

# **Химия нефти и газа**

## **Лекция №4**

**Компоненты нефти, газов и нефтепродуктов.**

**Состав, строение, свойства.**

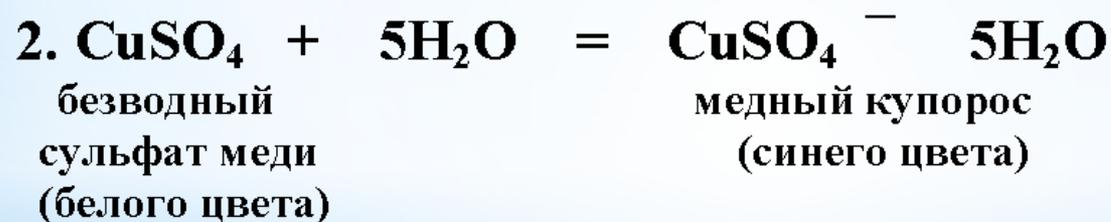
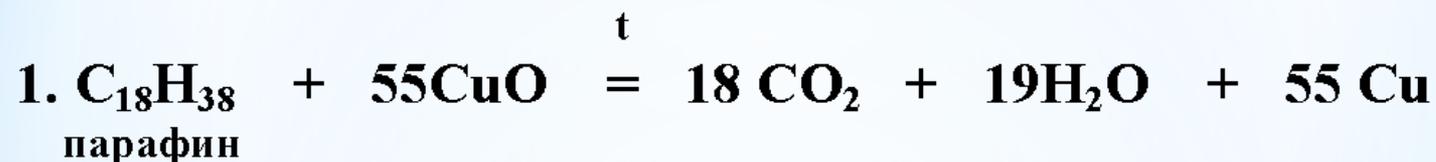
**Насыщенные углеводороды.**

## 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:**

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



# 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:

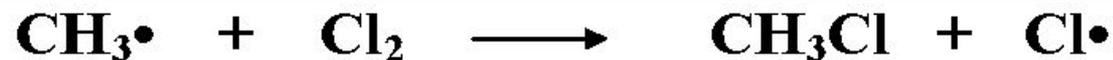


# Механизм реакции галогенирования:

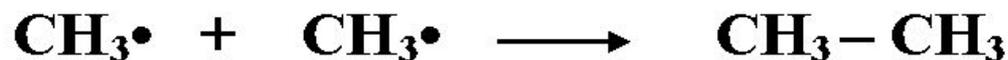
**Стадия 1** – зарождение цепи (инициирование):



**Стадия 2** – рост цепи:



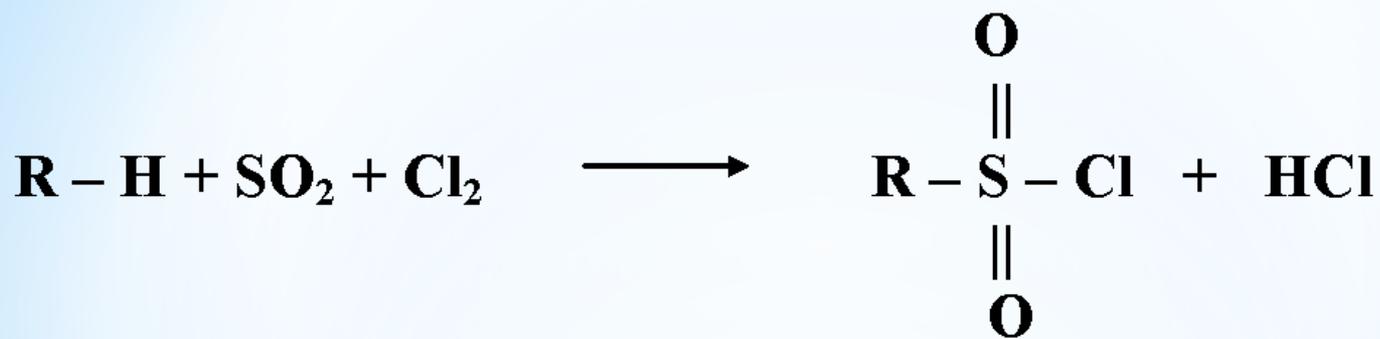
**Стадия 3** - обрыв цепи:



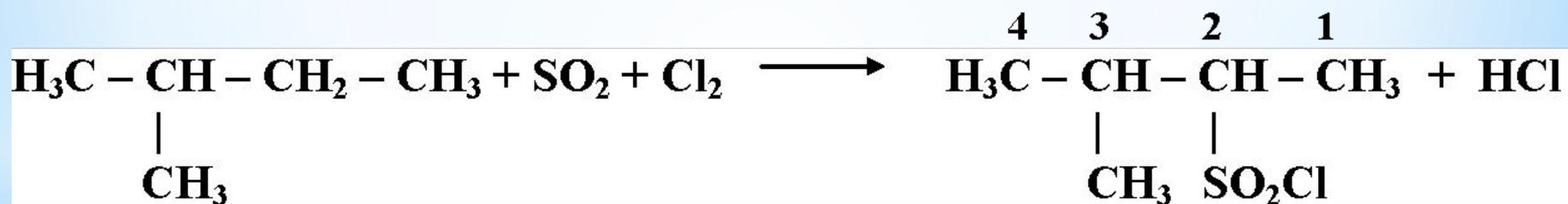
## 2) Сульфирование

Предельные углеводороды при нормальной температуре с кислотами не реагируют. Если нагреть предельные углеводороды с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц), произойдет окисление. Поэтому сульфокислоты из предельных углеводородов можно получить при помощи реакции **сульfoxлорирования**.

### 3) Сульфохлорирование



алкансульфохлорид



3-метилбутансульфохлорид-2

**Алкансульфонокислоты 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

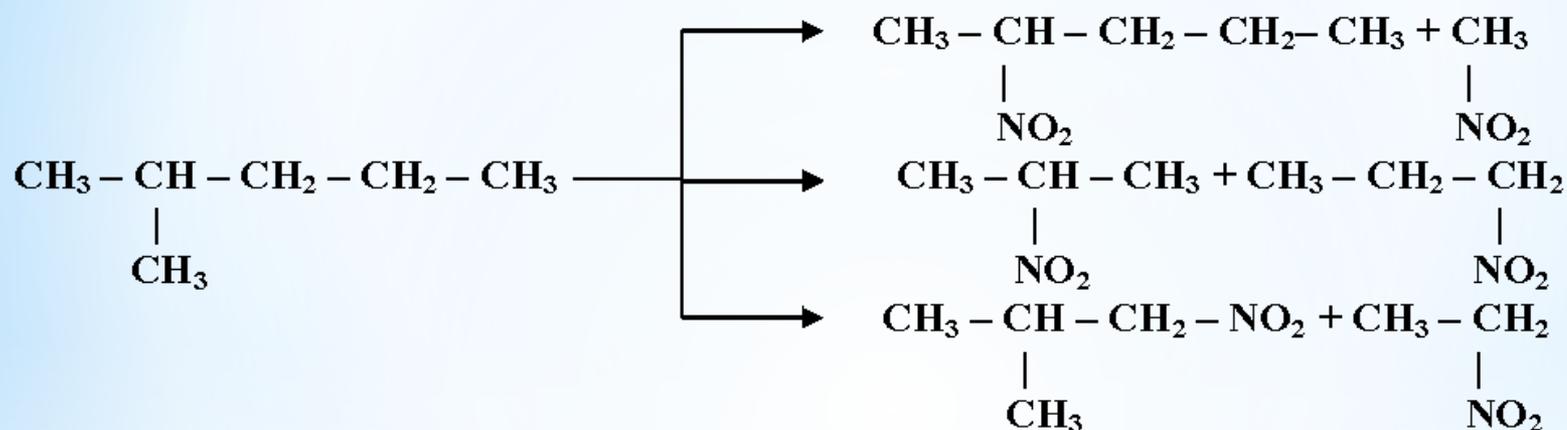
Существует два типа реакций:

а) нитрование  $\text{HNO}_3$  (разб) – **жидкофазное нитрование (реакция Коновалова)**.

Концентрация  $\text{HNO}_3$  – 6÷12%. Температура процесса – 110÷140 °С. Температура в зависимости от количества углеродных атомов меняется.



**б) нитрование  $\text{HNO}_3$  (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

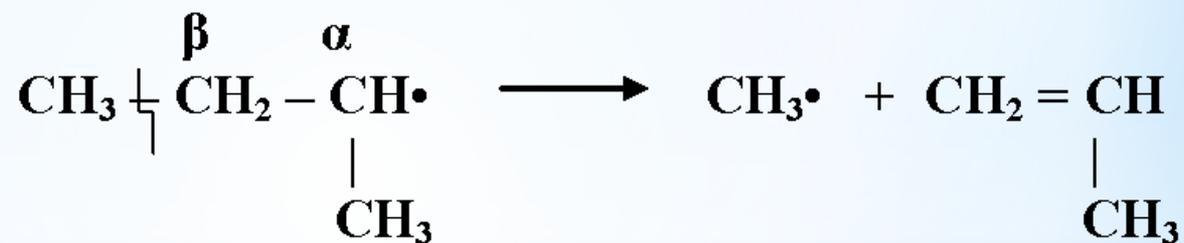
При температурах выше  $400-450^{\circ}\text{C}$  алканы (за исключением метана, этана, пропана) неустойчивы и подвергаются ращеплению в основном по связям **C-C** с образованием молекулы алкана и алкена меньшей молекулярной массы.

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

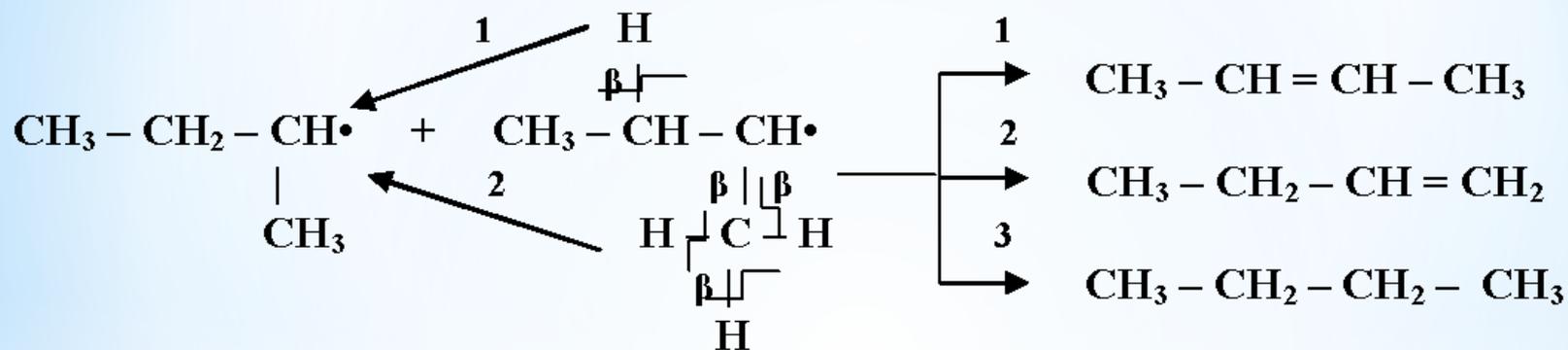
## Механизм крекинга:



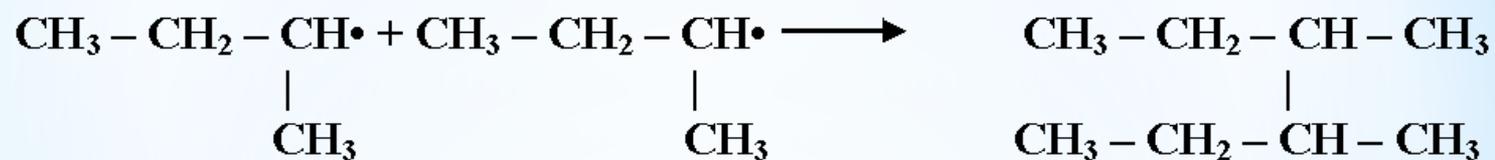
а)  $\beta$  – распад:



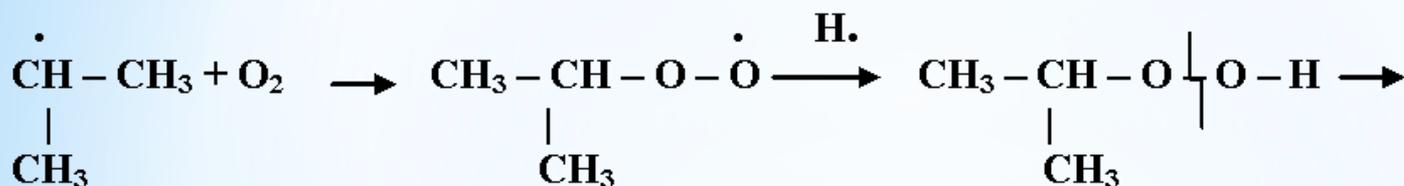
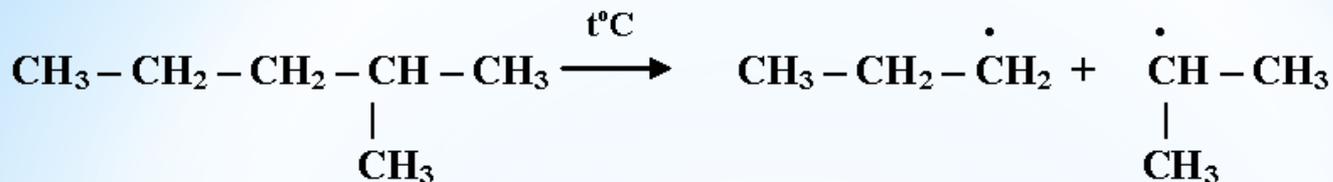
## б) реакция диспропорционирования:



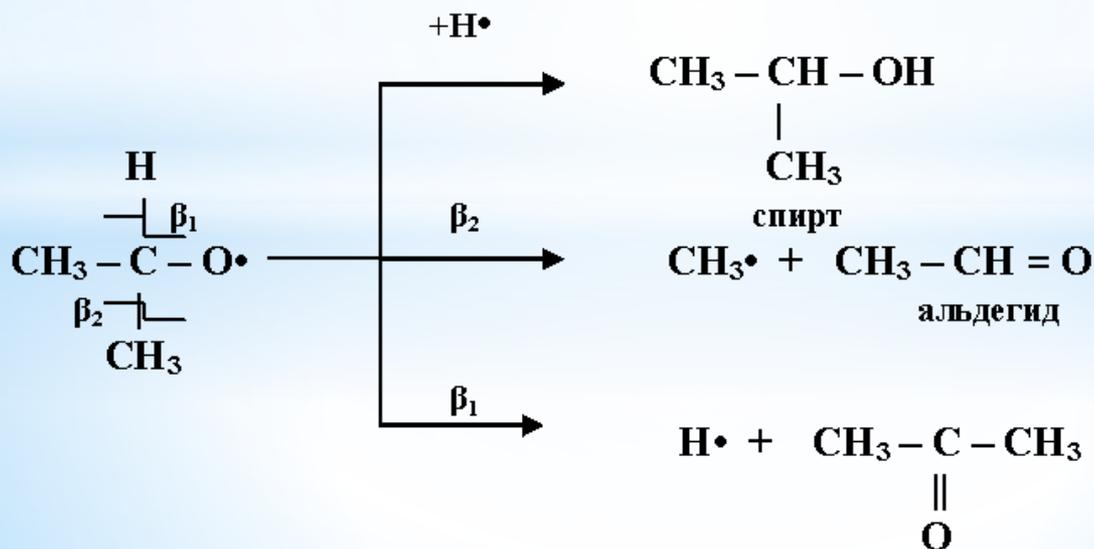
## в) соединение (рекомбинация):



### 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

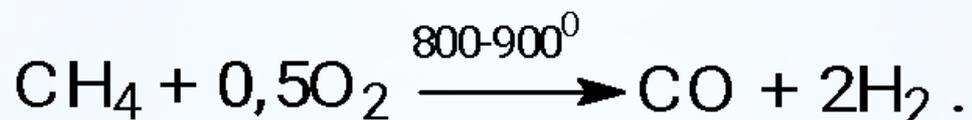


# Горение твёрдых алканов





**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!**