

* Алканы нефти

Дисциплина «Химия нефти»

К.х.н., доцент Цветкова И. В.

Содержание алканов в нефтяных фракциях (%)

Тн.кип – Тк.кип., °С	Нафтено-метановая нефть	Метановая нефть
60 - 95	50	62
95 - 122	43	57
122 - 150	42	61
150 - 200	24	57
200 - 250	11	46
250 - 300	0	29
300 - 350	0	32
350 - 400	0	24

* Физические свойства алканов

* ГАЗЫ

Температура кипения, С

Метан	-161,6
Этан	-88,5
Пропан	-42,2
Бутан	0,5
Изобутан	12,2
Неопентан	9,45

Жидкие углеводороды от C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$

**Температуры кипения изоалканов
ниже.**

**чем соответствующих алканов
нормального строения**

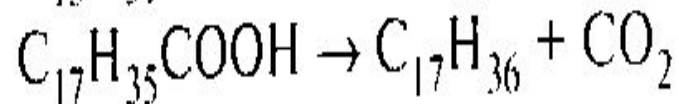
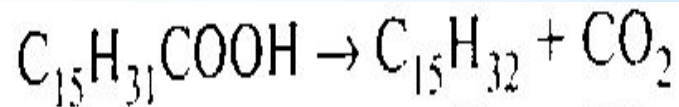
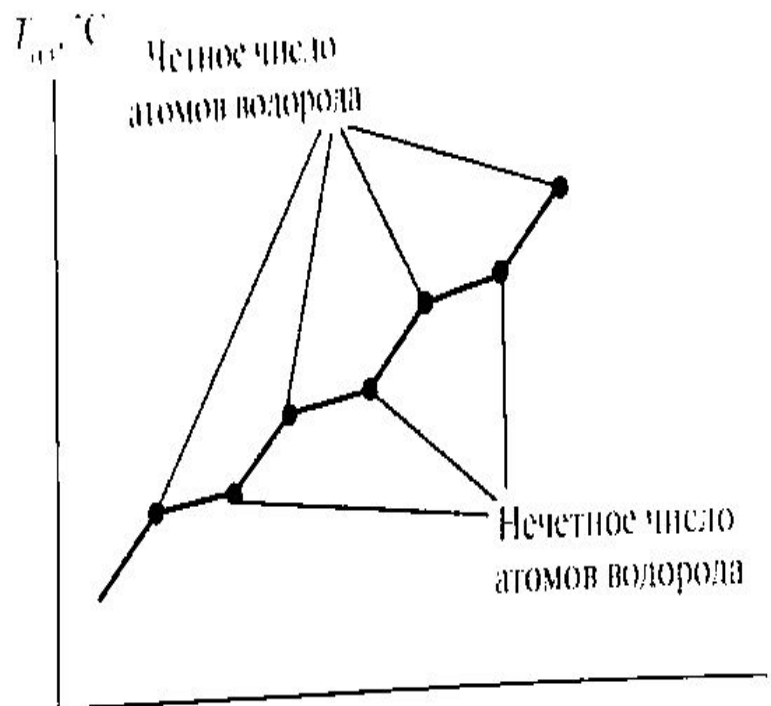
Начиная с С16-С17 – алканы с прямой цепью - твердые вещества температура плавления, С

Гексадекан С16Н34 +18,1

Гептадекан С17Н36 +22,0

Н-Гексакозан С26Н54 +57,0

Температура плавления –н-алканов повышается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле.



Изоалканы.

Температура плавления изоалканов зависит от их строения.

У несимметричных изоалканов температура плавления

меньше, чем у соответствующих *n*-алканов.

У изоалканов симметричного строения температура плавления бывает очень высокой.

Температура плавления, С

<i>n</i> -Гексакозан, C ₂₆	+57
5-бутилдоказан, C ₂₆	+21
9-бутилдоказан, C ₂₆	+1,3
11-бутилдоказан, C ₂₆	0
<i>n</i> -Октан	-56
2,2,3,3-тетраметилбутан	+106,6

- * **Зависимость температуры плавления от числа атомов углерода** выражается формулой Паттерсона и Кийса

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

- * Где c – число атомов углерода, γ – коэффициент, для углеводорода с четным числом атомов углерода равен 0, для с нечетным числом равен 1.
- * Если $c = \infty$, то температура плавления углеводорода
- * равна $137,8^\circ\text{C}$

* ***Химические свойства алканов**

* **1. Изомеризация**

* **Алканы подвергаются изомеризации в присутствии кислотных катализаторов.**

* **Например для гексанов скорость изомеризации падает**

* **в ряду 2-метилпентан > н-гекса > 2,2- диметилбутан**

* **2. Термическое расщепление при 500-800°C**

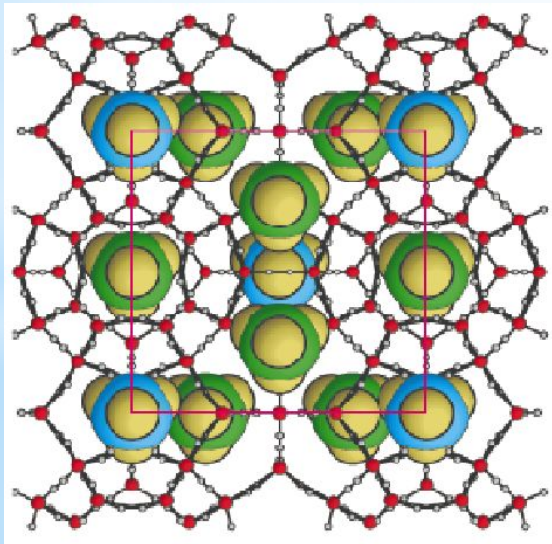
* **3. Дегидроциклизация в присутствии оксидов металлов при 400-450°C с образованием бензола и циклоалканов.**

* **4. Дегидрирование в присутствии оксидов металлов при 500-580°C**

* **4.Комплексообразование**

* Газообразные алканы образуют твердые комплексы с водой.

* Эти комплексы относятся к так называемым комплексам включения или клатратными соединениям. Комплексы углеводородов с водой образуются при пониженной температуре около 0°C , при этом молекула «хозяина» - вода кристаллизуется с образованием клеток, в которых заключен «гость» - углеводород.



* Пропан при давлении 0.4 Мпа

* и температуре 2°C образует в морской воде

* кристаллическое соединение с водой

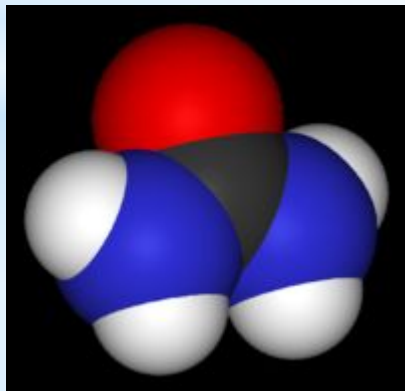
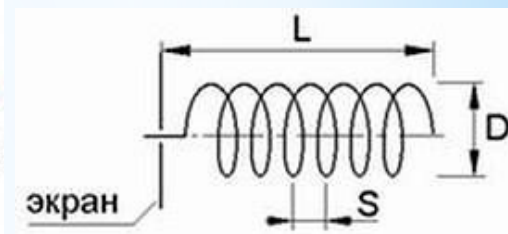
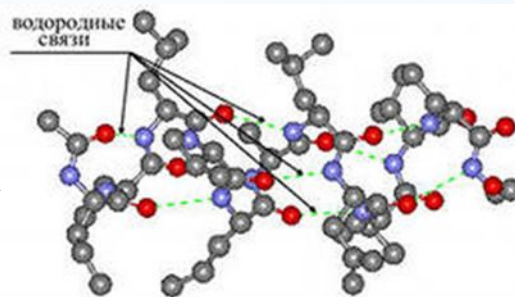
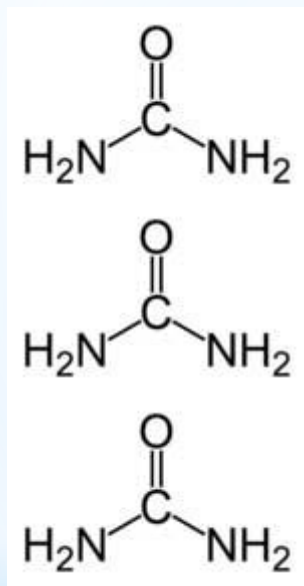
* **$\text{C}_3\text{H}_8 \times 17\text{H}_2\text{O}$**

* Газовые гидраты современные

* перспективные источники

* углеводородов.

Способность мочевины образовывать комплексы включения

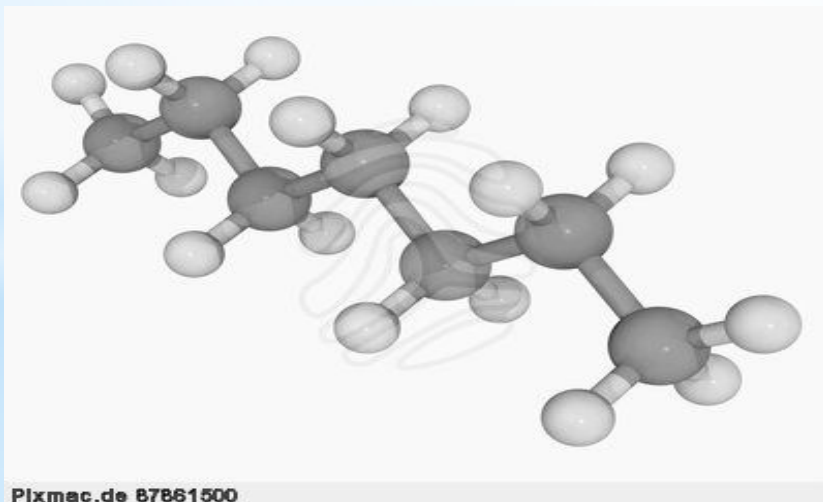
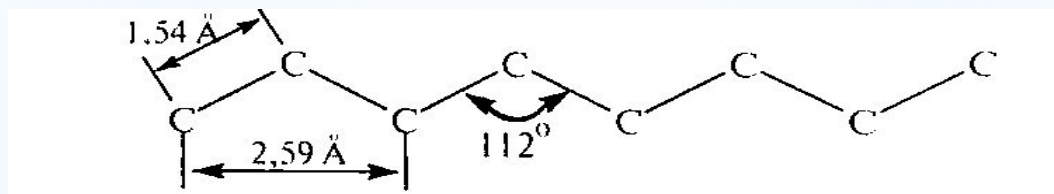


Мочевина образует комплексы только с н-алканами, ибо разветвлённые углеводородные цепи не могут пройти в цилиндрические каналы кристаллов мочевины.

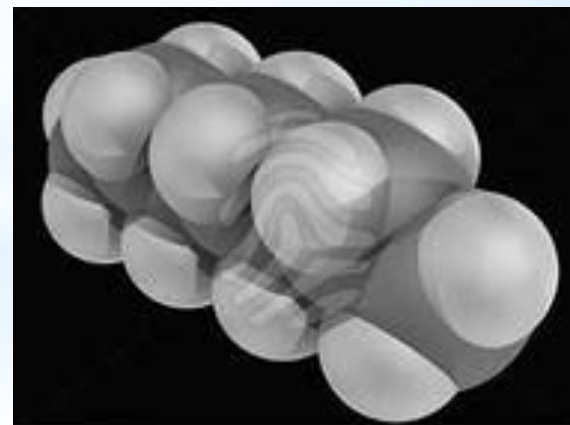
В этих соединениях молекулы мочевины соединяются между собой с помощью водородных связей и образуют спиралевидные гексагональные каналы диаметром $4,9 \text{ \AA}$, в которых находятся молекулы алкана.

Диаметр эффективного поперечного сечения молекулы алкана нормального строения $3,8 — 4,2 \text{ \AA}$.

Поэтому молекулы н-алканов уместаются в этом канале в отличие от молекул изоалканов, эффективный диаметр которых значительно больше.



Pixmac.de 87861500



Pixmac.de 87860236

ТАБЛИЦА 17. Свойства клатратов мочевины с нормальными алканами [147]

Алкан	Мольное соотношение мочевины/гость	$T_{\text{разл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$H_{\text{разл.}} \text{ кДж/моль}$	Алкан	Мольное соотношение мочевины/гость	$T_{\text{разл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$H_{\text{разл.}} \text{ кДж/моль}$
C_5H_{12}	4,65	20,9	15,5	C_9H_{20}	7,45	72,9	33,5
C_6H_{14}	5,43	38,0	21,0	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	8,06	80,2	39,5
C_7H_{16}	5,98	50,0	23,9	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	9,42	90,9	54,0
C_8H_{18}	6,70	63,1	28,5	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	10,88	99,0	66,1

Тиомочевина $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$ образует соединения включения с изо-парафинами. Диаметр гексагонального канала, образованного молекулами тиомочевины в соединении включения равен 7 \AA , в этот канал могут быть включены молекулы даже сильно разветвленных алканов и циклоалканов.

Состав некоторых природных и попутных газов

Место-рождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2	H_2S	N_2
Ставрополь	98,8	0,3	0,2	0,1	—	0,2	—	0,4
Ляк	69,1	2,8	0,8	0,6	0,9	9,7	15,3	—
Ромашкино	40,0	19,5	18,0	7,5	4,9	0,1	—	10
Волгоград	96,3	1,2	0,5	0,1	—	0,1	—	1,8
Уренгой (Тюм. обл.)	98,5	0,1	—	—	—	0,21	—	1,1
Оренбург	81,5	3,1–5,4	1–2,1	0,47–2,8	0,4–2,8	1,0–3,2	1,9–4,5	2,4–7,4
Астрахань	47–54	2,0–5,5	0,9–1,7	0,4–0,9	0,3–1,6	18–21	20–26	~2,0

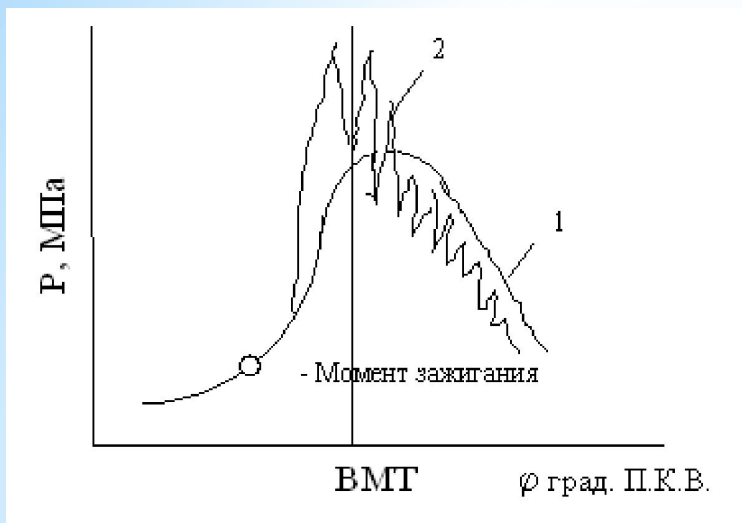
* Жидкие топлива

* Алканы нормального и изо-строения входят в состав моторных топлив:

* Бензина

* Авиа-керосина

* Дизельного топлива



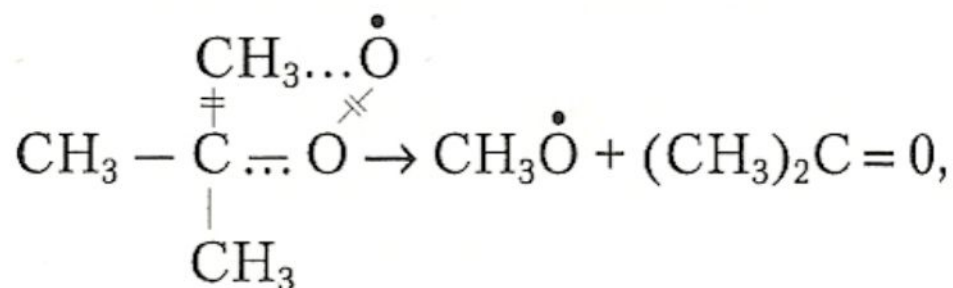
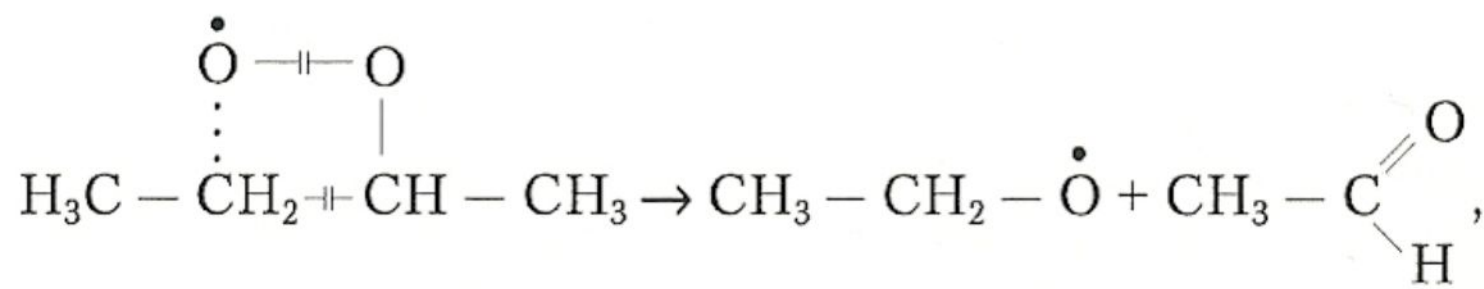
При нормальном сгорании топлива в двигателе скорость распространения фронта пламени относительно невелика и не превышает 40...50 м/с.

Детонационная волна сгорания, которая представляет собой распространение ударной волны с фронтом пламени со скоростью 1500...2500 м/с.

Рис.1 Развернутая индикаторная диаграмма карбюраторного двигателя:

1 – нормальное сгорание; 2 – детонационное сгорание

Таким образом, даже при минимальной (к моменту зажигания) температуре в двигателе пероксидные радикалы практически полностью распадаются. При распаде пероксидных радикалов, образовавшихся из алканов нормального строения и изоалканов, образуются разные продукты:



альдегиды в первом и кетоны во втором случае. Кетоны окисляются с такой же или меньшей скоростью, как углеводороды, а скорость окисления альдегидов много выше. Это объясняет большую стойкость к детонационному горению изоалканов и малую — н-алканов. Фактически картина много сложнее: наряду с окислением идет и термический распад углеводородов.

Широкое распространение получила «пероксидная» теория детонации. Согласно этой теории в предпламенных реакциях накапливаются гидропероксиды, вызывающие самовоспламенение: вначале образуются холодные пламена, затем обычное горячее пламя, т. е. происходит взрывное самовоспламенение, вызывающее ударную волну с последующим детонационным горением.