

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

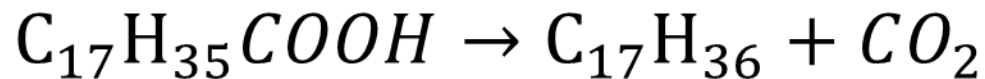
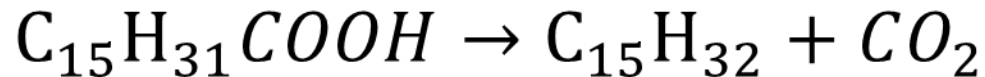
алканов

Компонент	Химическая формула	Температура кипения, $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Температура плавления, $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
Метан	CH_4	-161,5	-182,5
Этан	C_2H_6	-88,6	-183,2
Пропан	C_3H_8	-42,1	-187,6
н-Бутан	C_4H_{10}	-0,48	-138,3
Изобутан	C_4H_{10}	-11,73	-159,6
н-Пентан	C_5H_{12}	36,04	-129,7
Изопентан	C_5H_{12}	28,0	-159,9
Неопентан	C_5H_{12}	9,5	-16,6
н-Гексан	C_6H_{14}	68,7	-95,3



Связь между физическими свойствами и строением алканов

- Декарбоксилляция жирных кислот:



Формула Паттерсона и Кийса:

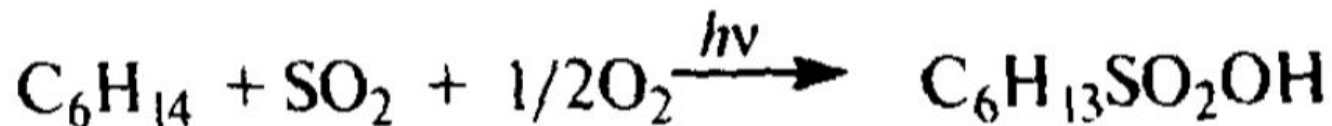
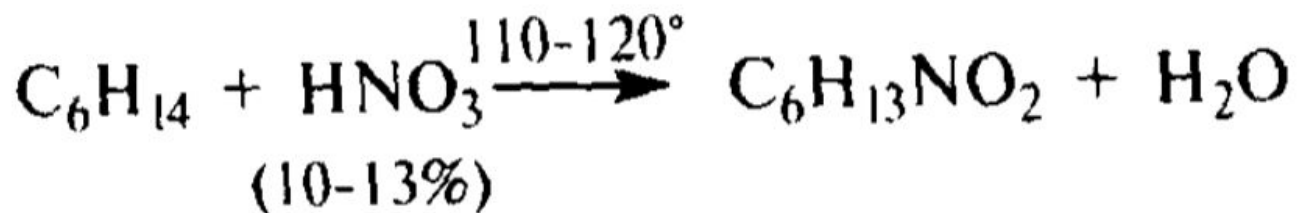
$$t = 137,8 - \frac{2513}{5,141 + c - \gamma}$$

Связь показателя преломления с плотностью:

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

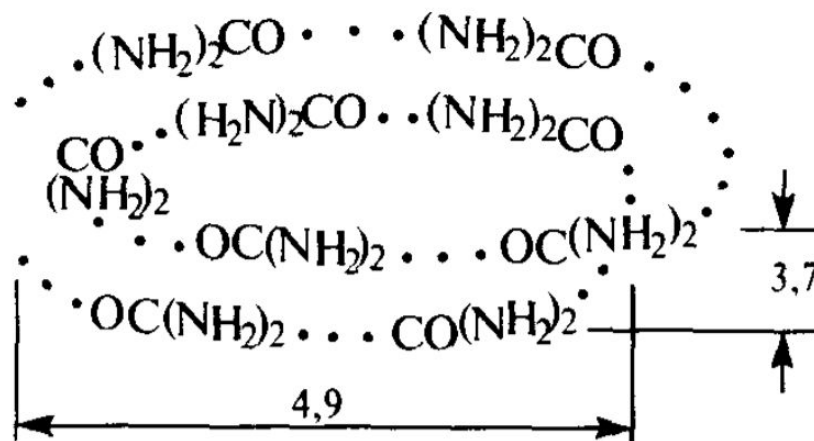


Химические свойства алканов



Клатратные соединения с карбамидом и тиокарбамидом

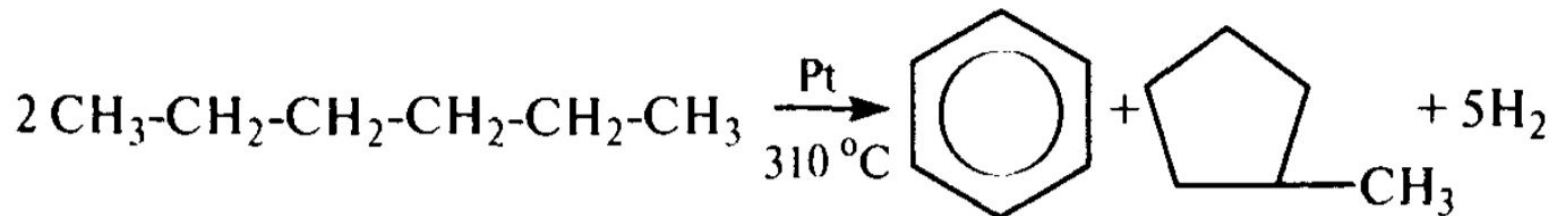
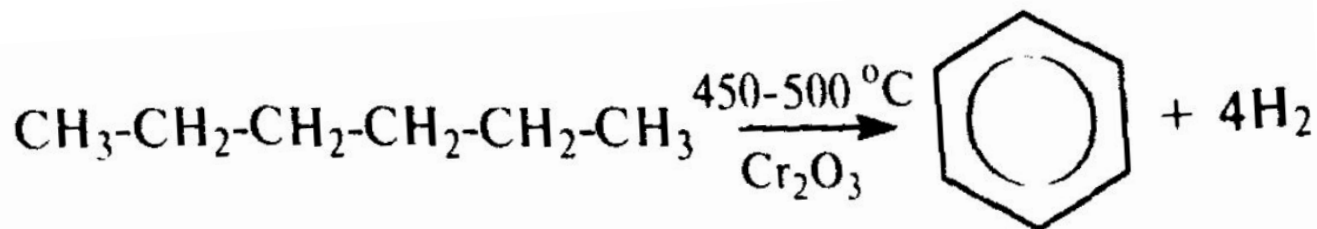
Хозяин	Гость
Вода	Алкан газ.
Мочевина	Алкан C ₆₊
Тиомочевина	Изопарафин



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

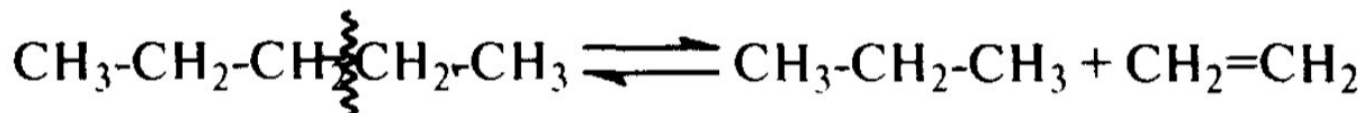
Термические процессы	Термокаталитические процессы
<ol style="list-style-type: none">1. Термический крекинг2. Висбрекинг3. Пиролиз4. Коксование	<ol style="list-style-type: none">1. Каталитическая изомеризация2. Каталитический крекинг3. Каталитический риформинг4. Каталитическое дегидрирование5. Алкилирование6. Гидрогенизационные процессы, в т.ч.<ul style="list-style-type: none">- гидрокрекинг;- гидрообессеривание;- гидроочистка



Превращения алканов при термическом крекинге, пиролизе, каталитическом крекинге



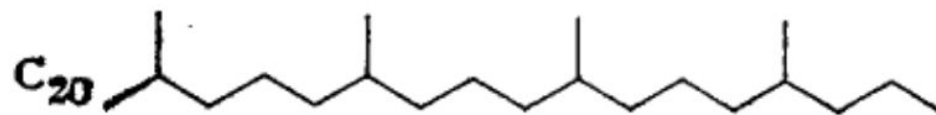
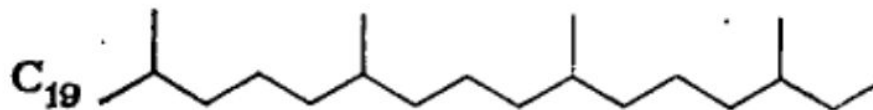
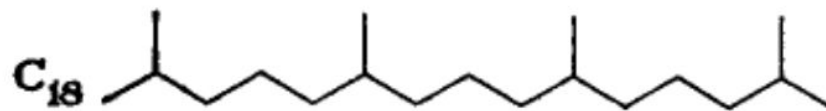
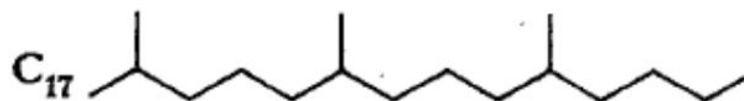
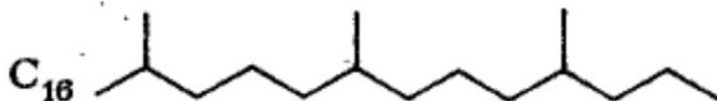
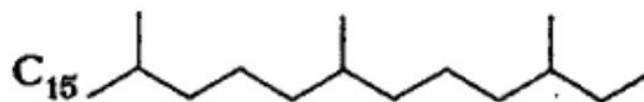
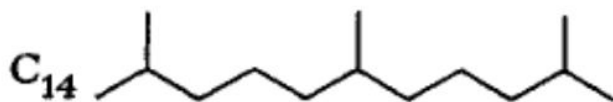
либо



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

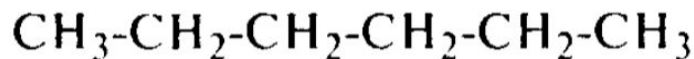


Изопренаны и другие алканы-биомаркеры. Содержание в нефтях различных типов и фракциях

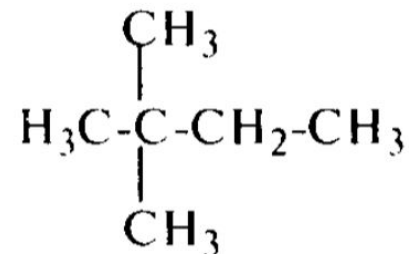


Алканы как компоненты топлив для двигателей

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



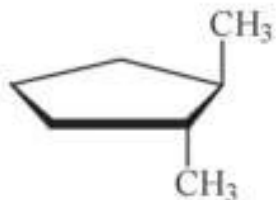
Цель лекции: получить знания о составе, физических и химических свойствах нафтенов нефтей

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



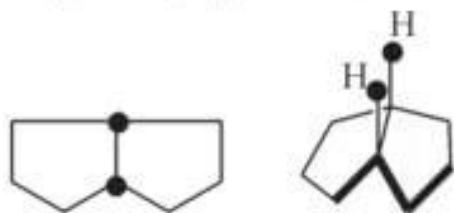
Номенклатура и изомерия циклоалканов



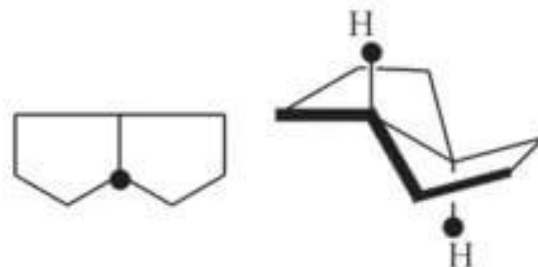
транс-1,2-Диметилциклопентан



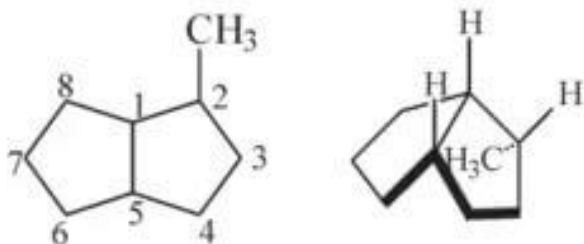
цис-1,2-Диметилциклопентан²



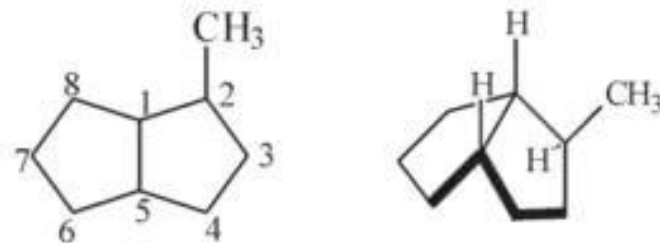
цис-Бицикло(3,3,0)-октан,
циспенталан



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



Эндо-2-метилбицикло(3,3,0)октан

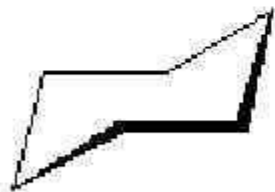


Экзо-2-метилбицикло(3,3,0)октан



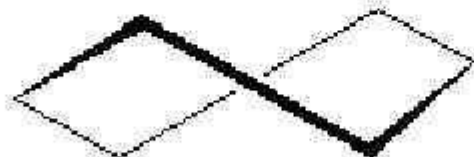
Номенклатура и изомерия циклоалканов

ЦИКЛОГЕКСАН



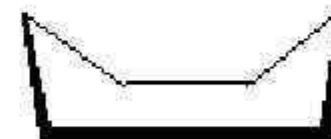
I

«кресло»



II

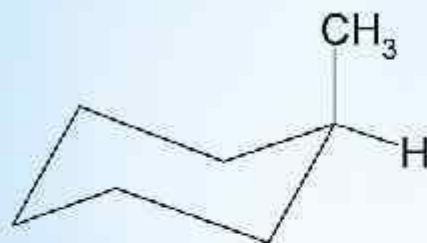
«твист-форма»



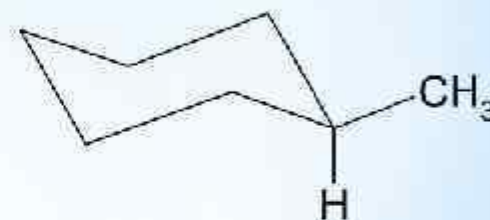
III

«ванна»

конформационная диастереомерия



Аксиальный
метилциклогексан



Экваториальный
метилциклогексан


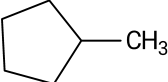
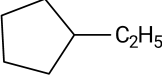
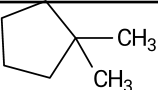
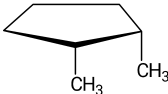
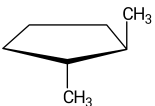
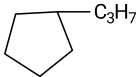
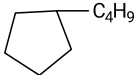


Физические свойства

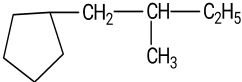

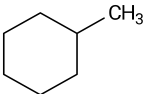
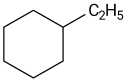
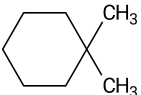
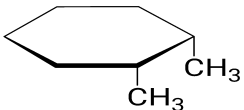
- Температура кипения
- Температура плавления
- Показатели преломления
 - Октановое число



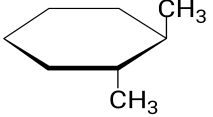
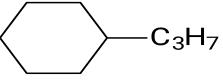
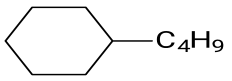
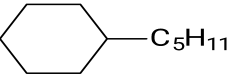
Циклоалканы, найденные в нефти

Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ_{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



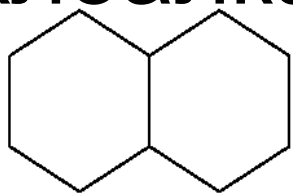
Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ_4^{20}
Изопентилциклопентан		-	169,0	0,4840
Циклогексан		6,6	80,9	0,7781
Метилциклогексан		-126,6	100,8	0,7692
Этилциклогексан		-114,4	132,0	0,7772
1,1-диметилциклогексан		-33,5	119,5	0,7840
цис-1,2-диметилциклогексан		-50,1	128,0	0,7965



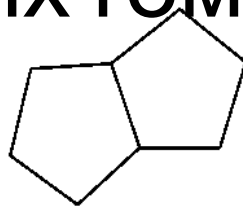
Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ_{4}^{20}
транс-1,2-диметилциклогексан		-89,4	125,0	0,7760
Пропилциклогексан		-94,5	154,7	0,7932
Бутилциклогексан		-78,6	179,0	0,7997
Пентилциклогексан		-	204,0	0,8040



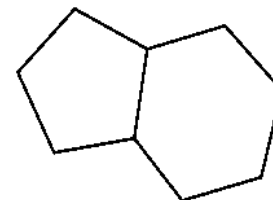
Из бициклоалканов в нефтях найжены конденсированные циклоалканы и их гомологи



бицикло[2.2.1]гептан
(декалин)

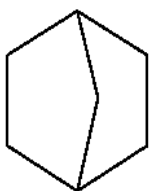


бицикло[3.3.0]октан
(пенталан)

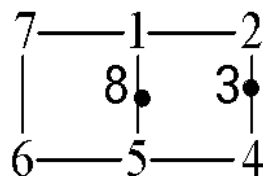


бицикло[4.3.0]нонан
(гидриндан)

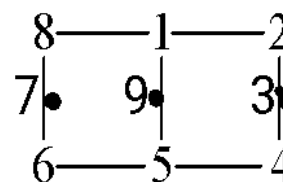
мостиговые соединения:



бицикло[2.2.1]гептан
(норборнан)



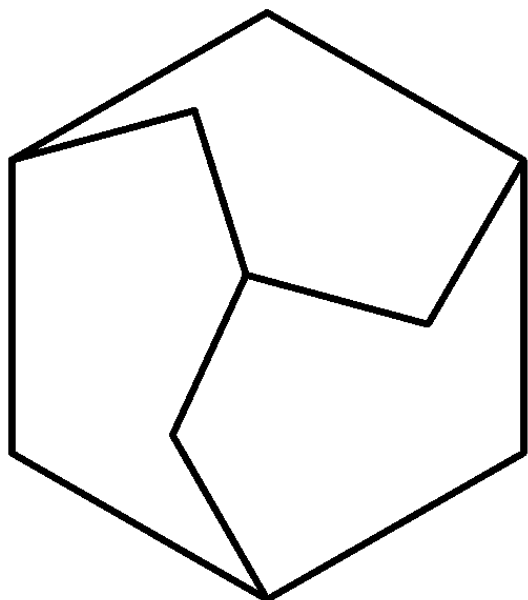
бицикло[3.2.1]октан



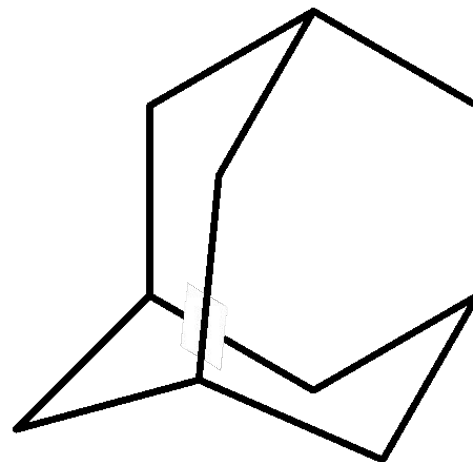
бицикло[3.3.1]нонан



Из трициклических циклоалканов в нефтях обнаружен лишь трицикло (3.3.1.1.^{3,7})декан (адамантан) и его гомологи



ИЛИ



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



Полициклические нафтенy

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



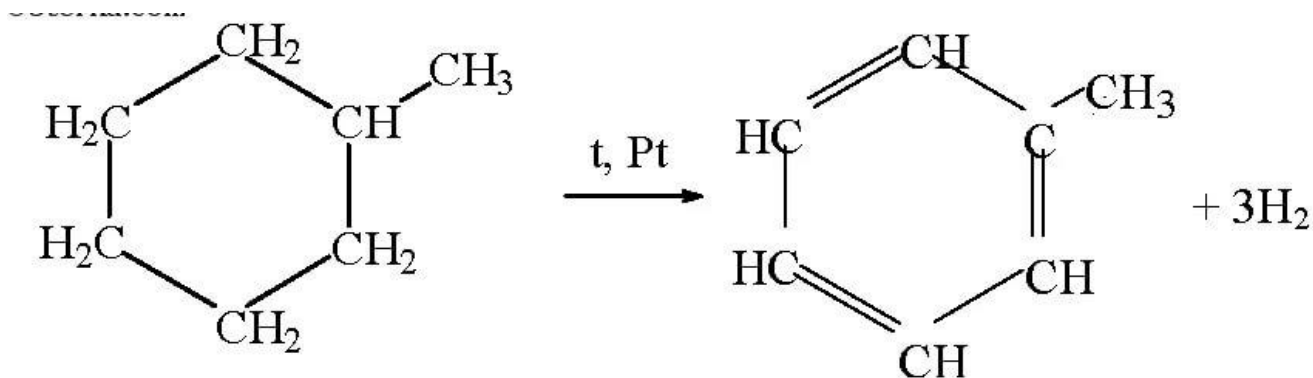
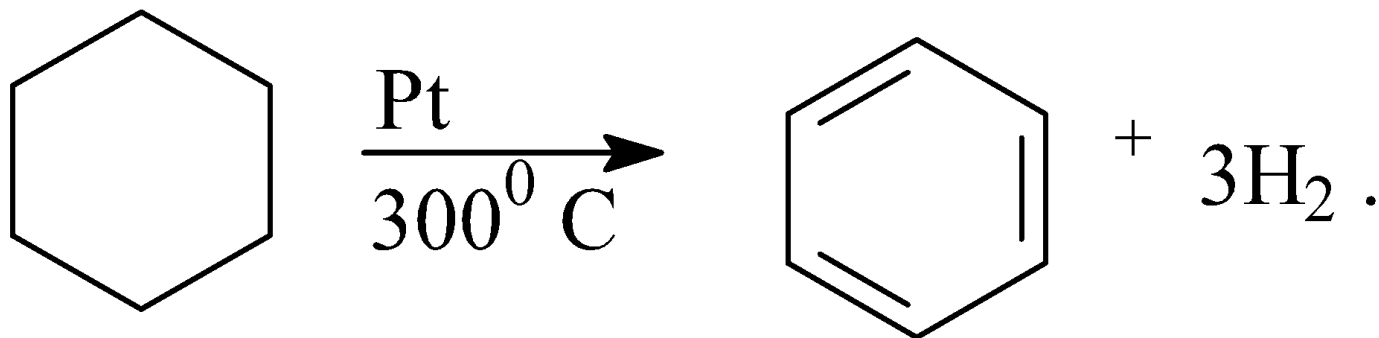
Химические свойства нафтенов

Образование клатратных комплексов с
тиомочевинной



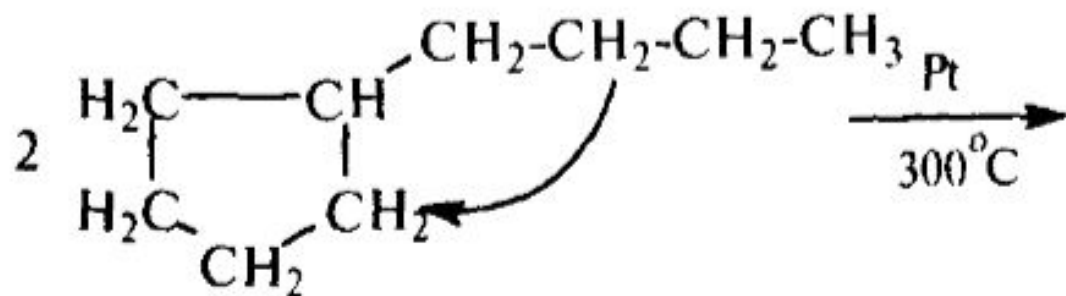
Химические свойства

Дегидрогенизация нафтенов

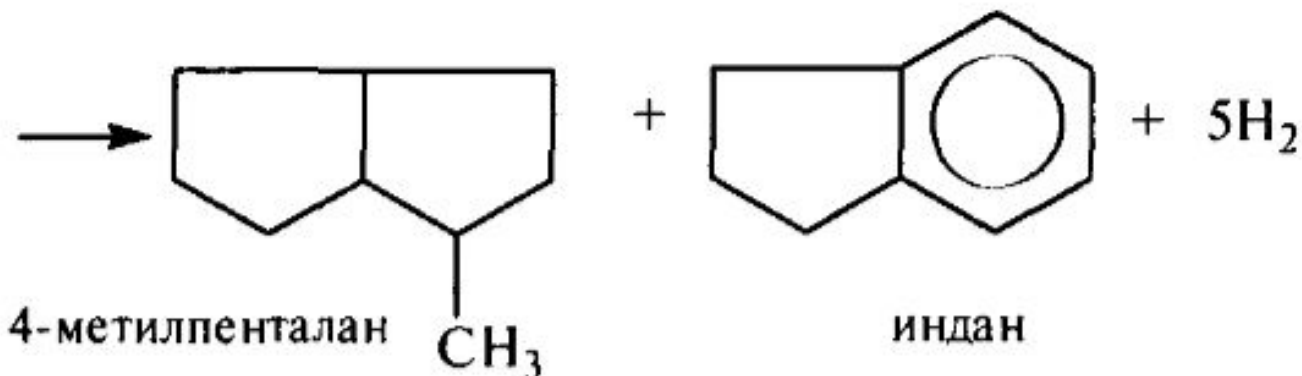


Химические свойства

Циклизация алкилпроизводных нафтенов

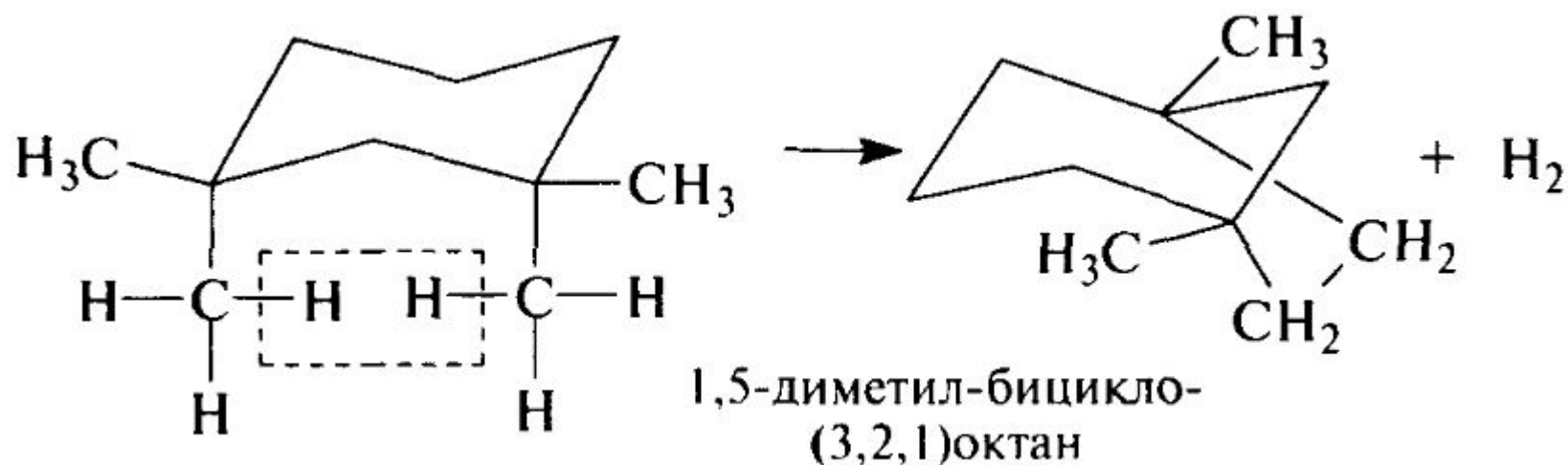


бутилциклопентан



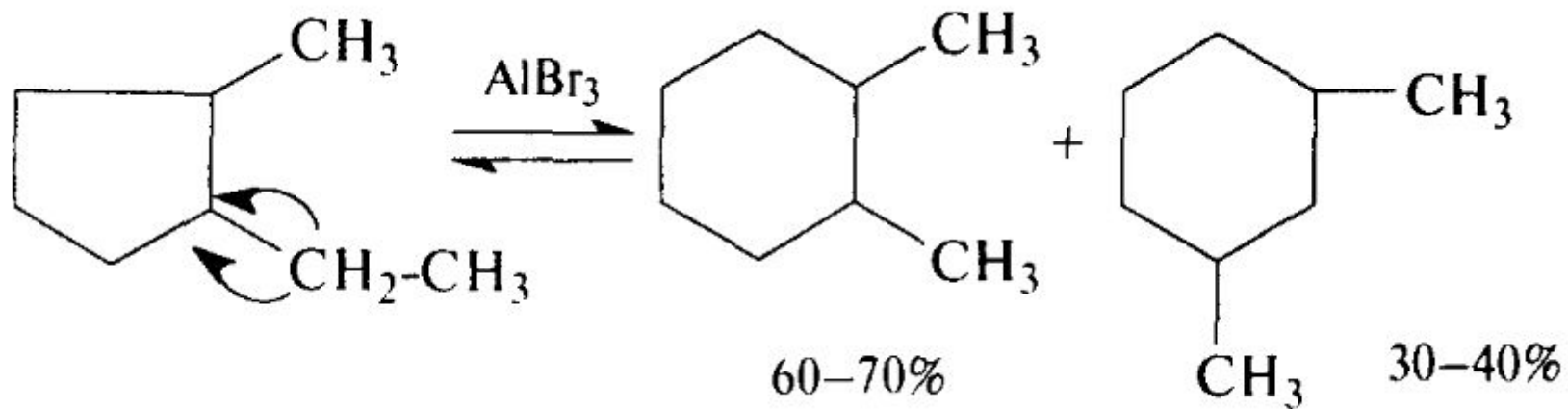
Химические свойства

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»**

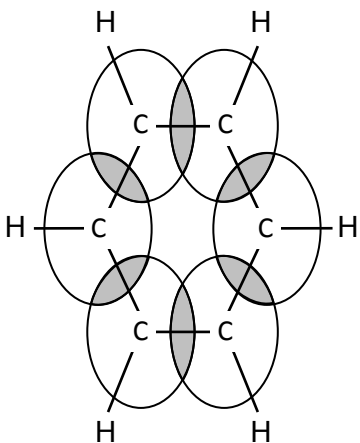
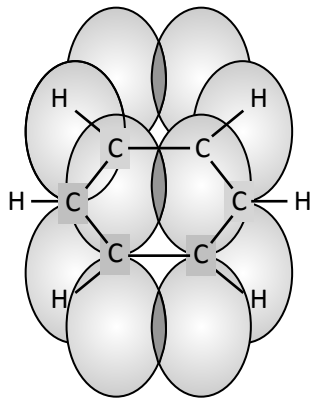


Цель лекции: получить знания о составе, физических и химических свойствах аренов нефтей, углеводородов смешанного строения

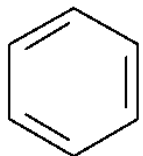
План лекции:

- 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.

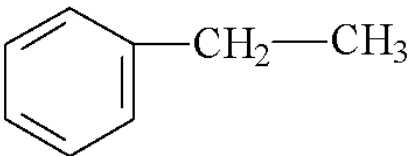




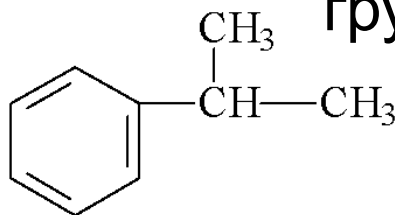
- арены могут содержать в молекуле наряду с ароматическими ядрами разнообразные по строению алифатические цепи, а также включать в состав молекулы другие (не содержащие ядер бензола) циклические группы



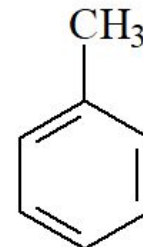
бензол



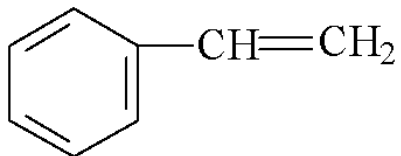
этилбензол



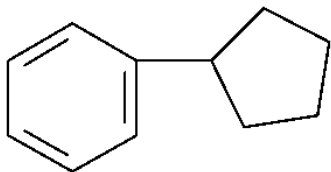
изопропилбензол (кумол)



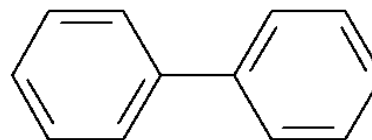
метилбензол
(толуол)



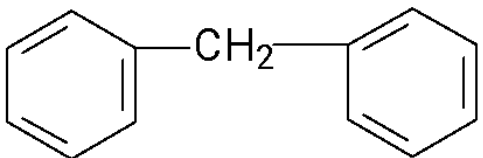
винилбензол



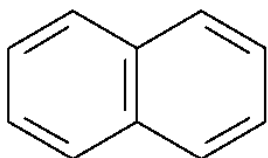
циклопентилбензол



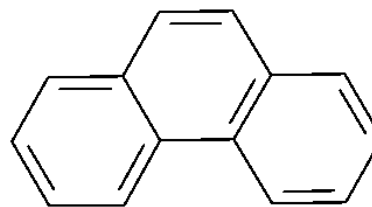
дифенил



дифенилметан



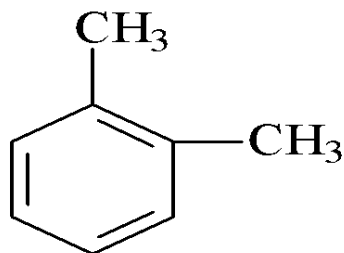
нафталин



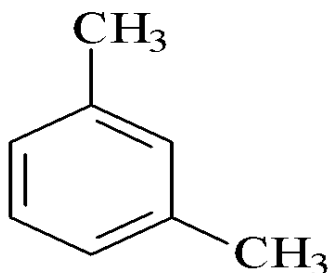
фенантрен



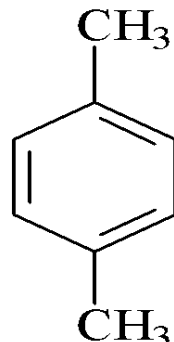
Дизамещённые бензолы



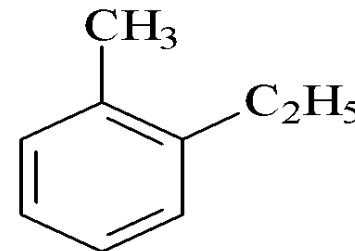
о-диметилбензол
(о-ксилол)



м-диметилбензол
(м-ксилол)



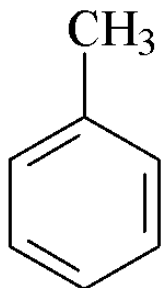
п-диметилбензол
(п-ксилол)



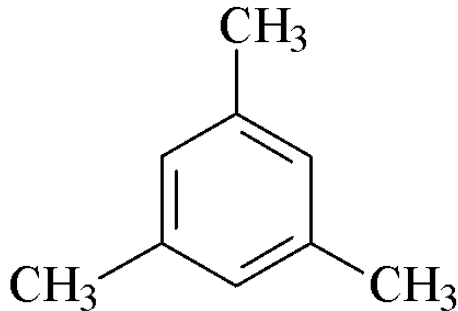
о-этилтолуол

- 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

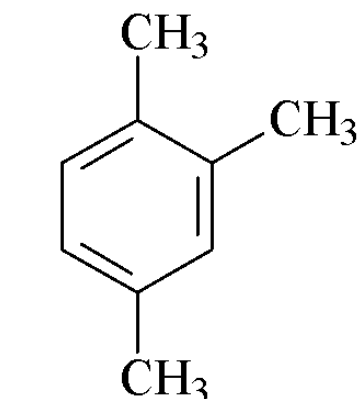




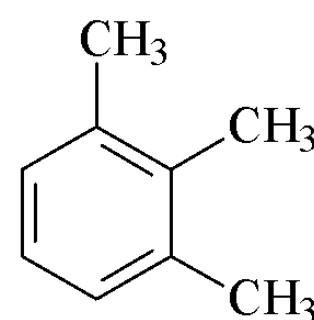
$\text{CH}_3\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_3$
1-метил-4-изопро-
пилбензол
(цимол)



1,3,5-триметил-
бензол
(метизилен)



1,2,4-триметил-
бензол
(псевдокумол)

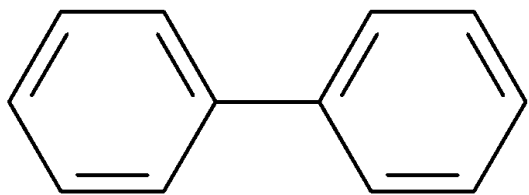


1,2,3-триметил-
бензол
(гемеллитон)

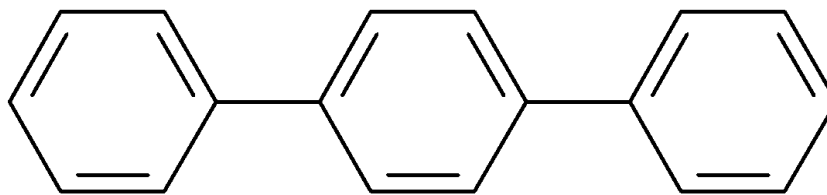
- В отличие от диметилциклоалканов диметилбензолы являются плоскими и не имеют “цис-, транс-изомеров”
- Если в одном кольце присутствуют два или более заместителей, их положение можно указать цифрами, учитывая, что номера атомов углерода, у которых расположены заместители, должны быть наименьшими



Полициклические арены

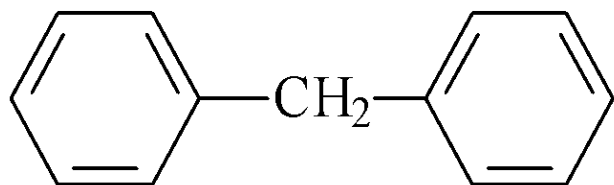


бифенил

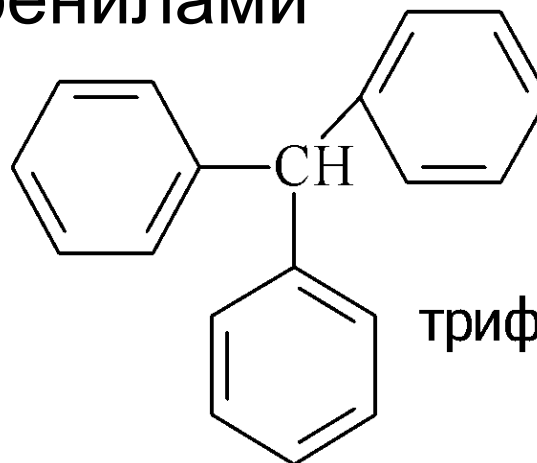


n-терфенил

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



дифенилметан

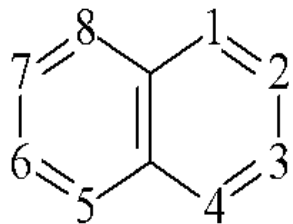


трифенилметан

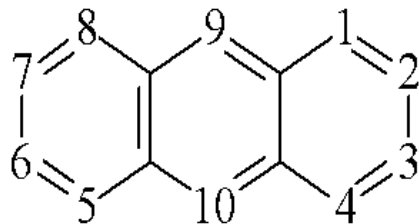
- Ди- и полиарилалканы называются как арилзамещенные алканы



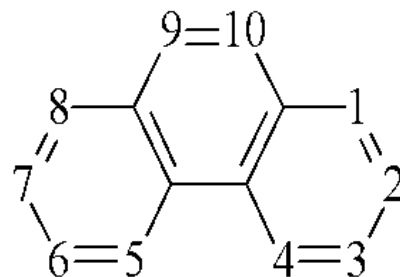
- Для многих конденсированных аренов употребляются тривиальные названия:



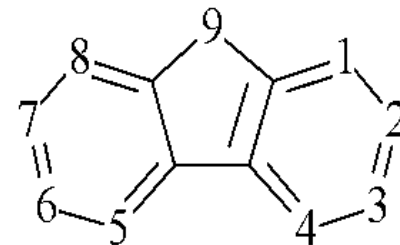
нафталин



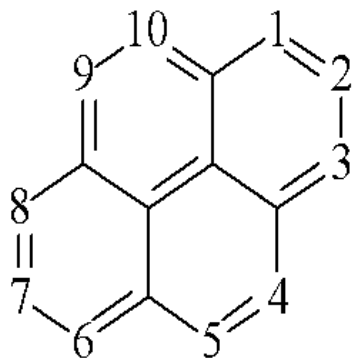
антрацен



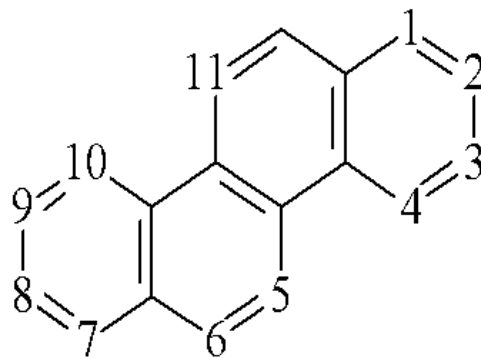
фенантрен



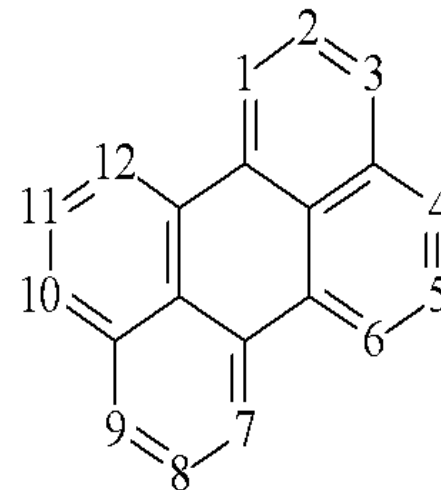
флуорен



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)



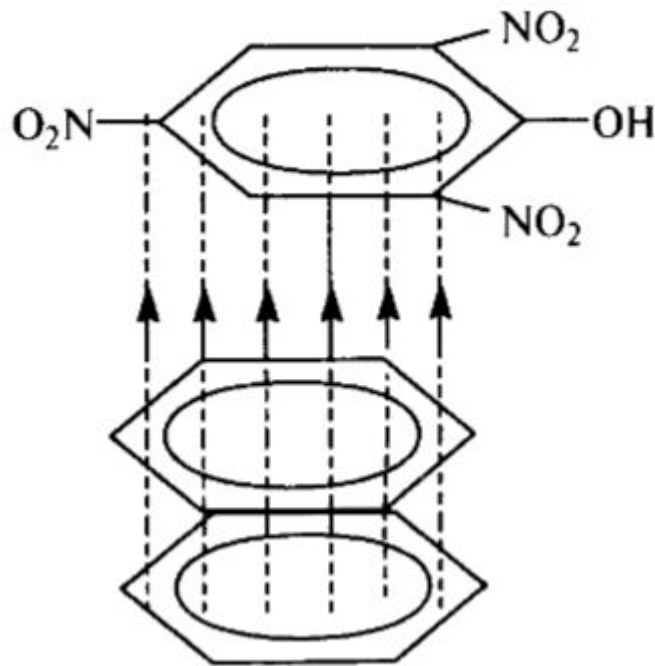
Связь физико-химических свойств аренов с их строением

- Арены имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие циклоалканы.
- Арены растворяются в гликолях, метаноле, анилине, жидком SO_2



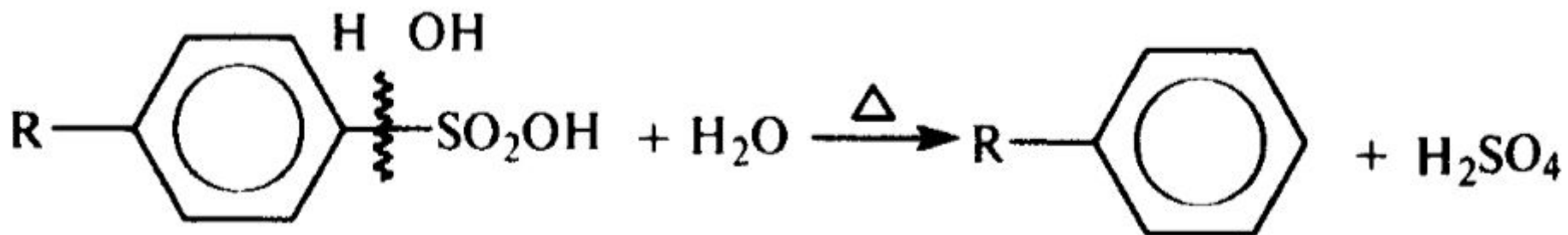
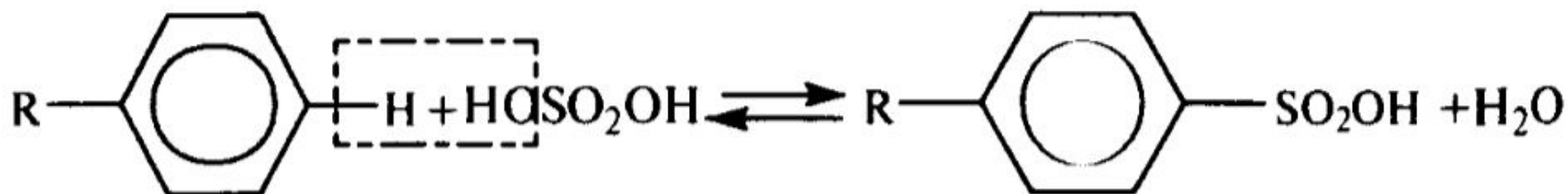
Химические свойства

- *Комплексообразование с пикриновой кислотой (пикратов)*



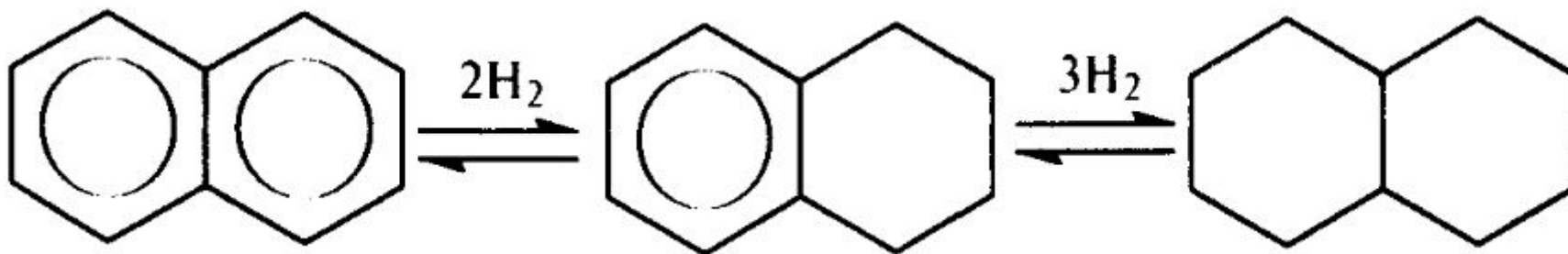
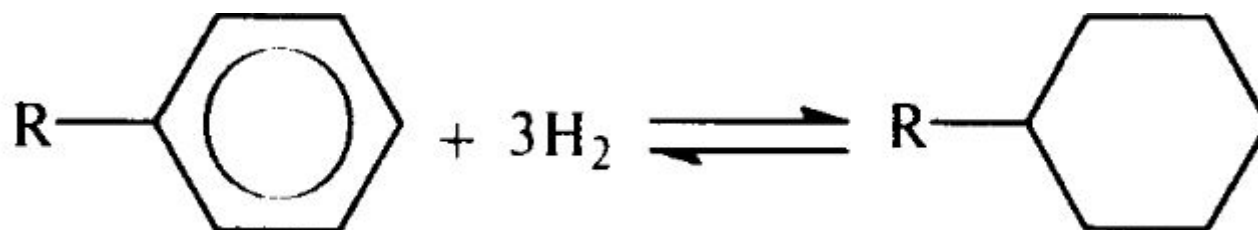
Химические свойства

- Сульфирование.



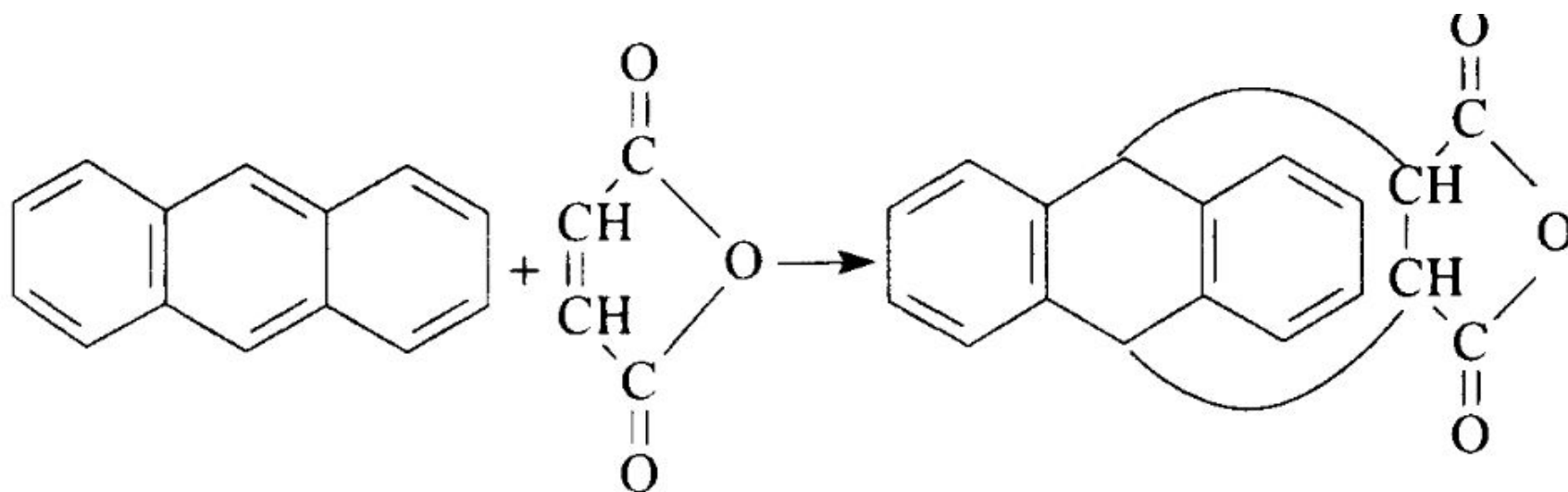
Химические свойства

• *Гидрирование*



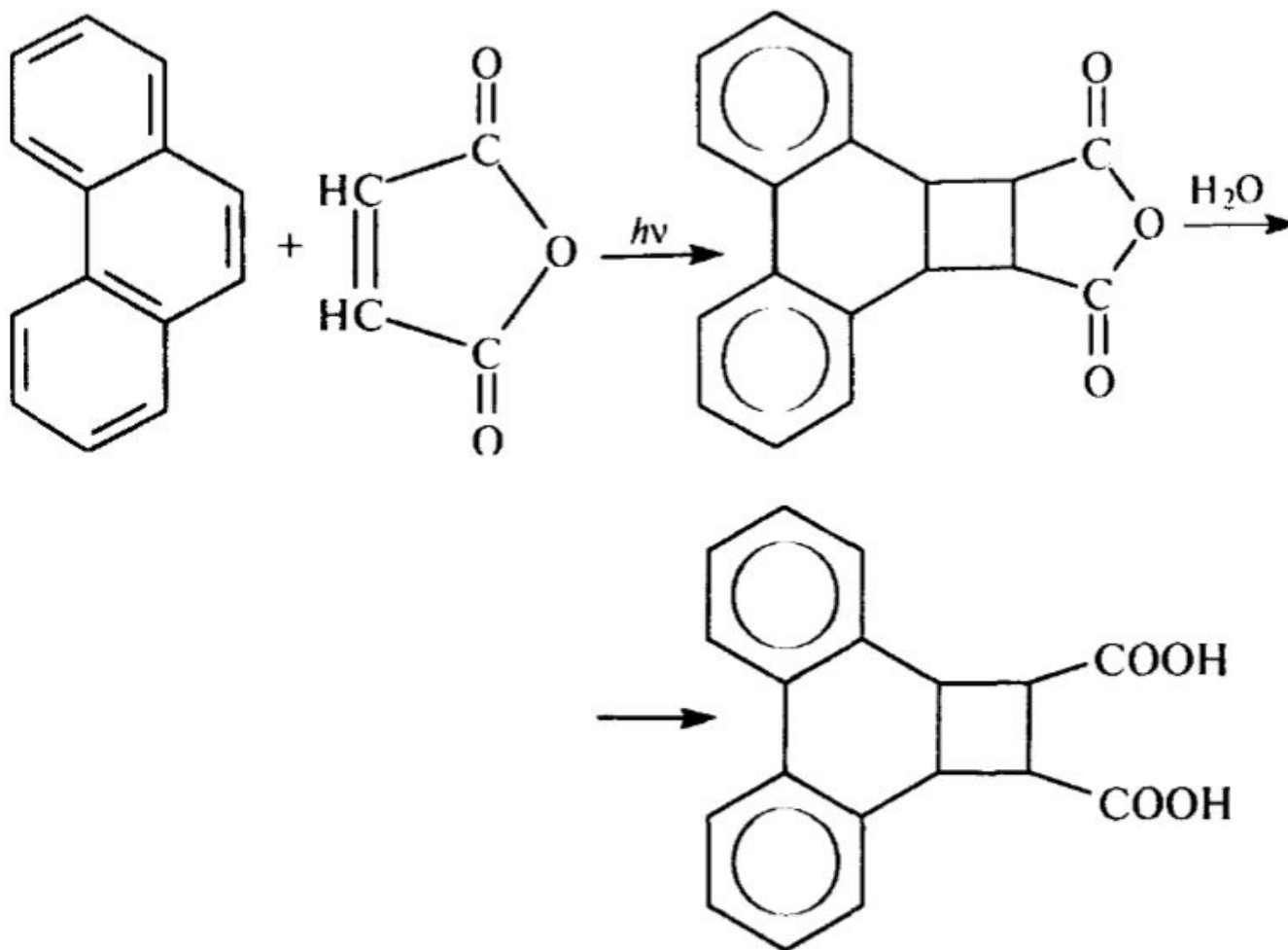
Химические свойства

- *Конденсация полиароматики с малеиновым ангидридом*



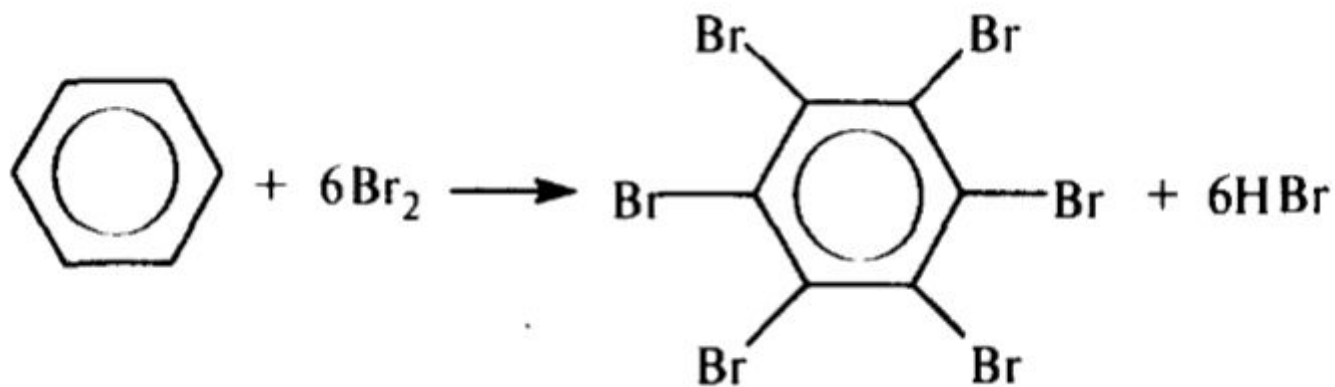
Химические свойства

- Конденсация полиароматики с малеиновым ангидридом



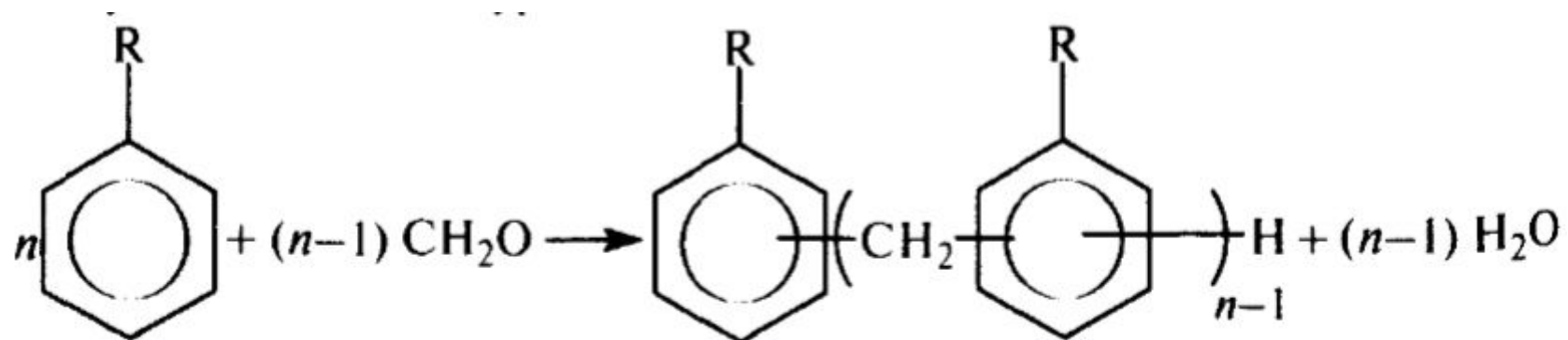
Химические свойства

- *Пербромирование*



Химические свойства

- Конденсация с формальдегидом

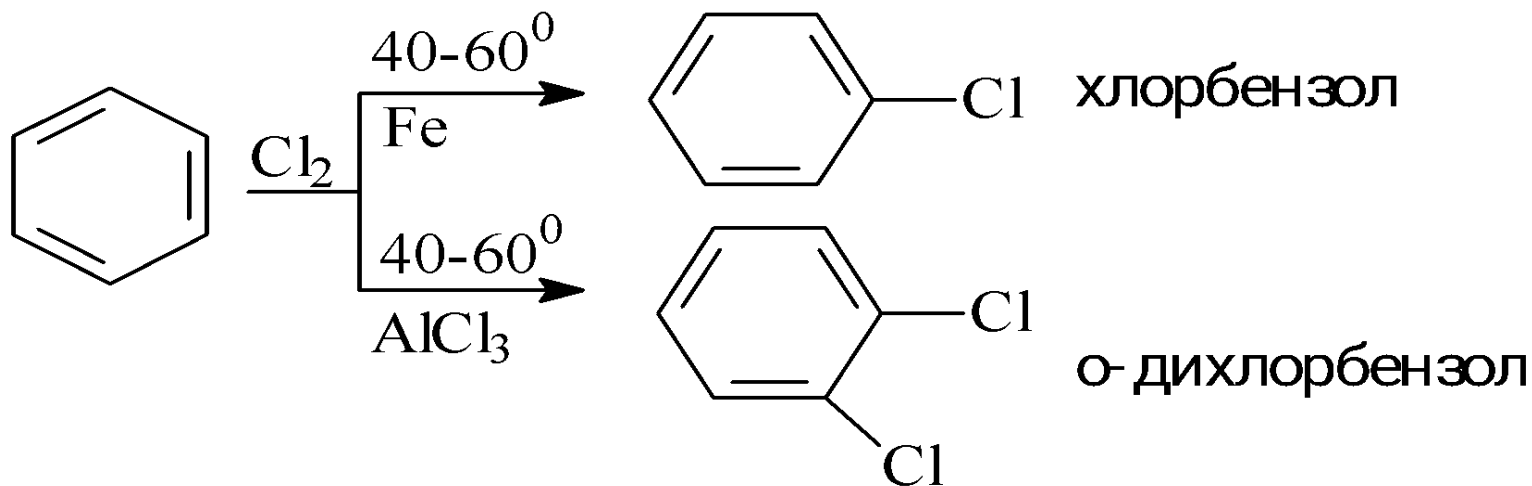


Арены как компоненты топлив

- 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.

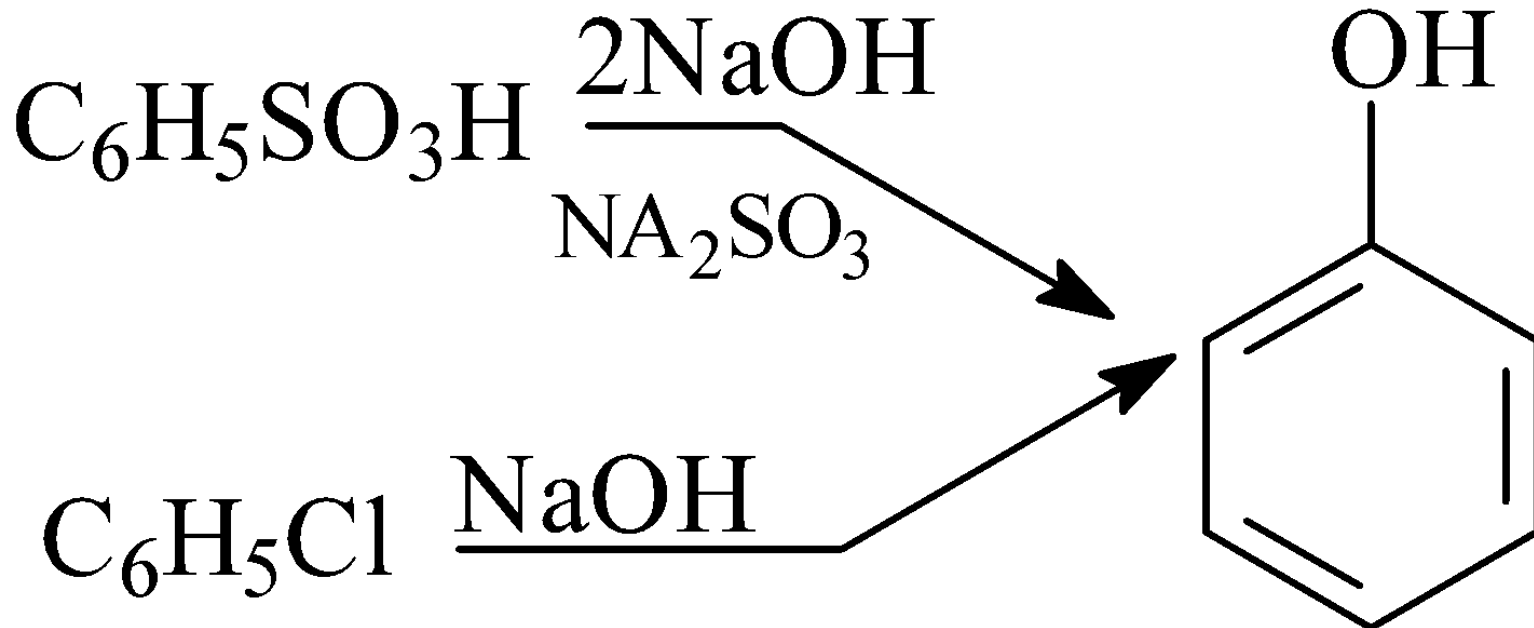


- *Галогенирование.* В зависимости от условий галогенирования можно получить продукты различной степени замещения

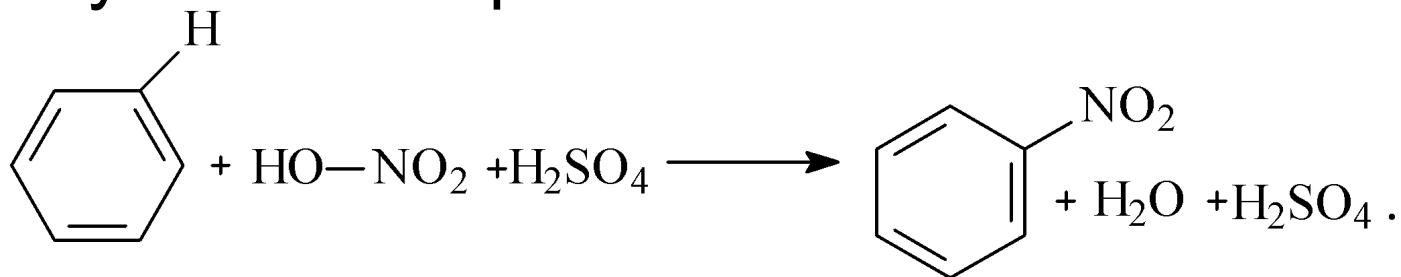


Из бензолсульфокислоты и хлорбензола сплавлением их со щёлочью получают фенол.

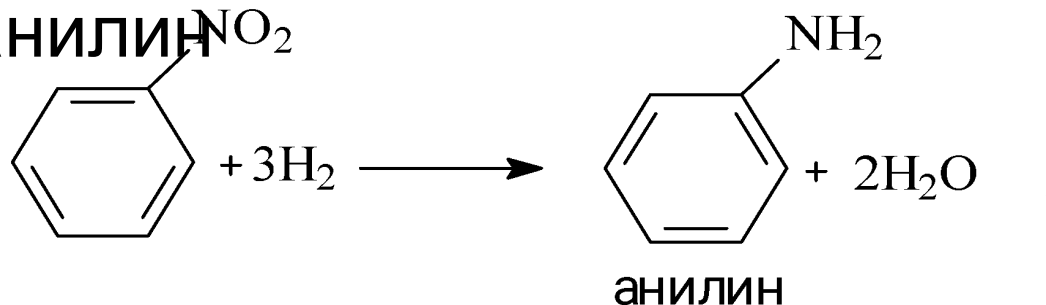
Основная область применения фенола - производство фенолформальдегидных смол.



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



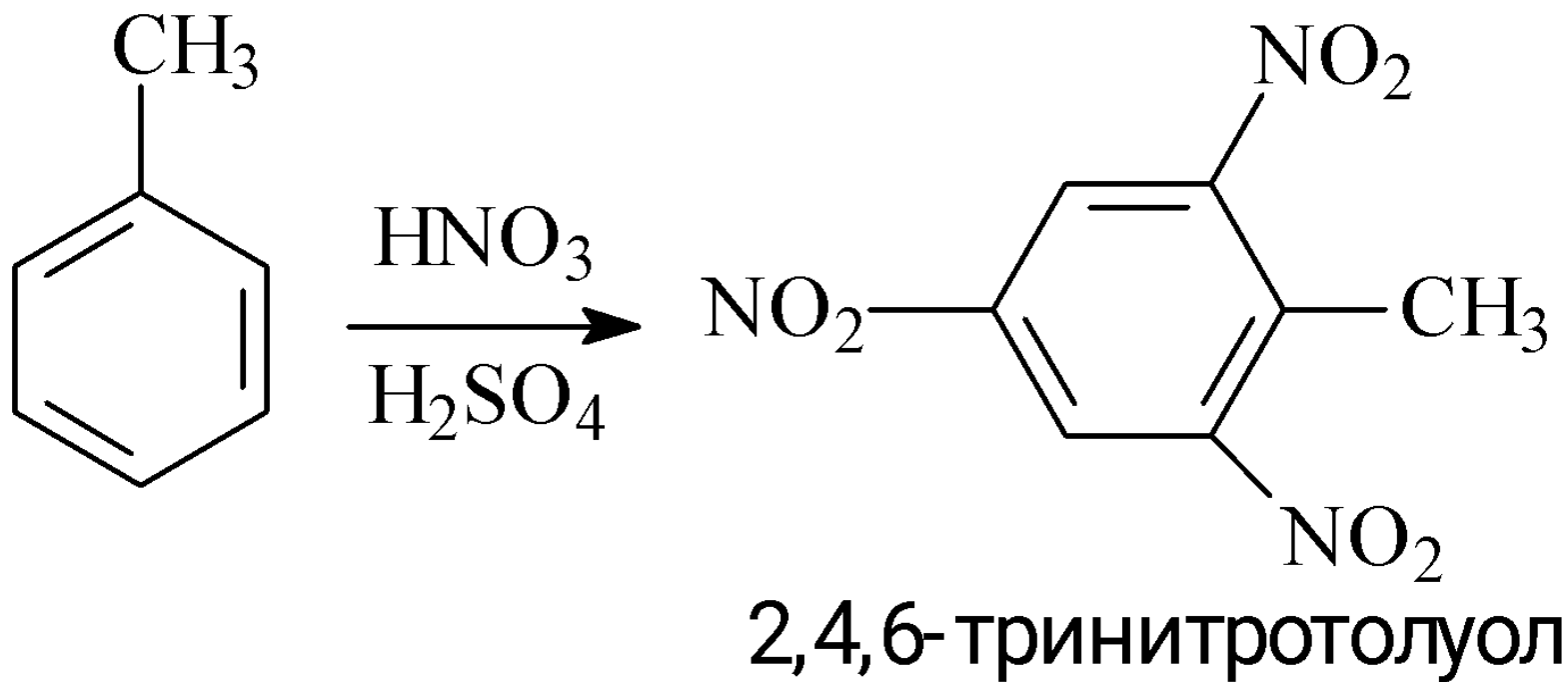
- Восстановлением нитробензола получают анилин



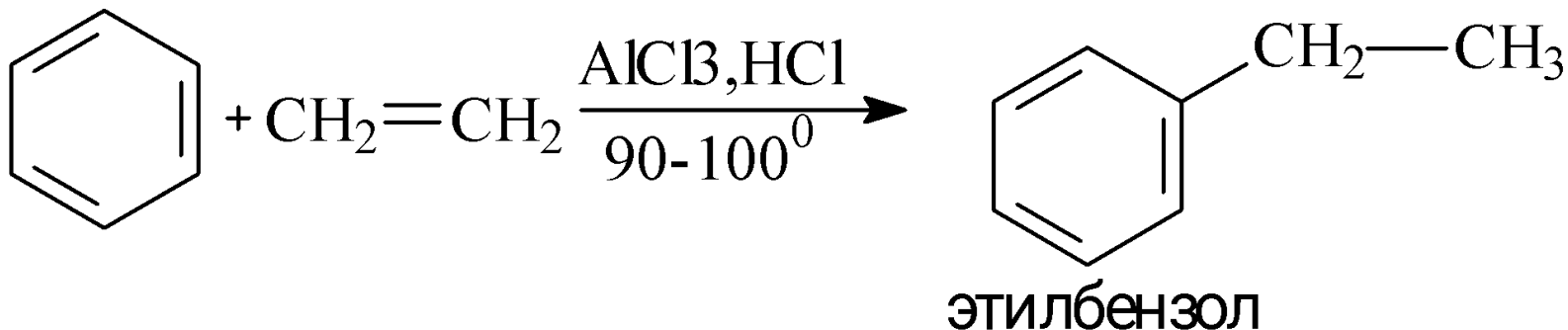
- Большая часть анилина используется для производства полиуретановых пенопластов.



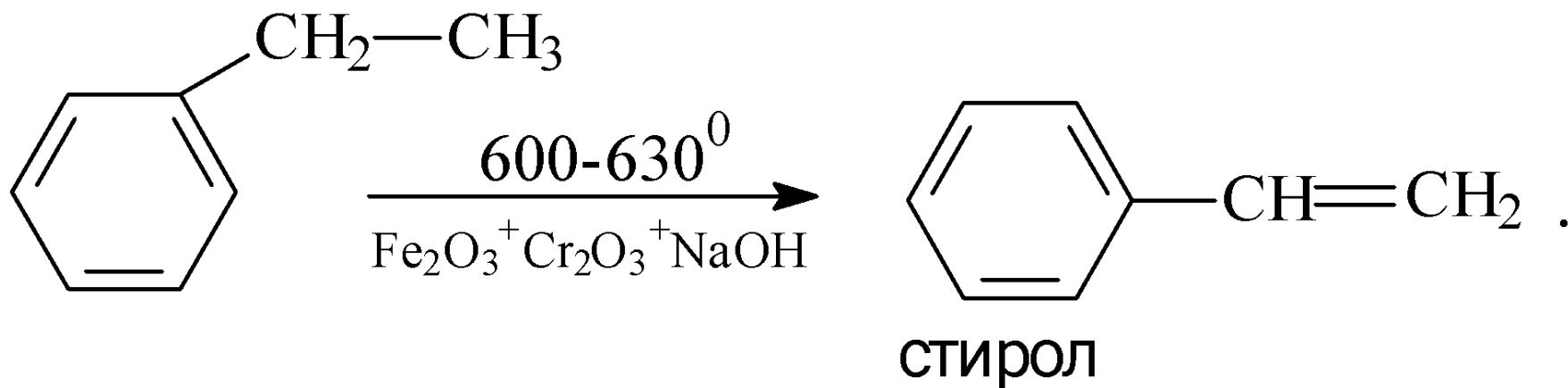
- При полном нитровании толуола получают взрывчатое вещество тротил (2,4,6-тринитротолуол):



- *Алкилирование.* В присутствии таких катализаторов как AlCl_3 , HF , H_2SO_4 , HCl , BF_3 арены вступают в реакцию алкилирования с алкенами, спиртами, галогидзамещёнными алканами. Таким способом в промышленности получают этилбензол и изопропилбензол

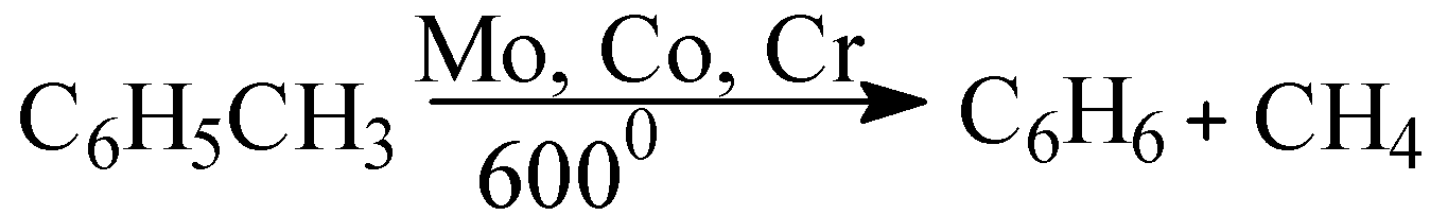
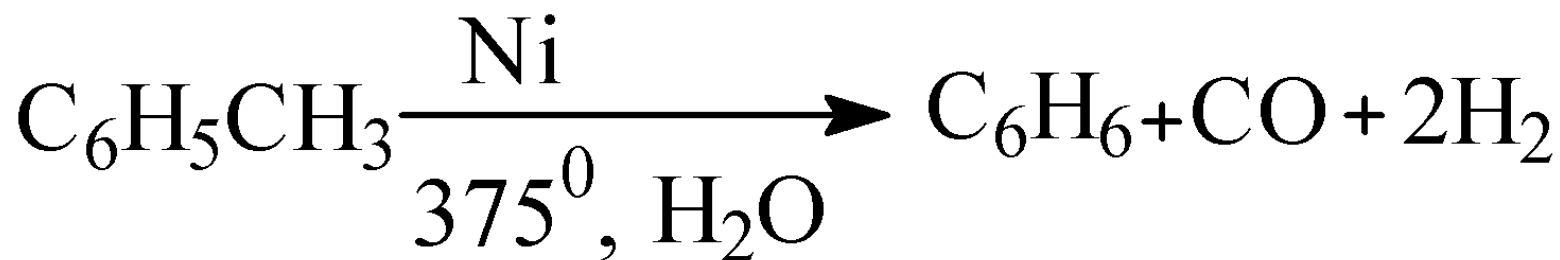


- Каталитическим дегидрированием из этилбензола получают стирол, а из изопропилбензола - α -метилстирол - ценные мономеры, используемые в производстве каучуков и пластмасс

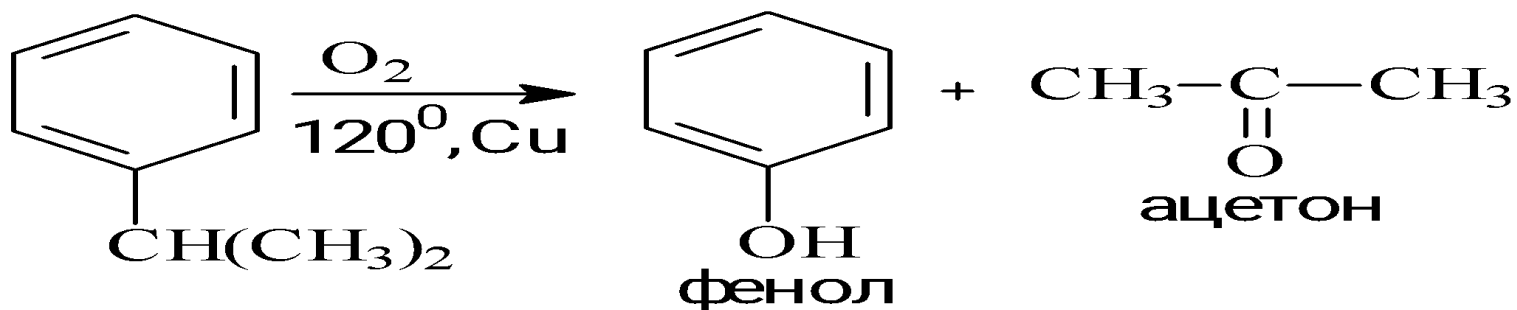
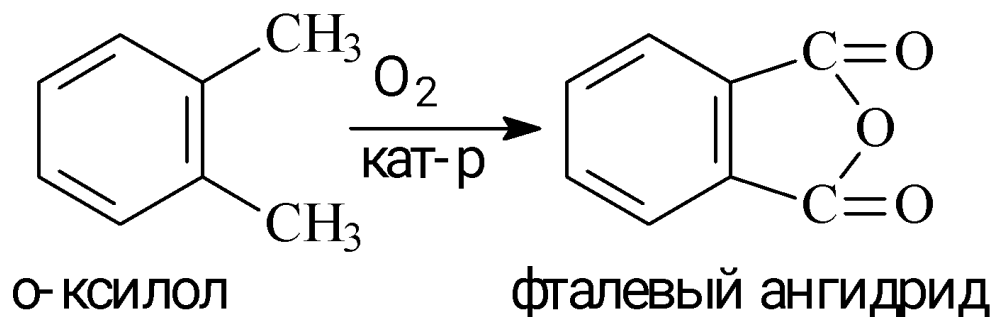
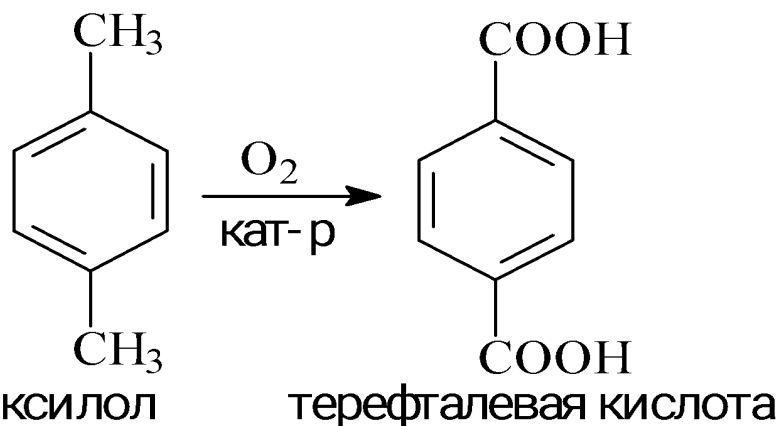


- *Деалкилирование и гидродеалкилирование.*

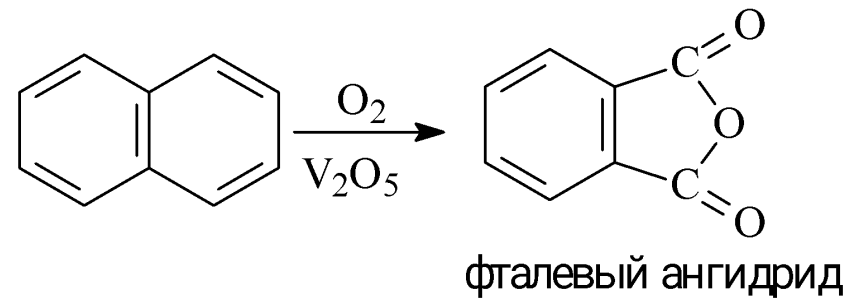
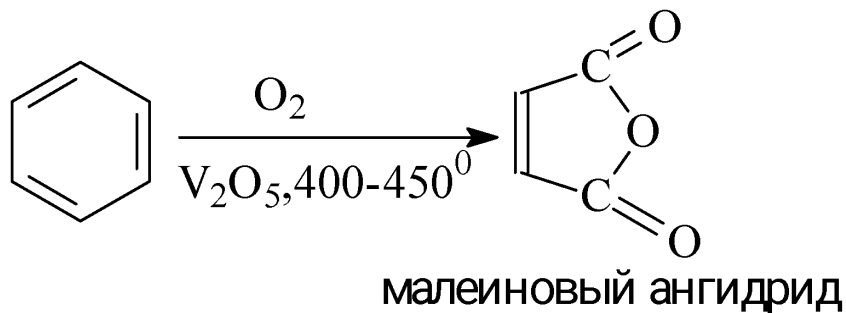
В связи с тем, что наибольшее значение имеет бензол, его в настоящее время получают деалкилированием или гидродеалкилированием толуола



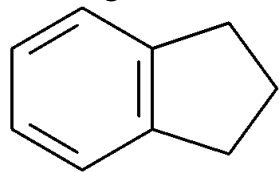
- Арены (кроме бензола, нафталина и других голаядерных гомологов) легко вступают в реакции окисления. В ряду алкилпроизводных аренов устойчивость к окислению падает с увеличением длины и степени разветвления боковой цепи. При этом образуются кислые соединения. Эти свойства аренов широко используются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



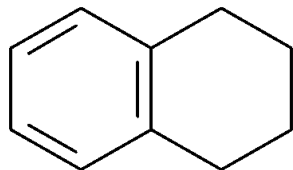
• Наиболее устойчивыми к окислению кислородом воздуха являются бензол и нафталин. Однако и они в очень жёстких условиях (высокая температура, катализатор) окисляются с разрывом бензольного кольца



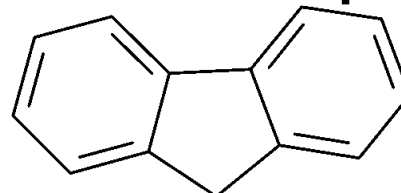
Содержание в нефтяных фракциях углеводородов смешанного строения



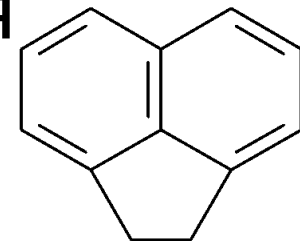
индан



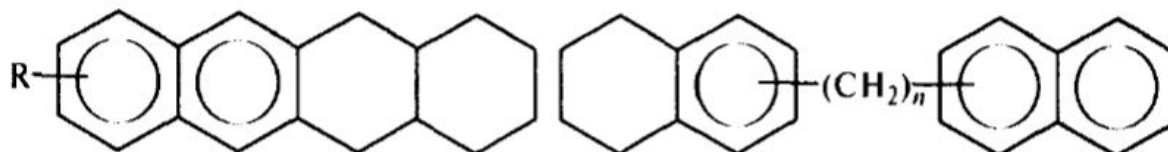
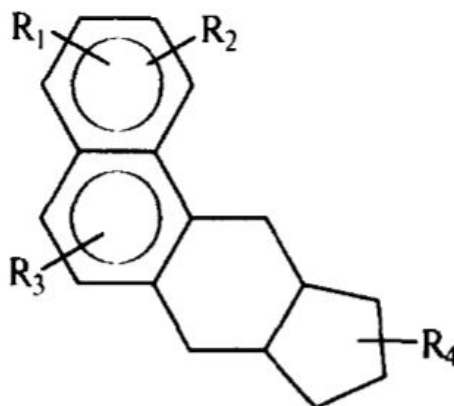
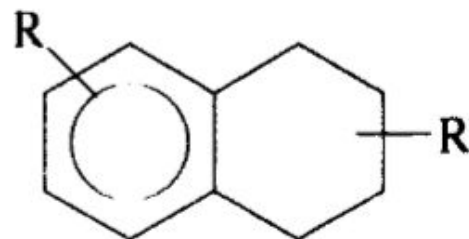
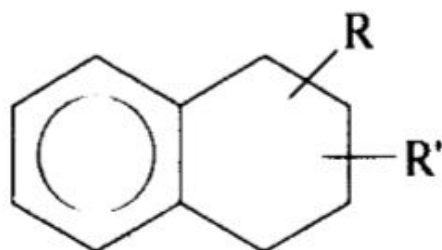
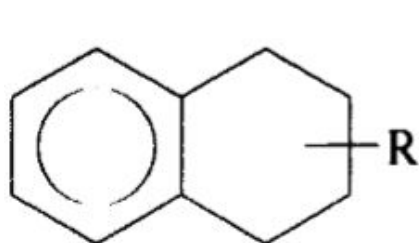
тетралин



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.

