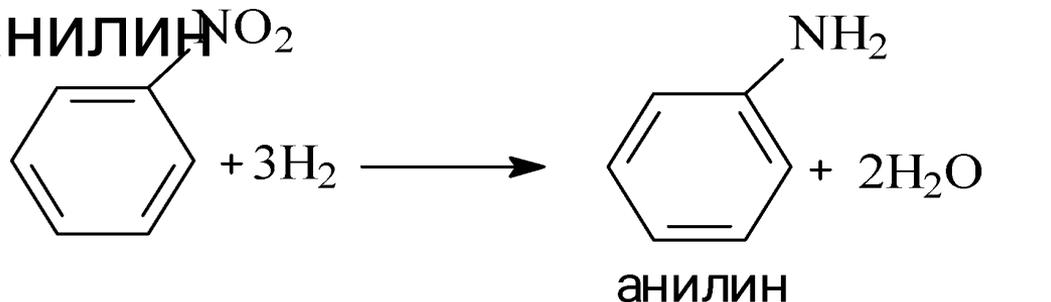
Основная область применения фенола - производство фенолформальдегидных смол.



- *Нитрование.* При действии на бензол смесью концентрированных азотной и серной кислот получается нитробензол



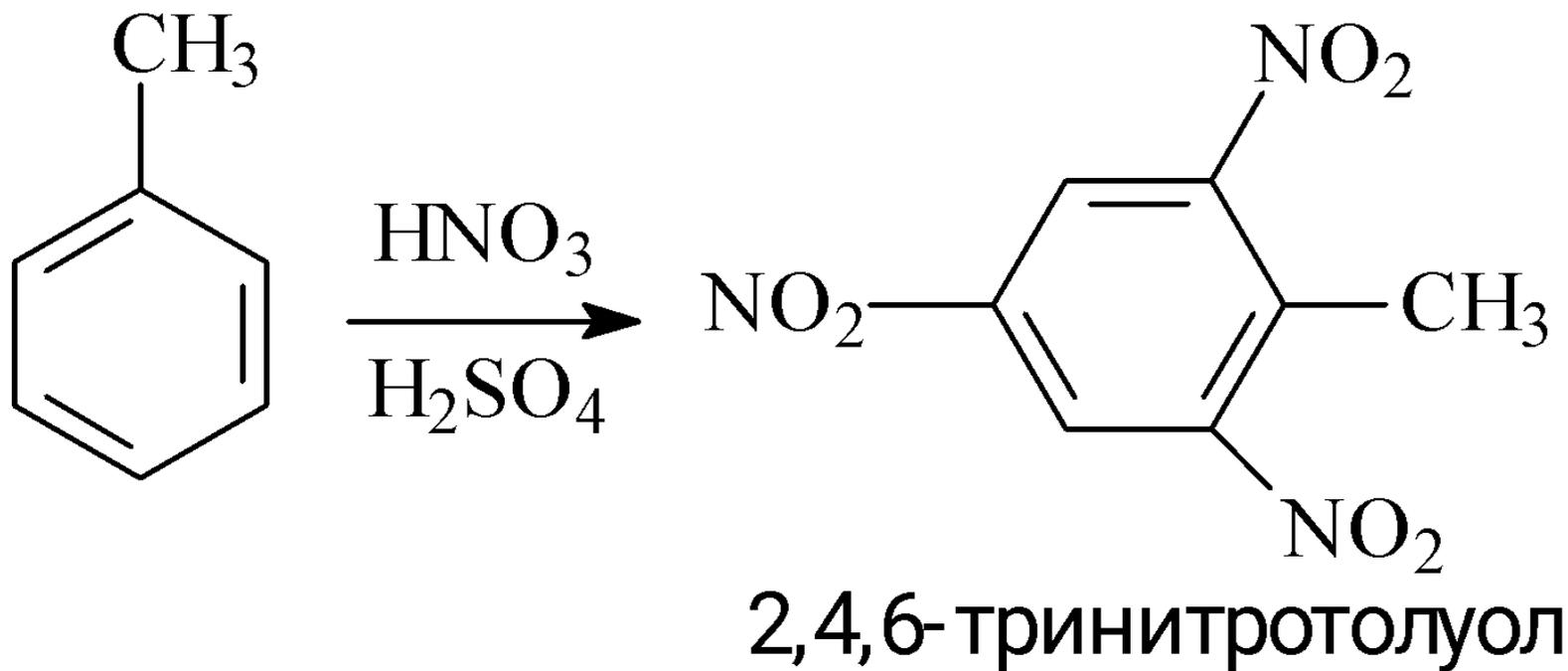
- Восстановлением нитробензола получают анилин



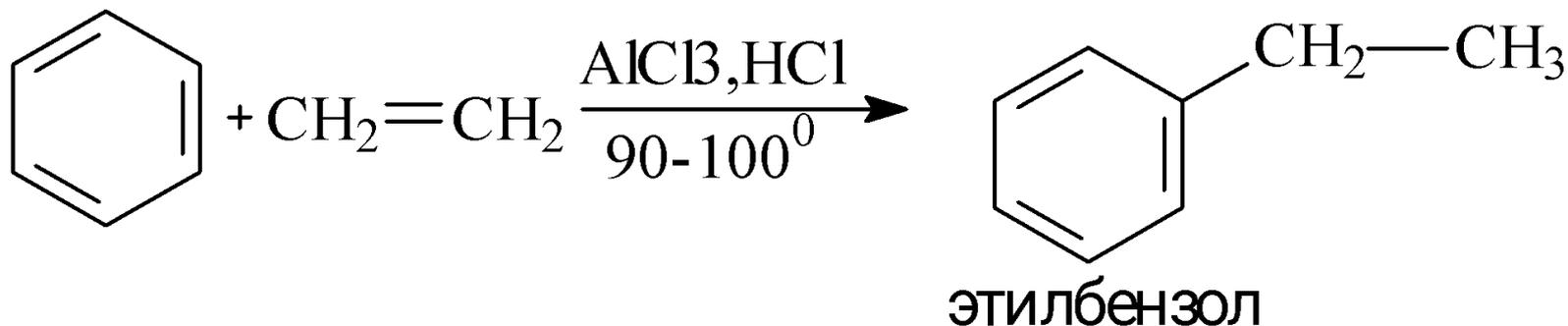
- Большая часть анилина используется для производства полиуретановых пенопластов.



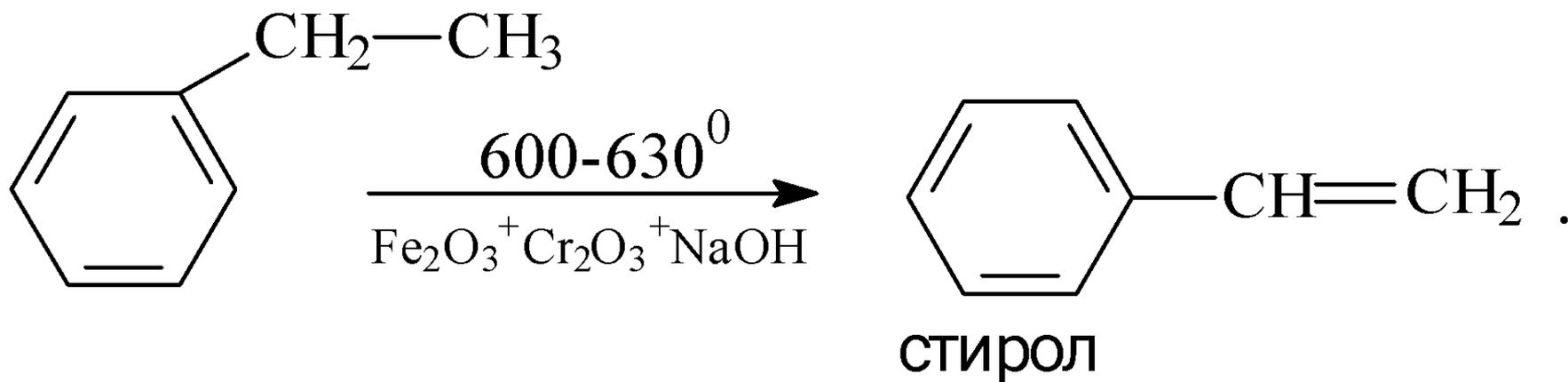
- При полном нитровании толуола получают взрывчатое вещество тротил (2,4,6-тринитротолуол):



- *Алкилирование.* В присутствии таких катализаторов как  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3$  арены вступают в реакцию алкилирования с алкенами, спиртами, галогидзамещёнными алканами. Таким способом в промышленности получают этилбензол и изопропилбензол

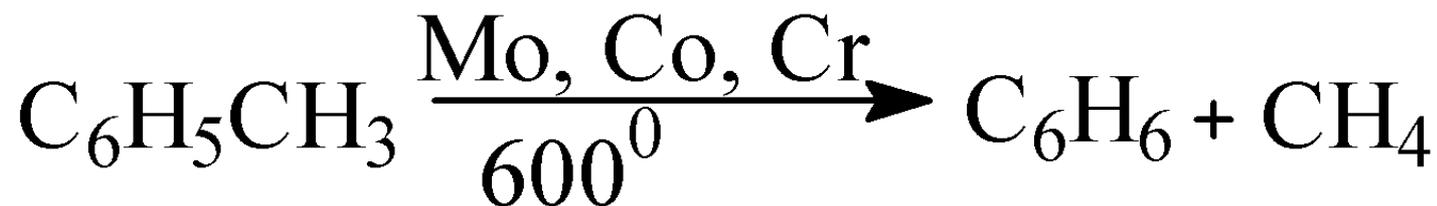
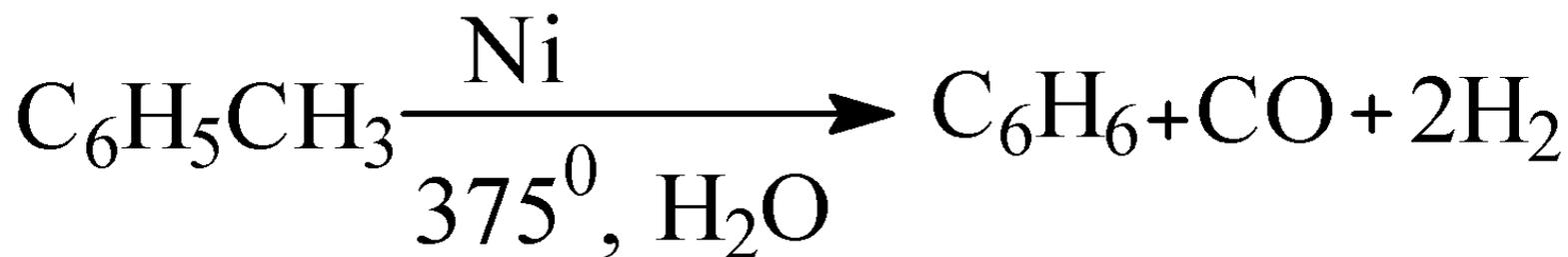


- Каталитическим дегидрированием из этилбензола получают стирол, а из изопропилбензола -  $\alpha$ -метилстирол - ценные мономеры, используемые в производстве каучуков и пластмасс

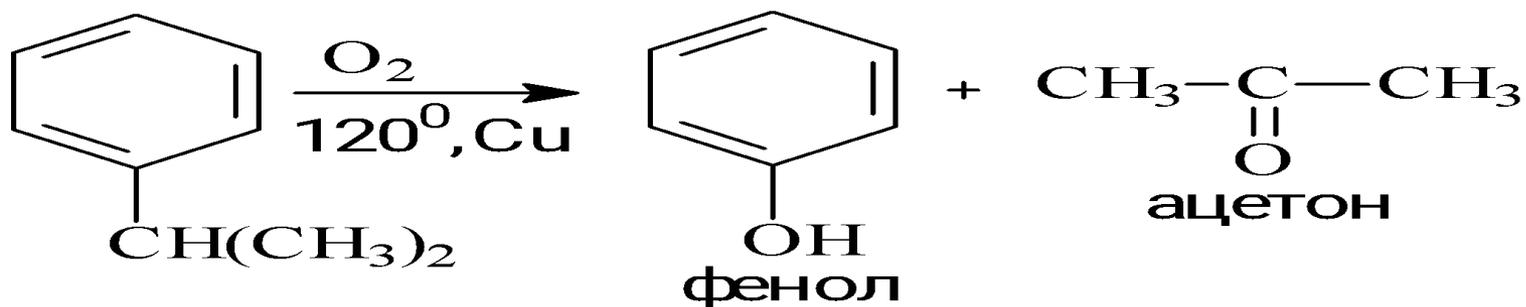
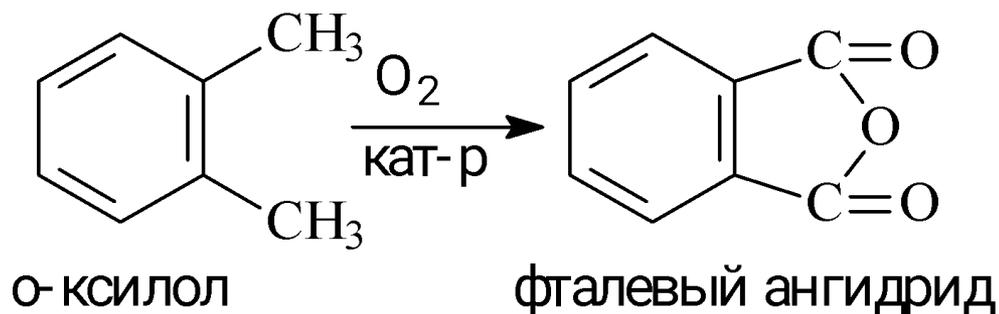
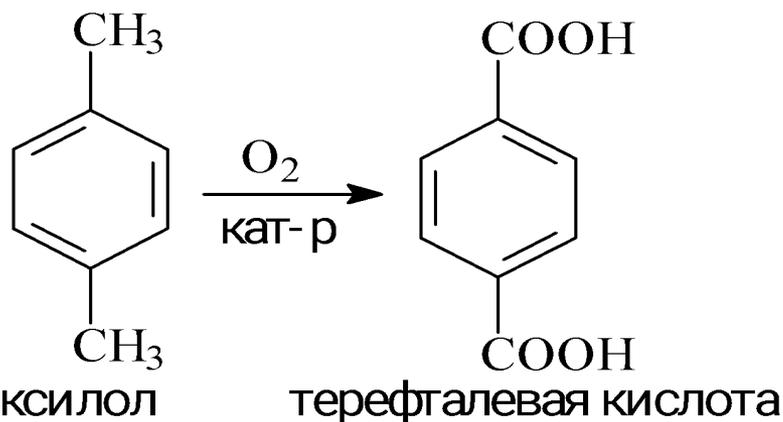


- *Деалкилирование и гидродеалкилирование.*

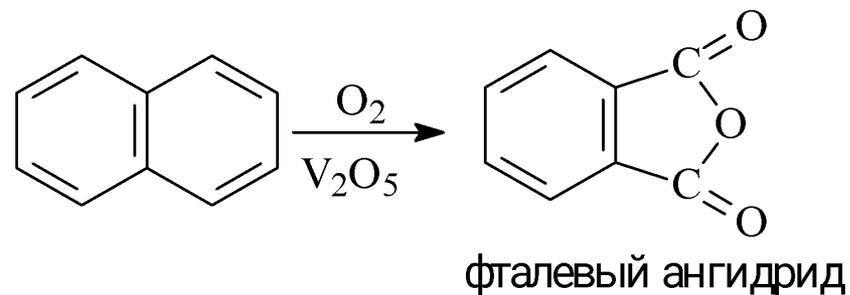
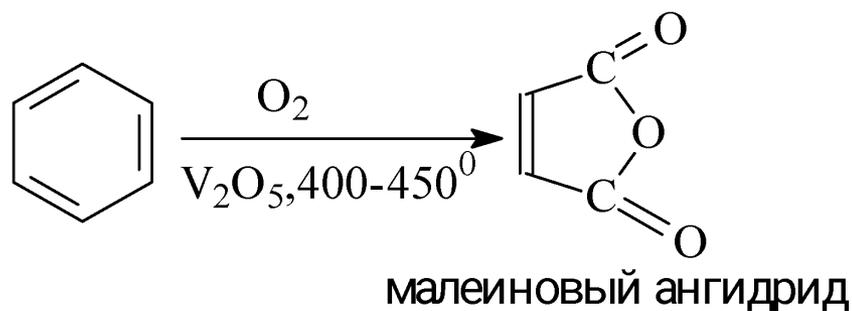
В связи с тем, что наибольшее значение имеет бензол, его в настоящее время получают деалкилированием или гидродеалкилированием толуола



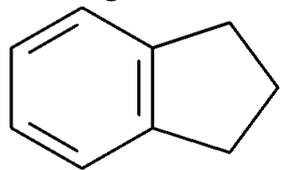
- Арены (кроме бензола, нафталина и других голаядерных гомологов) легко вступают в реакции окисления. В ряду алкилпроизводных аренов устойчивость к окислению падает с увеличением длины и степени разветвления боковой цепи. При этом образуются кислые соединения. Эти свойства аренов широко используются в промышленности для получения кислородсодержащих производных



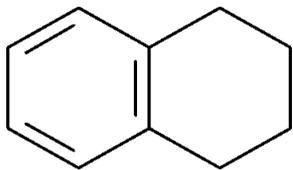
• Наиболее устойчивыми к окислению кислородом воздуха являются бензол и нафталин. Однако и они в очень жёстких условиях (высокая температура, катализатор) окисляются с разрывом бензольного кольца



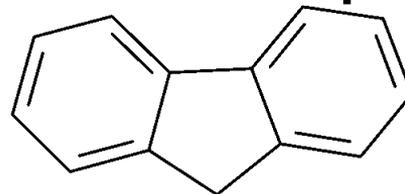
# Содержание в нефтяных фракциях углеводородов смешанного строения



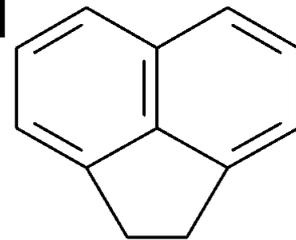
индан



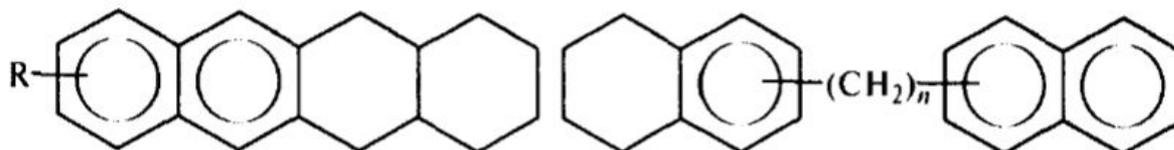
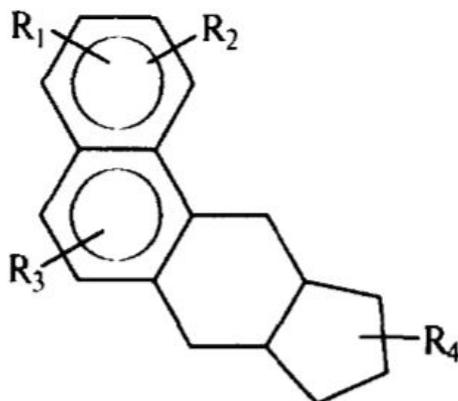
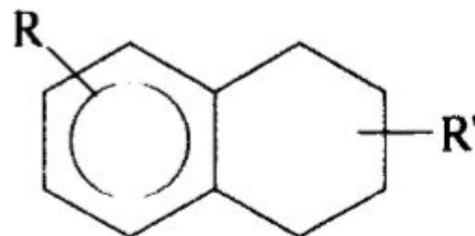
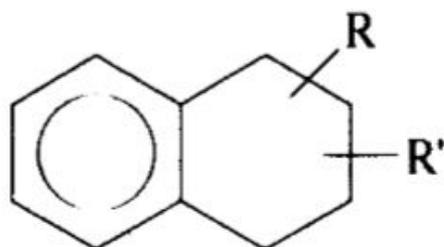
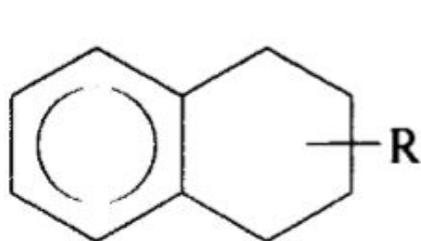
тетралин



флуорен



аценафтен



# Влияние углеводородов смешанного строения на свойства нефтепродуктов

- Гибридные углеводороды являются нежелательными компонентами смазочных масел, поскольку они ухудшают вязкостные свойства и уменьшают стабильность их против окисления



# Вопросы для текущей и промежуточной аттестации по теме лекции

- Ароматические углеводороды нефти (арены).
- Арены, найденные в различных фракциях нефтей (моно-, би- и полициклические).
- Физико-химические свойства аренов.
- Реакции крекинга, изомеризации, дегидроконденсации.
- Общие представления о механизме реакций крекинга аренов.
- Углеводороды смешанного строения в высших фракциях нефти.
- Строение, изомерия и свойства аренов, химические свойства
- Арены как компоненты топлив.

