

Химия нефти и газа

Лекция №4

Компоненты нефти, газов и нефтепродуктов.

Состав, строение, свойства.

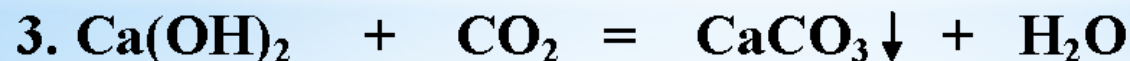
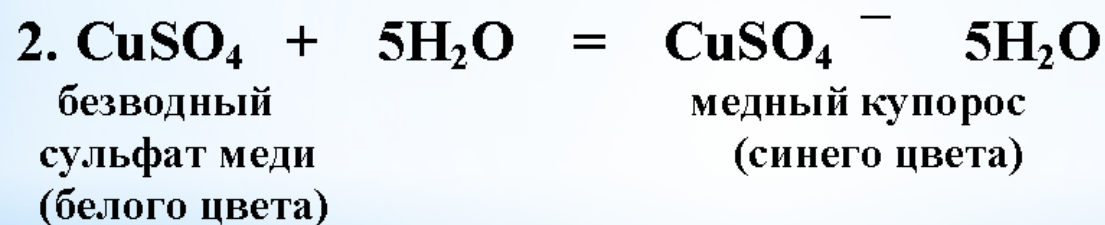
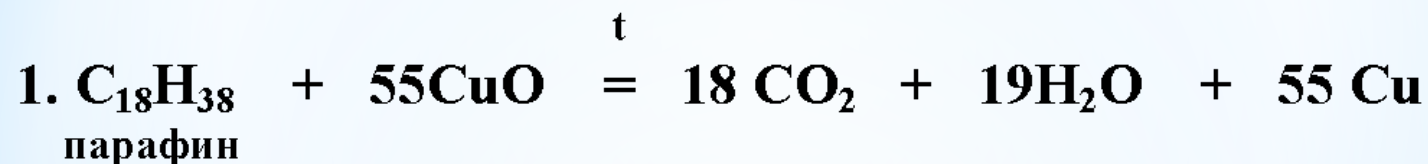
Насыщенные углеводороды.

1. Насыщенные углеводороды. Алканы (парафины).

Алканами или предельными углеводородами называются соединения, в молекулах которых каждый углеродный атом затрачивает на соединение с соседним углеродом одну валентность, остальные валентности насыщены атомами водорода, поэтому данный класс соединений называется насыщенным или предельным.

C_nH_{2n+2} – общая формула

Реакции определения качественного состава предельных углеводородов



Предельные углеводороды состоят из углерода **С** и водорода **Н**

Природными источниками **алканов** являются **нефть** и **природный газ**.

Природный газ на **75 – 85%** состоит из **метана**.

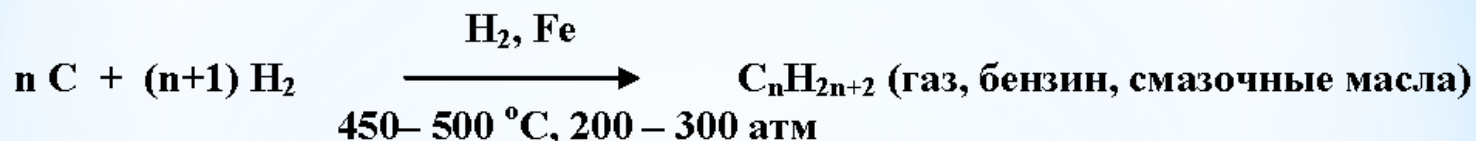
Перегонка нефти позволяет получить смеси **насыщенных углеводородов** с различной длиной **цепи:**

Фракция	Состав	Т кипения, °С
Природный газ	$C_1 - C_4$	Ниже 20
Петролейный эфир	$C_5 - C_6$	20 – 60
Бензин	$C_4 - C_8$	40 – 200
Керосин	$C_{10} - C_{16}$	175 – 275
Мазут (диз. топливо)	$C_{15} - C_{16}$	250 – 400
Смазочные масла	$C_{18} - C_{22}$	Выше 300
Асфальт	Сложная смесь углеводородов (C_{20} и выше	–

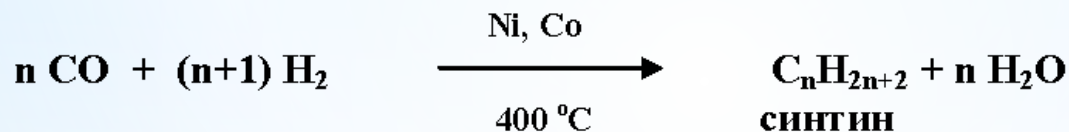
I. Способы получения алканов

Промышленные методы получения алканов

1. Метод Бергиуса (гидрогенизация бурых углей):

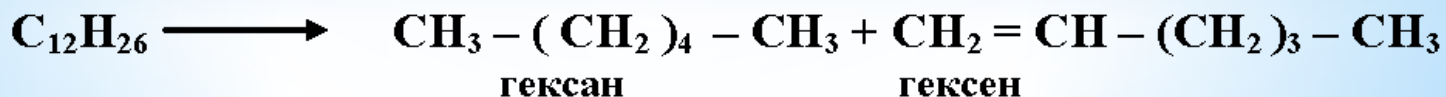


2. Метод Фишера-Тропша:



Синтин – смесь углеводородов

3. Крекинг нефти:



III. Химические свойства предельных углеводородов



1. Реакции замещения

К реакциям замещения относятся реакции галогенирования, нитрования, сульфогалогенирования, сульфоокисления.

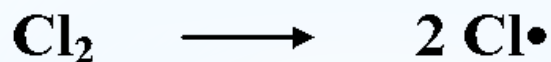
1) **Галогенирование** – реакция замещения атома водорода на галоген. Основным условием протекания реакции является УФ – излучение или температура ($250^{\circ} - 400^{\circ}\text{C}$) (инициирование).

По реакционной способности галогены располагаются в следующем порядке:

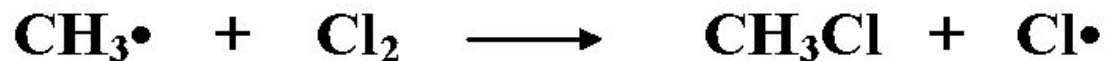
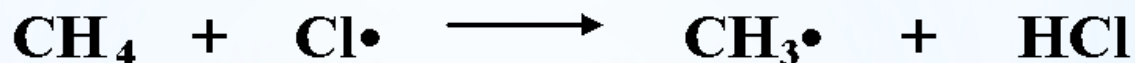


Механизм реакции галогенирования:

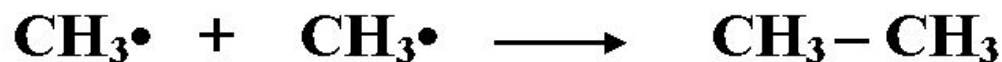
Стадия 1 – зарождение цепи (инициирование):



Стадия 2 – рост цепи:



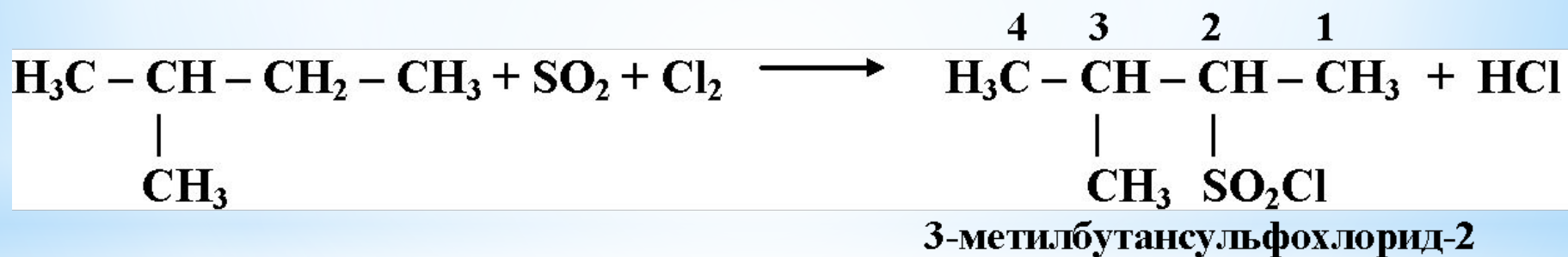
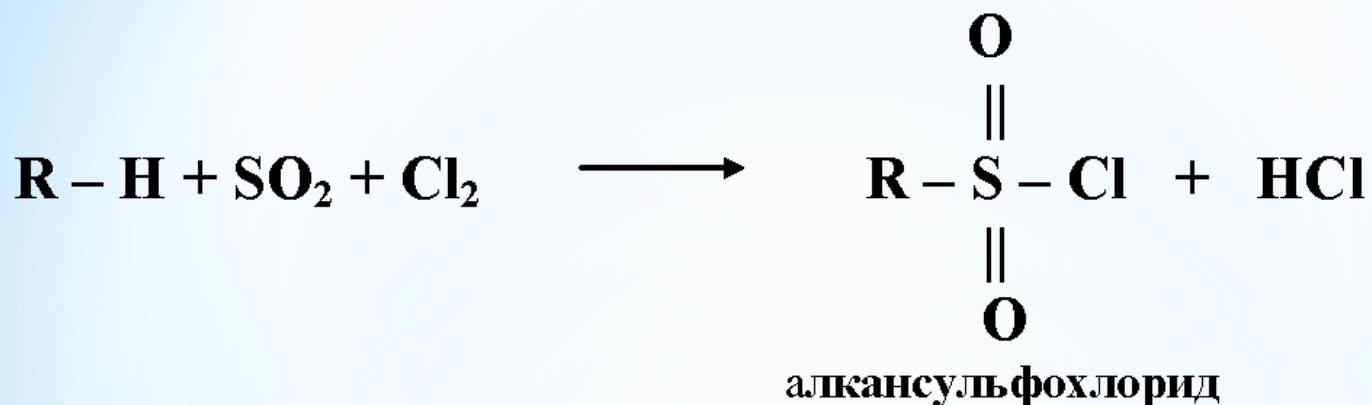
Стадия 3 - обрыв цепи:



2) Сульфирование

Предельные углеводороды при нормальной температуре с кислотами не реагируют. Если нагреть предельные углеводороды с H_2SO_4 (конц), произойдет окисление. Поэтому сульфокислоты из предельных углеводородов можно получить при помощи реакции **сульfoxлорирования**.

3) Сульфохлорирование



Алкансульфокислоты образуют со щелочами соли – сульфонаты:

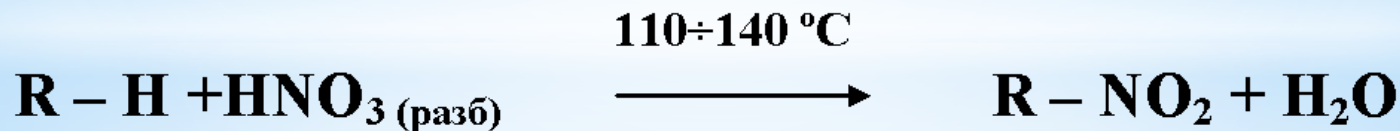
Сульфонаты и сульфамиды с 12-18 и выше атомами углерода, получаемые на основе жидких парафинов, выделяемых из дизельных фракций, служат в качестве поверхностно-активных и моющих веществ, эмульгаторов нефти и флотационных реагентов.

4) Нитрование

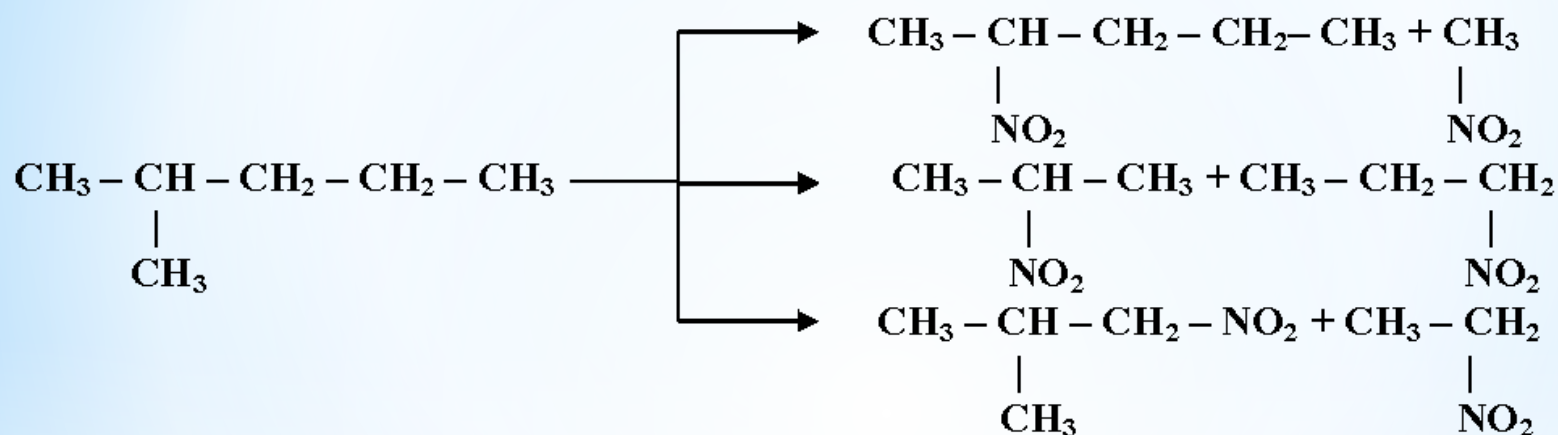
Существует два типа реакций:

а) нитрование HNO_3 (разб) – **жидкофазное нитрование (реакция Коновалова)**.

Концентрация HNO_3 – 6÷12%. Температура процесса – 110÷140 °С. Температура в зависимости от количества углеродных атомов меняется.



б) нитрование HNO_3 (конц) – парофазное нитрование.
Температура процесса – $300 \div 500$ °С.



Происходит расщепление молекулы по различным С–С и С–Н связям. Образуется большой набор нитросоединений которые можно разделить при помощи ректификации.

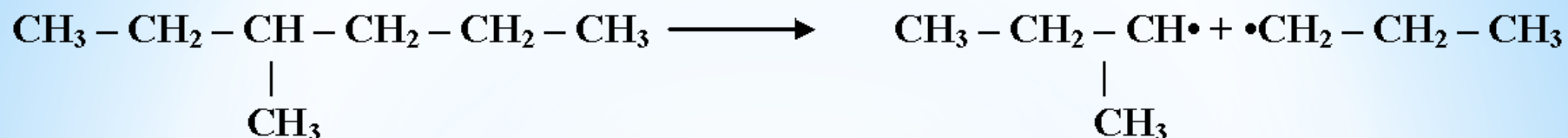
2. Реакции ращепления

1) Крекинг

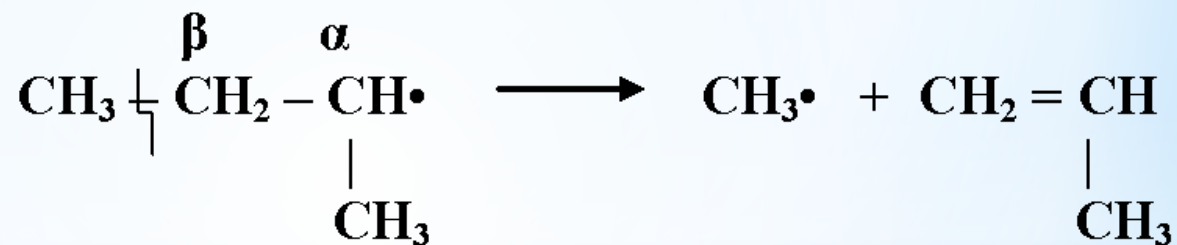
При температурах выше $400-450^{\circ}\text{C}$ алканы (за исключением метана, этана, пропана) неустойчивы и подвергаются ращеплению в основном по связям **C-C** с образованием молекулы алкана и алкена меньшей молекулярной массы.

На этом основаны процессы **крекинга**, с помощью которых в промышленности из высокомолекулярных нефтяных продуктов, кипящих при температурах выше 300°C (например, мазут) получают низкомолекулярные продукты, такие как газ, бензин.

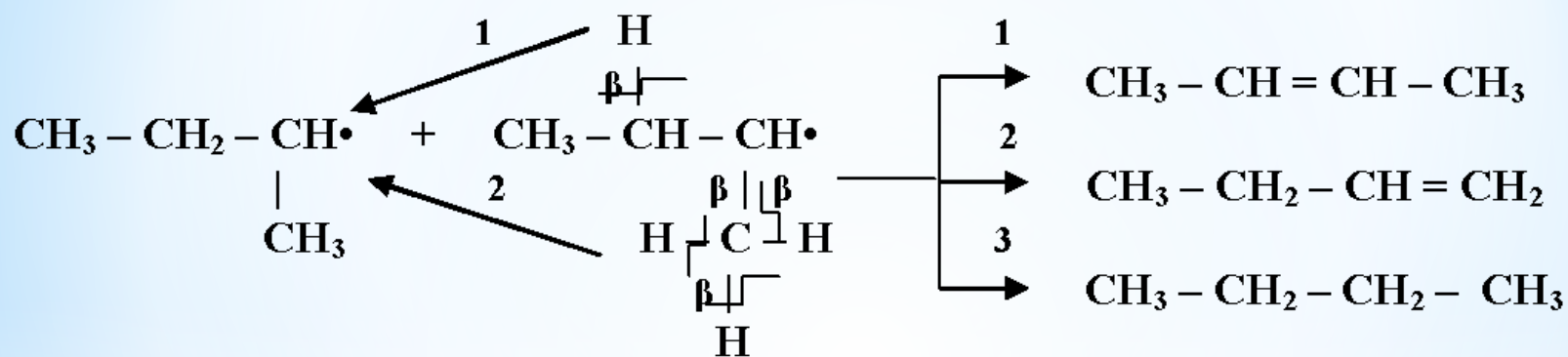
Механизм крекинга:



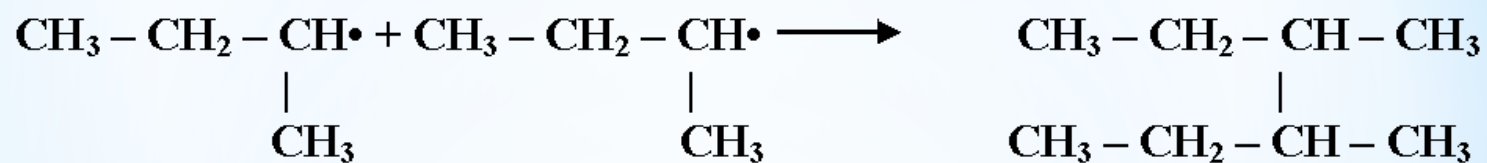
а) β – распад:



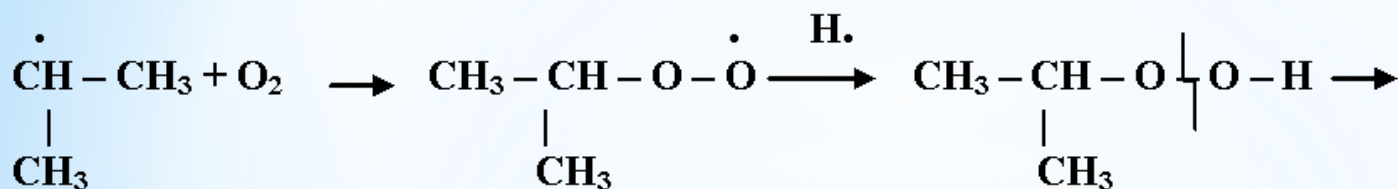
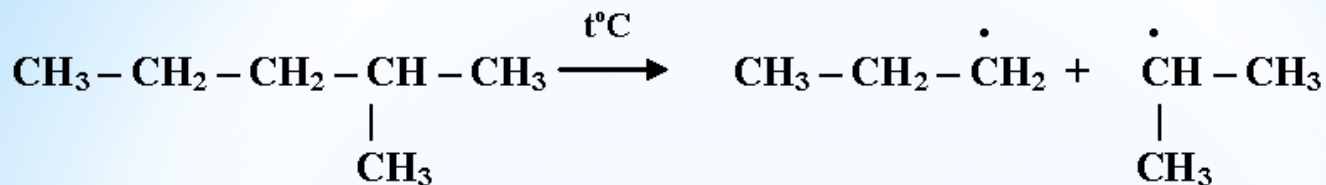
б) реакция диспропорционирования:



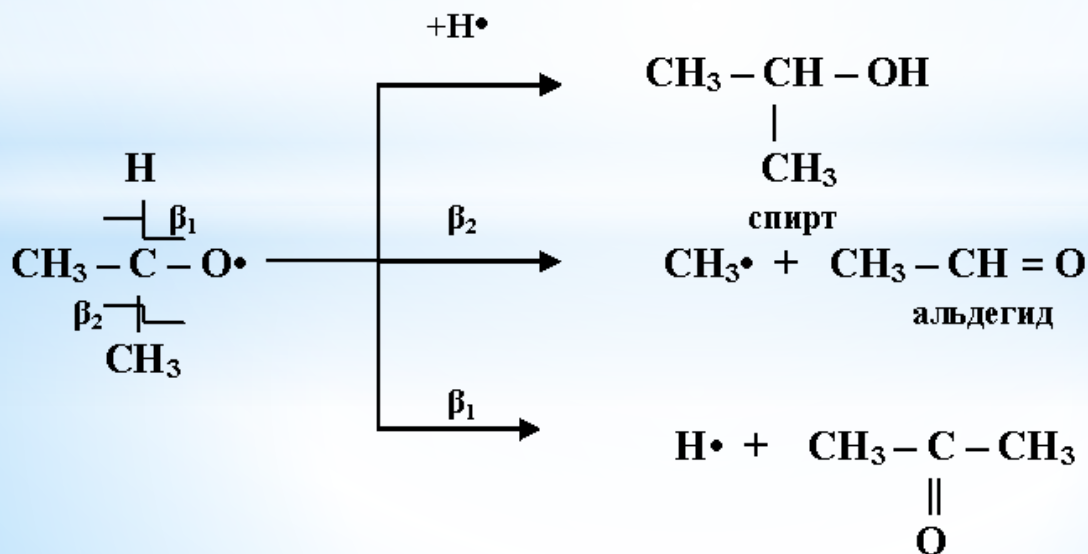
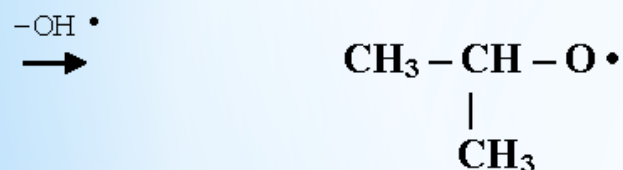
в) соединение (рекомбинация):



3. Окисление (образование кислородосодержащих углеводородов)



гидроперекись (неустойчивое соединение)



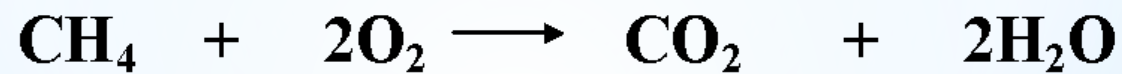
Так в промышленности осуществляется окисление **твердых парафиновых углеводородов**, выделенных из **керосино-газойлевых фракций нефтей**. Окисление проводят кислородом воздуха при температуре **100-150°C** на катализаторах. При этом получают высшие жирные кислоты (с числом атомов углерода C_{10} - C_{20}), которые далее используются для получения **мыла и других поверхностно-активных веществ**.

В присутствии большого избытка **кислорода (или воздуха)** при высокой температуре алканы сгорают полностью до воды и диоксида углерода, например:

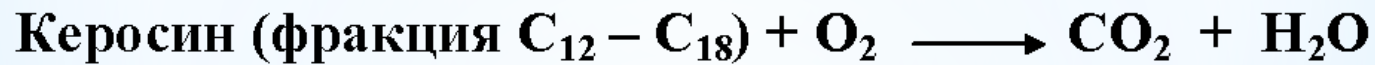


Эта реакция используется, главным образом, при получении из природного газа и нефтепродуктов **тепловой энергии**.

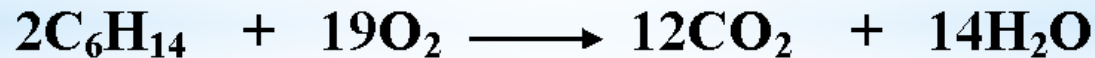
Горение метана



Горение жидких алканов

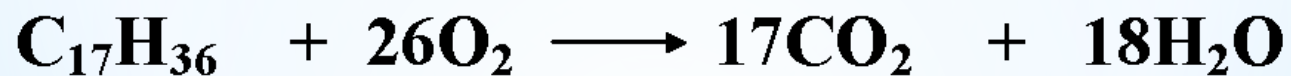


копящее пламя

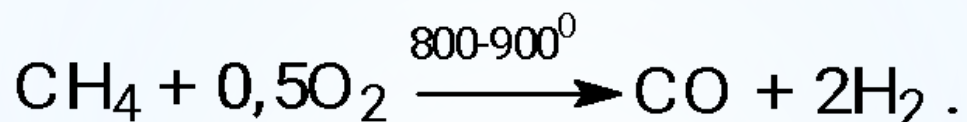


гексан

Горение твёрдых алканов



Неполное окисление метана кислородом воздуха приводит к образованию смеси оксида углерода и водорода, называемой **синтез-газом:**



Синтез-газ используют для получения многих органических продуктов.

Алканы нефти

Алканы занимают исключительно важное место среди углеводородов нефти. Так, природные газы представлены почти исключительно алканами.

Общее содержание алканов в нефтях составляет 40-50% (об.), а в некоторых нефтях оно достигает 50-70%. Однако есть нефти, в которых содержание алканов составляет всего 10-15%.

Лёгкие фракции любых нефтей почти целиком состоят из алканов. С повышением средней молекулярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. В средних фракциях, выкипающих в пределах 200-300 °С, их содержится обычно не более 55-61%, а к 500 °С количество этих углеводородов снижается до 19-5% и менее.

Природные газы - газы чисто газовых месторождений. Они состоят, в основном, из метана (93-99%) с небольшой примесью этана, пропана, бутанов, пентанов.

Попутные газы. Так принято называть газообразные углеводороды, сопровождающие сырую нефть. Для этих газов характерно высокое содержание метана и наличие значительных количеств этана, пропана, бутанов и высших углеводородов вплоть до октана. Такие газы принято называть жирными или богатыми. Попутные газы служат источником извлечения из них лёгкого бензина.

Газы газоконденсатных месторождений.

Некоторые газовые месторождения насыщены жидкими нефтяными углеводородами. При разработке этих месторождений, жидкие углеводороды конденсируются и могут быть отделены от газа в виде жидкого конденсата. После отделения конденсата газ приближается по составу к сухим газам, а конденсат содержит бензиновые и керосиновые фракции.

**Спасибо
за
Ваше внимание!**