

Углеводороды нефти

Алканы. Парафины

Содержание в нефтях в среднем
25-35%

(не считая растворенных газов)

Общая формула алканов



CH_4	метан
C_2H_6	этан
C_3H_8	пропан
C_4H_{10}	бутан
C_5H_{12}	пентан
C_6H_{14}	гексан
C_7H_{16}	гептан
C_8H_{18}	октан
C_9H_{20}	нонан
$C_{10}H_{22}$	декан

C_{11}	УНДЕКАН
C_{12}	ДОДЕКАН
C_{16}	ГЕКСАДЕКАН
C_{20}	ЭЙКОЗАН
C_{21}	УНЭЙКОЗАН
C_{22}	ДОКОЗАН
C_{30}	ТРИАКОНТАН
C_{40}	ТЕТАКОНТАН
C_{50}	ПЕНТАКОНТАН
C_{99}	НОНАННОНАКОНТАН
C_{100}	ГЕКТАН

Газы

CH_4 метан

C_2H_6 этан

C_3H_8 пропан

C_4H_{10} бутан

ЖИДКОСТИ

C_5H_{12} пентан

.....

$C_{15}H_{32}$ пентадекан

Твердые вещества

Начиная с $C_{16}H_{34}$

Газообразные парафиновые углеводороды входят в состав природных углеводородных газов, которые в зависимости от условий нахождения в природе делятся на три типа:

природные газы

**газы газоконденсатных
месторождений**

попутные газы

Примерный состав природного газа

Газы	Содержание, % об.
CH_4	94,7-98,3
C_2H_6	0,2-1,8
C_3H_8	0,1-0,6
C_4H_{10}	0-0,4
C_{5+}	0-0,5
H_2S	До 3,0
CO_2	0,1-7,0
N_2	1,4-4,0
Редкие газы (гелий, аргон)	0,02-3,0

Примерный состав попутного нефтяного газа

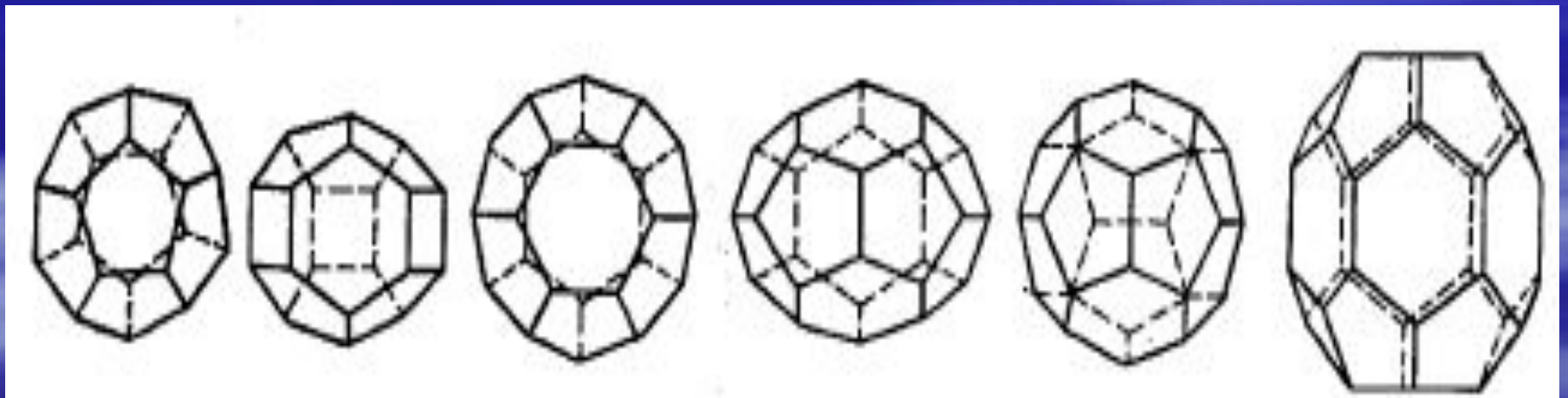
Газы	Содержание, % об.
CH_4	40,0-85,0
C_2H_6	4,0-21,0
C_3H_8	3,0-20,5
C_4H_{10}	1,0-8,8
C_{5+}	2,0-5,0
H_2S	0-2,8
CO_2	0,1-4,0
N_2	0,1-14,0

Примерный состав газов газоконденсатных месторождений

Газы	Содержание, % об.
CH_4	88,0-98,0
C_2H_6	0,35-4,0
C_3H_8	0,6-2,9
C_4H_{10}	0,3-1,7
C_{5+}	0,4-1,9
H_2S	До 3,0
CO_2	0-4,7
N_2 + редкие газы	0,5-1,4

Газообразные парафины дают комплексы с водой, они называются гидратами природных газов, или соединениями включения, клатратными соединениями.

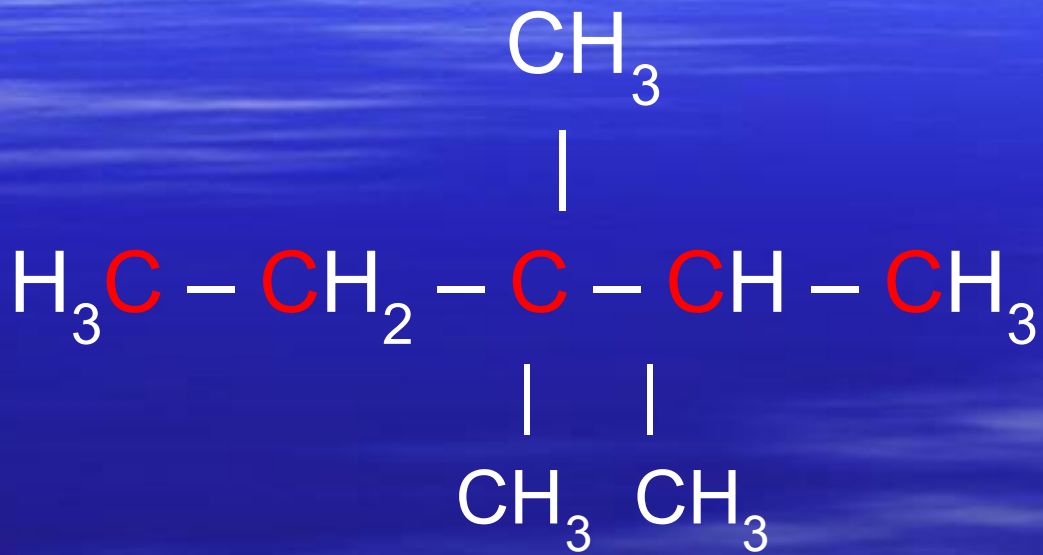
Молекулы газов включаются в полости, образуемые в кристаллической решетке воды.

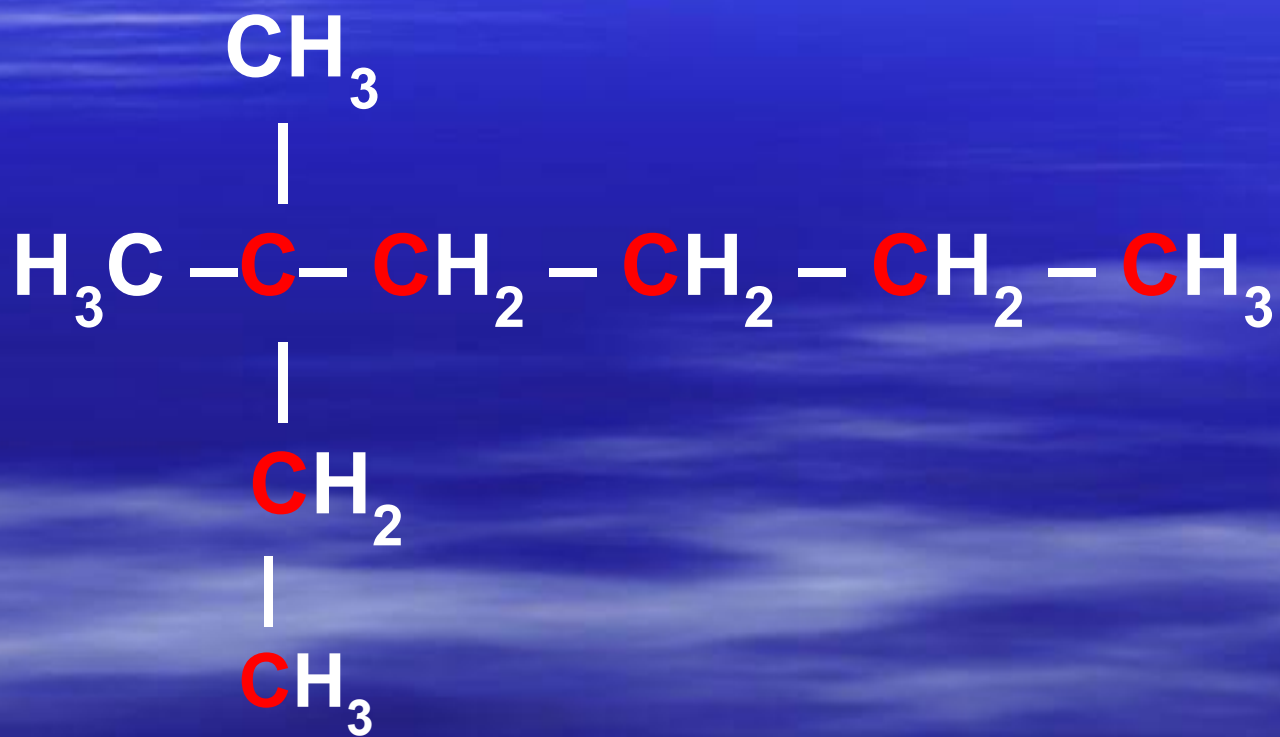


Систематическая номенклатура алканов (ИЮПАК; IUPAC; Международный союз теоретической и прикладной химии)

1.

**Выбирают самую длинную
углеродную цепь
(при одинаковой длине выбирают
наиболее разветвленную)**



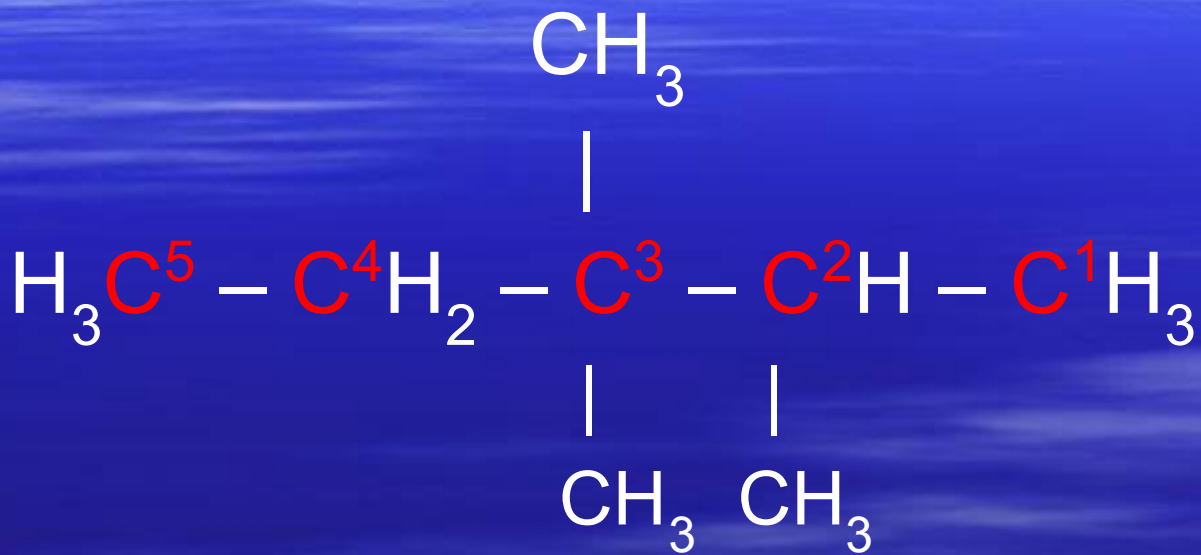


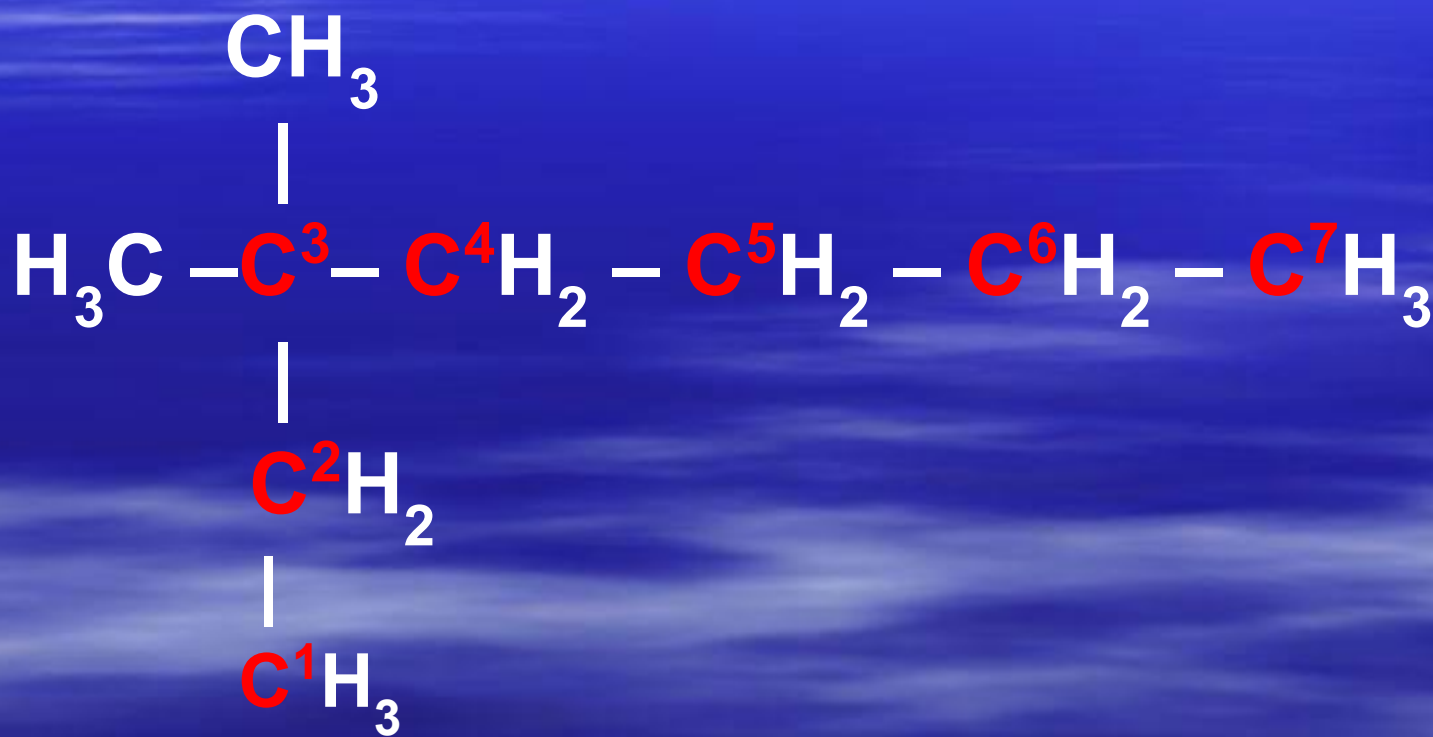
2.

Нумеруют атомы углерода в цепи, с того конца, к которому ближе расположен радикал (одновалентный остаток, получаемый удалением атома водорода от какого-либо атома углерода).

Формулы и названия радикалов

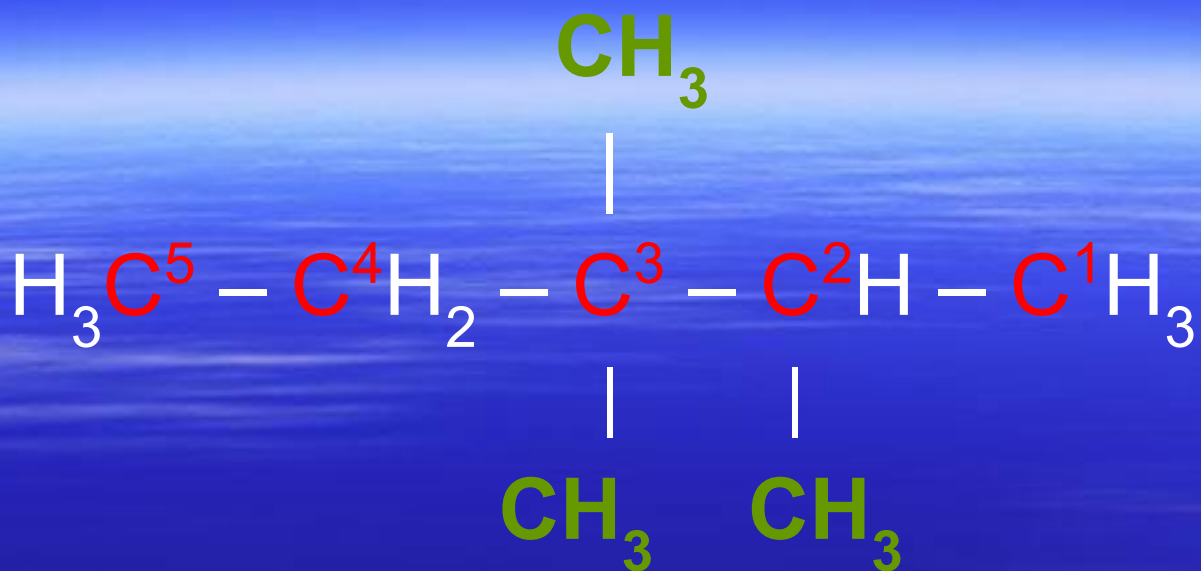
Формула	Название
CH_3^-	Метил
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^-$	Этил
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$	Пропил
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Изопропил



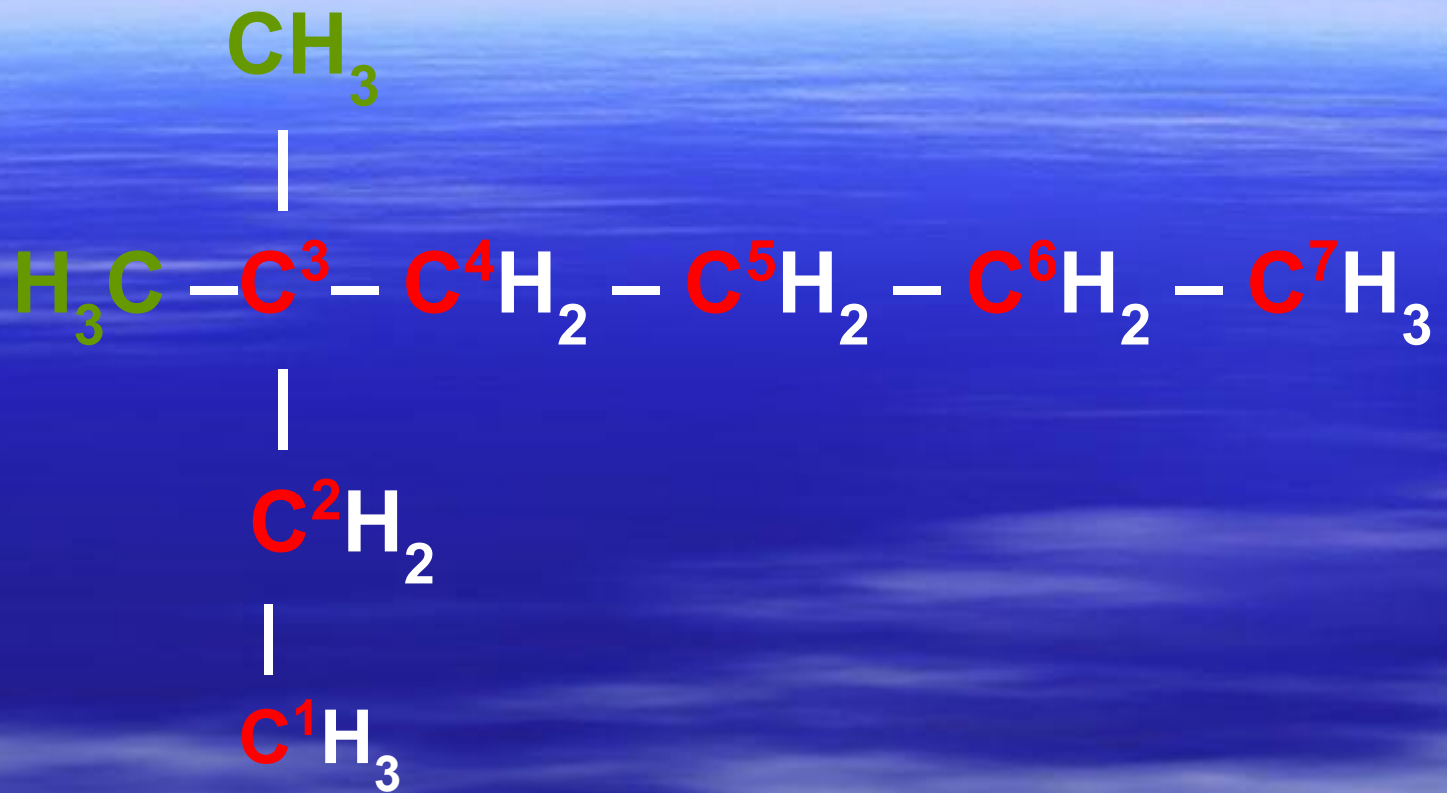


3.

Перечисляют все радикалы (в порядке возрастания сложности) перед каждым радикалом ставится цифра указывающая номер углерода у которого он расположен, при наличии нескольких одинаковых радикалов их число обозначают греческими числительными (ди-, три-, тетра- и т. д.).



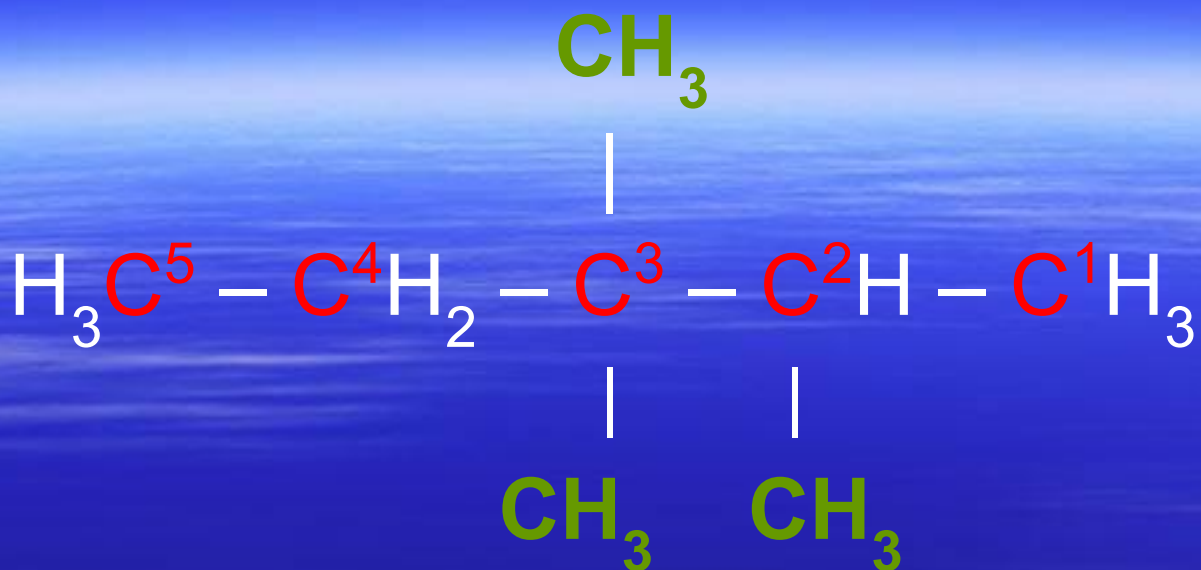
2,3,3-триметил-



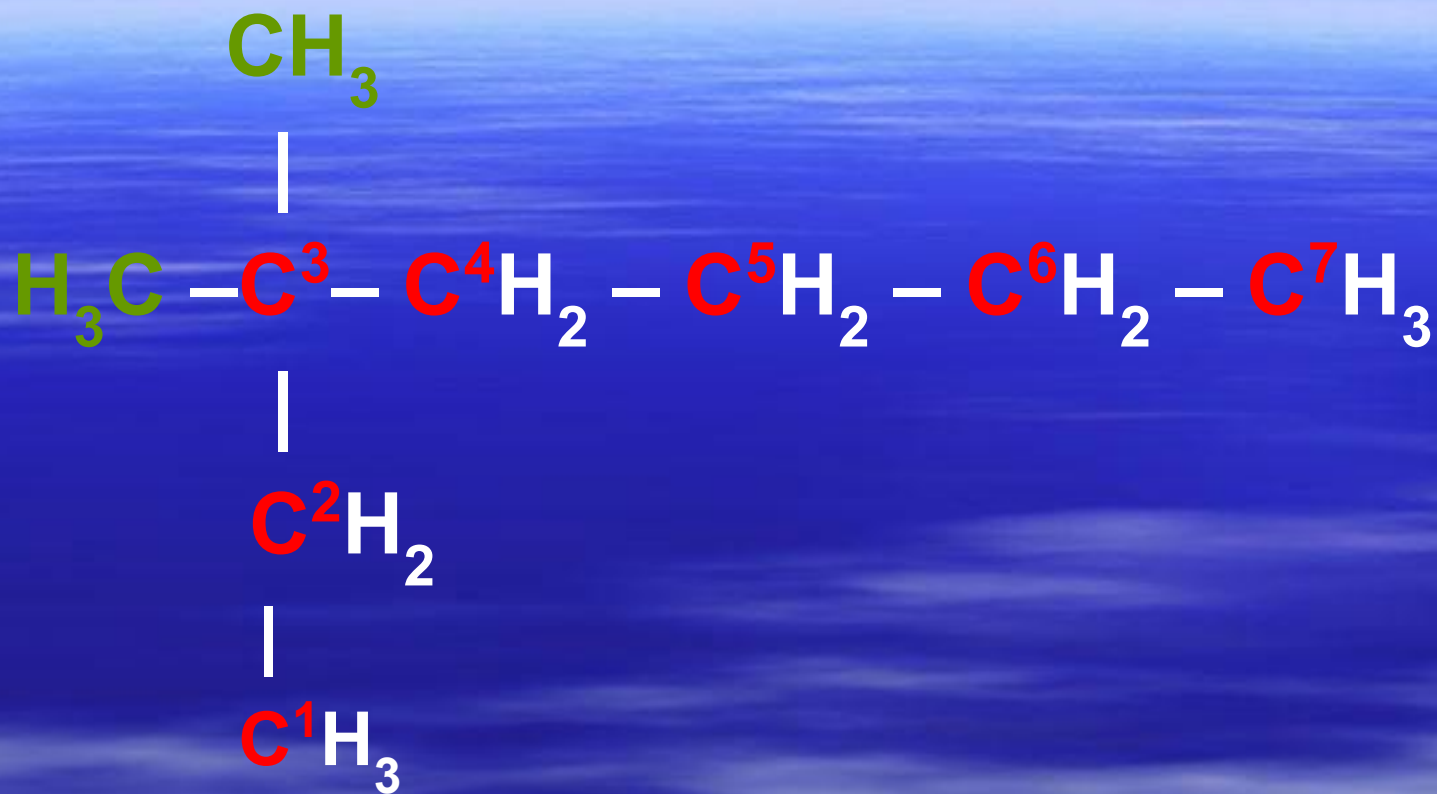
3,3-диметил-

4.

Дают название пронумерованной цепи, которое соответствует названию нормального алкана, состоящего из такого же числа атомов углерода.



2,3,3-триметил-пентан



3,3-диметил-гептан

Физические свойства алканов

	$t_{\text{кипения}}$	$t_{\text{плавления}}$	ПЛОТНОСТЬ
Пентан (C ₅)	36,08	-129,7	0,6264
Гексан (C ₆)	68,8	-94,0	0,6594
Гептан (C ₇)	98,42	-90,58	0,6837

Вывод:

Среди алканов нормального строения с ростом числа атомов углерода в молекуле растут:

- температура кипения
- температура плавления
- ПЛОТНОСТЬ

Физические свойства алканов

	$t_{\text{кипения}}$	$t_{\text{плавления}}$	ПЛОТНОСТЬ
Пентан (C ₅)	36,08	-129,7	0,6264
2-метилбутан (C ₅)	27,95	-159,6	0,6199
2,2-диметилпропан (C ₅)	9,45	-166,3	0,6130

Вывод:

Среди алканов одинакового состава, но разного строения минимальными показателями:

- температура кипения
- температура плавления
- ПЛОТНОСТЬ

обладают наиболее разветвленные из НИХ

Углеводороды нефти

Циклоалканы. Нафтены.

Содержание в нефтях в среднем
25-80%

Моноциклические нафтенны



- Циклопропан



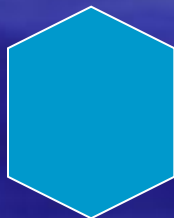
- Циклобутан



- Циклопентан



- Циклогексан

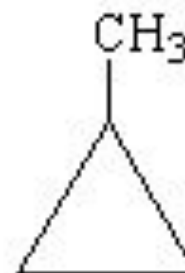


ИЗОМЕРИЯ

I по величине цикла

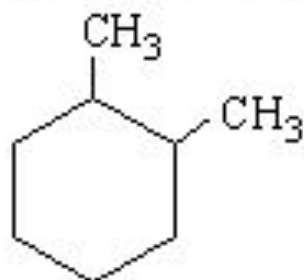


циклобутан

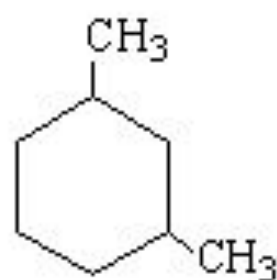


метилциклопропан

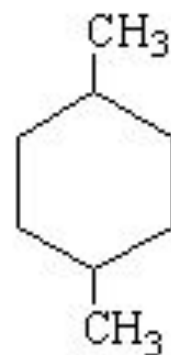
II по положению заместителей в кольце



1,2-диметилциклогексан

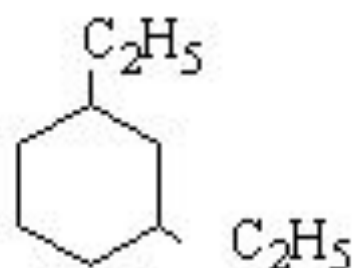


1,3-диметилциклогексан

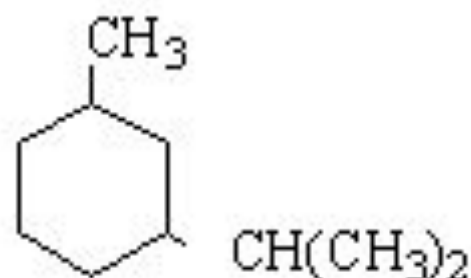


1,4-диметилциклогексан

III по числу атомов углерода в боковых цепях

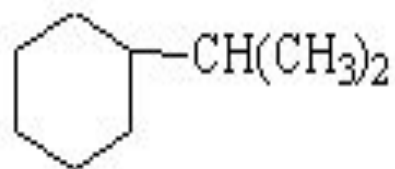


1,3-диэтилциклогексан

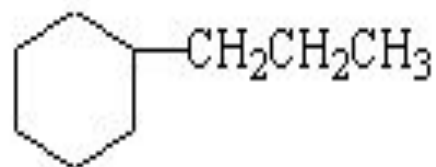


метил-3-изопропилциклогексан

IV изомерия боковой цепи



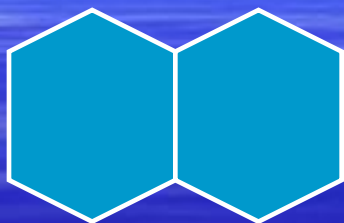
изопропилциклогексан



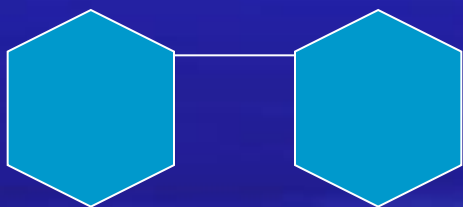
пропилциклогексан

Бициклические нафтенны $C_n H_{2n-2}$

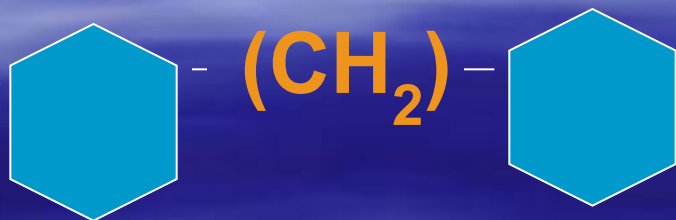
- Конденсированного типа



- Сочлененного типа

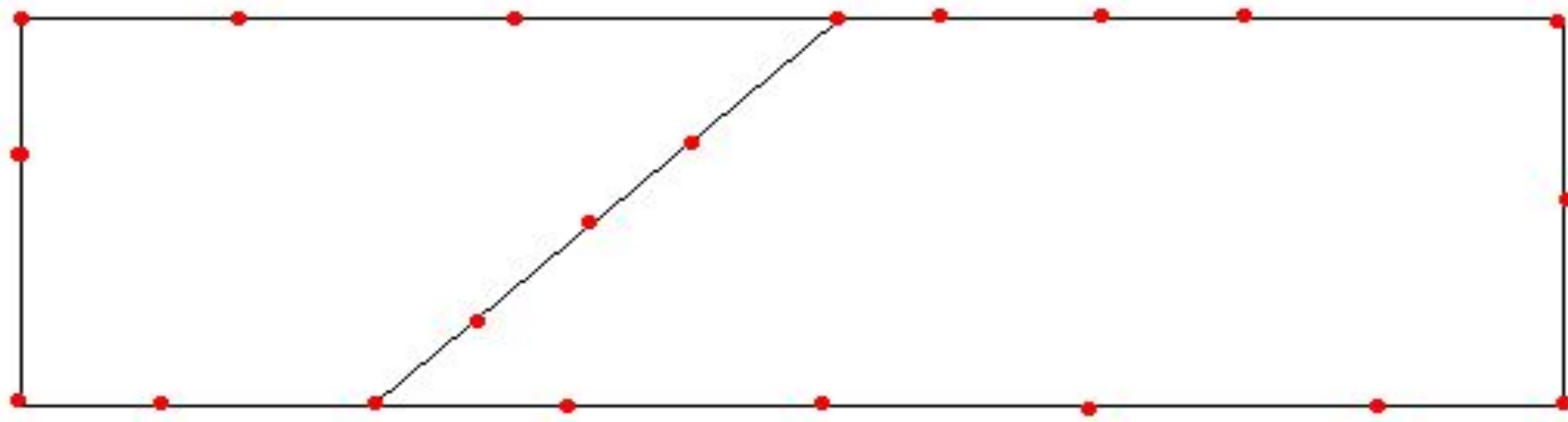


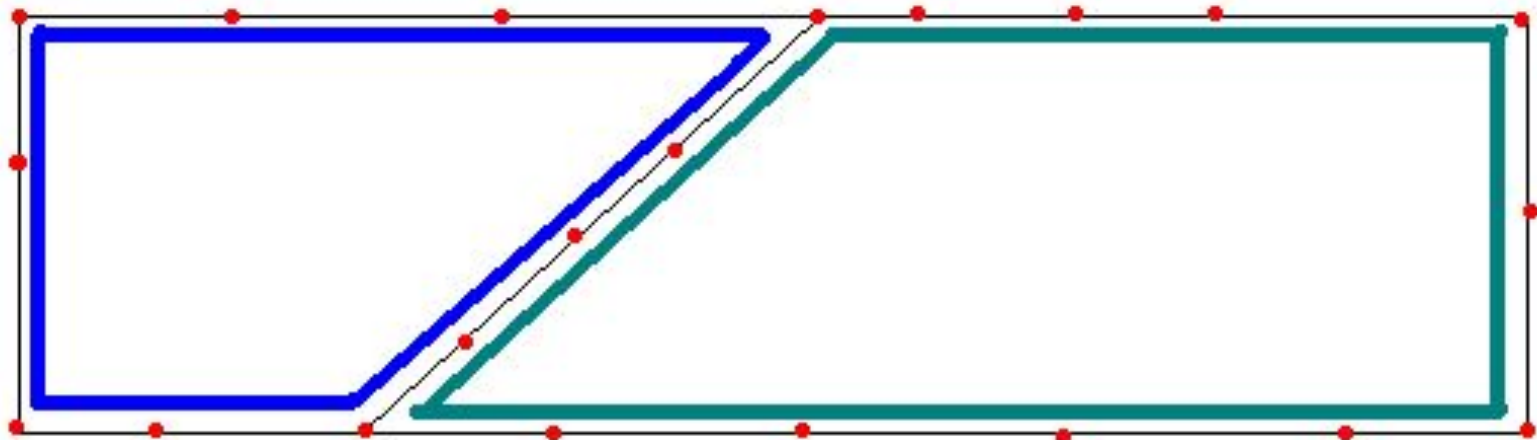
- Изолированного типа

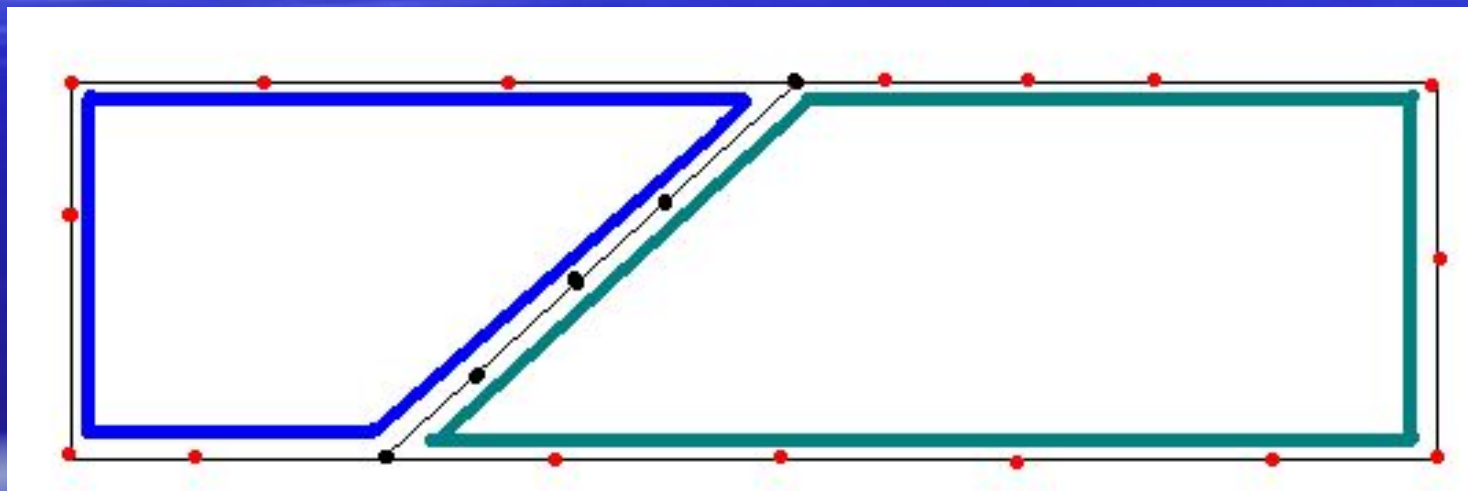


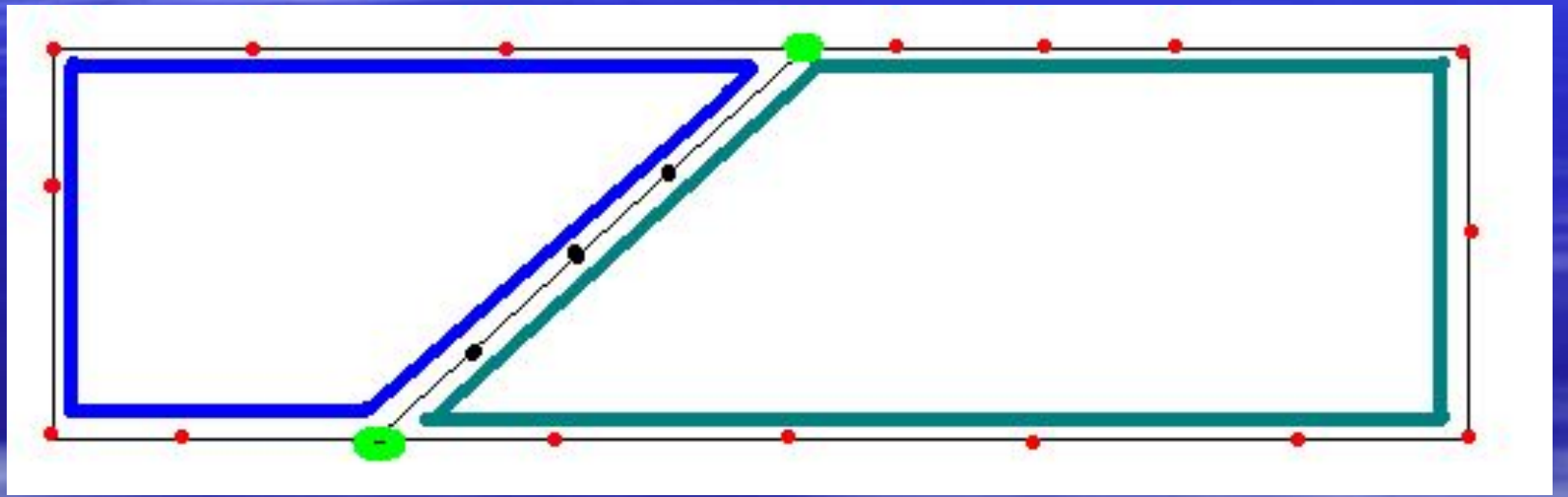
■ Мостикового типа

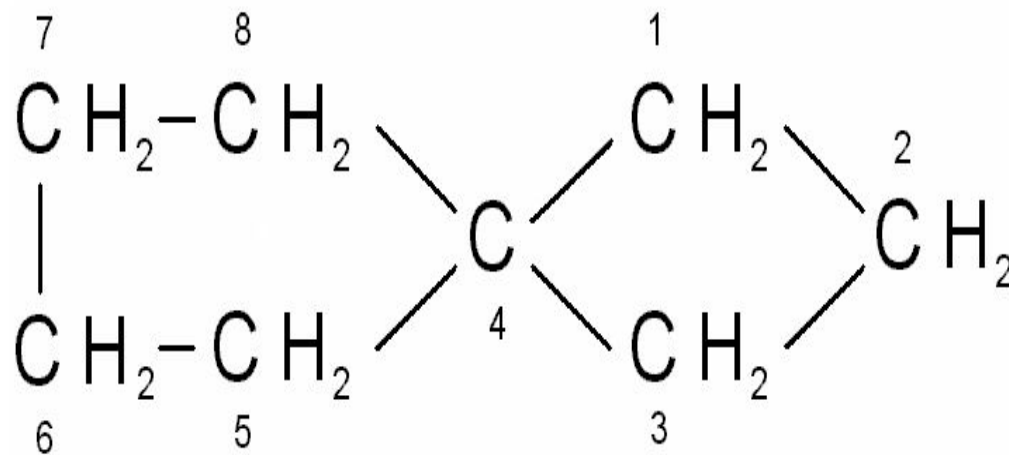












спиро [3,4] октан

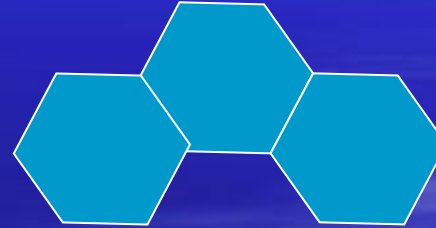
Трициклические нафтенны



Пергидроантрацен



Пергидрофенантрен



адамantan



Моноциклические нафтенy содержатся во фракциях выкипающих до 300°C и содержатся они в основном в бензиновых, керосиновых, дизельных фракциях.

Бициклические встречаются во фракциях $150 - 500^{\circ}\text{C}$, но выше 400°C их количество заметно убывает

Трициклические найдены во фракциях выкипающих выше 350°C

Физические свойства нафтенов

Нафтенны имеют более высокие температуры кипения и плавления и показатели преломления, чем соответствующие по числу атомов углерода алканы.

Это объясняется тем, что вследствие более правильной, более жесткой структуры - молекулы нафтеннов плотнее упаковываются в жидком или твердом состоянии, что увеличивает силы межмолекулярного взаимодействия.

	$t_{\text{кипения}}$	$t_{\text{плавления}}$	ПЛОТНОСТЬ
Пентан (C ₅)	36,08	-129,7	0,6264
Циклопентан (C ₅)	49,3	-94,4	0,7454
Гексан (C ₆)	68,8	-94,0	0,6594
циклогексан (C ₆)	80,8	6,5	0,7781

Введение метильной группы в молекулу нафтена резко нарушает симметрию молекулы, что приводит к уменьшению температуры плавления

Циклопентан (C₅) -94⁰C

Метилциклопентан (C₆) -142,7⁰C

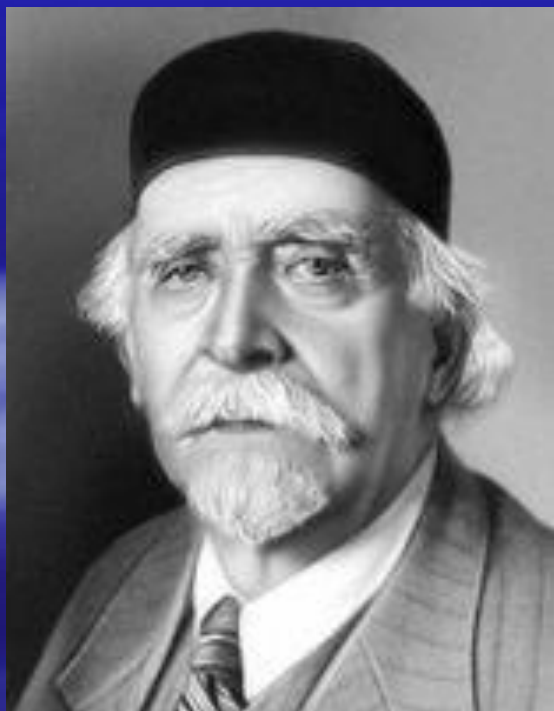
Циклогексан (C₆) +6,5⁰C

Метилциклогексан (C₇) -126,3⁰C

Химические свойства нафтененов

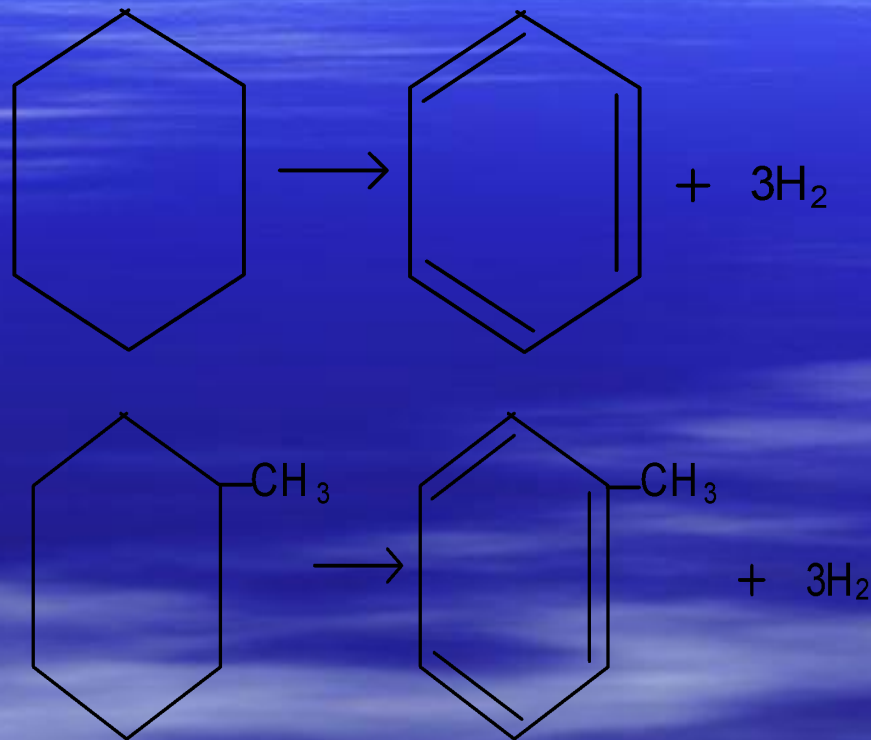
Реакция дегидрогенизации.

Реакция была открыта и изучена Н. Д. Зеленским



Никола́й Дми́триевич Зели́нский (1861 (1861- 1953 (1861- 1953) — выдающийся русский и советский ХИМИК (1861- 1953) — выдающийся русский и советский химик-органик, создатель научной школы, один из основоположников органического катализа (1861- 1953) — выдающийся русский и советский химик-органик, создатель научной школы, один из

**Циклогексан и его гомологи в присутствии
Pt, Pd при 300 °С дегидрируются до
ароматических углеводородов:**



При анализе нафтенов эта реакция используется для отделения шестичленных циклов от пятичленных

Образование комплексов с ТИОМОЧЕВИНОЙ

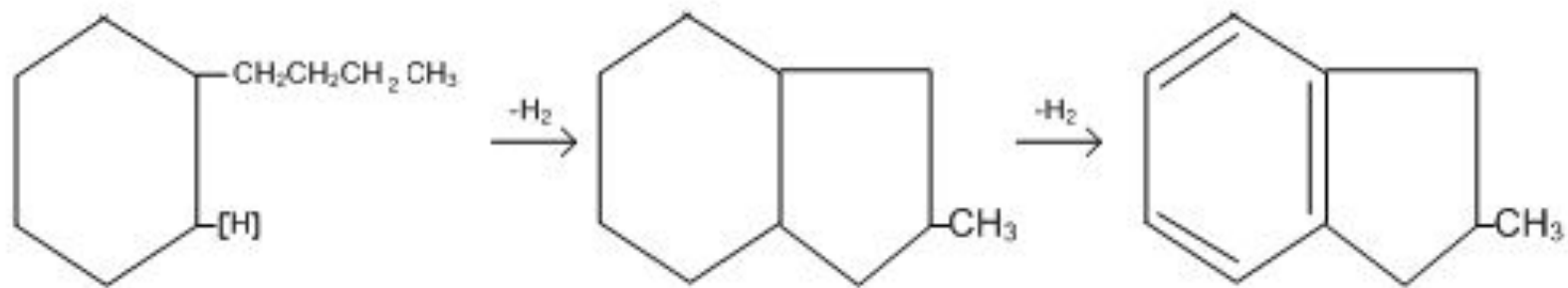
Нафтеновые углеводороды образуют соединения включения (клатраты) с тиомочевинной NH_2CSNH_2 .

Молекулы тиомочевины за счет водородных связей образуют спирали внутрь, которых помещаются молекулы нафтенов.

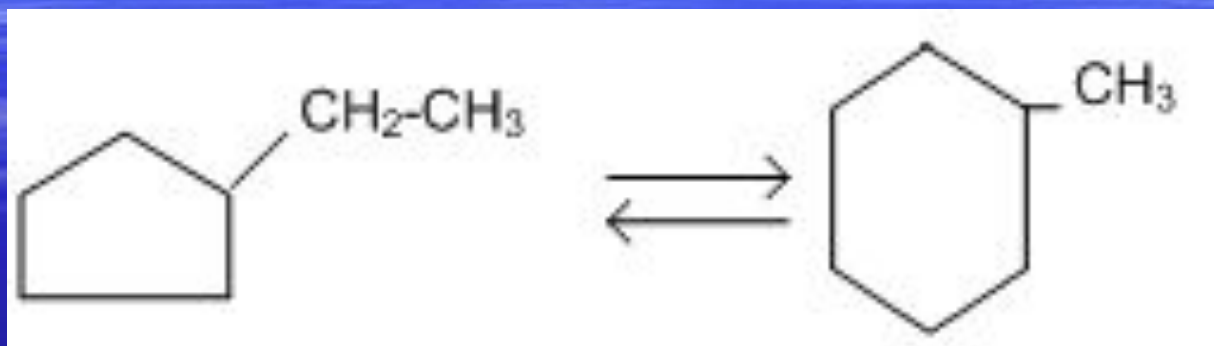
Прочность образующихся соединений зависит от величины и строения молекул циклоалканов. С помощью тиомочевины можно разделить моно- и полициклические нафтены (последние образуют более прочные комплексы с тиомочевинной).

Изомеризация

Алкилпроизводные нафтенос с
достаточно длинной углеродной цепью
(C₃ и более) над платиной при 300 °C
образуют бициклические
углеводороды:



В присутствии кислот Льюиса ($AlCl_3$, $AlBr_3$)
происходит изомеризация цикла:



При невысоких температурах ($\sim 20^{\circ}C$) реакция идет в сторону образования шестичленных циклов, при повышенных - в сторону пятичленных.

Реакция окисления.

Устойчивость к кислороду у нафтенового цикла ниже, чем у ароматического.

При окислении нафтеновых углеводородов получают спирты, двухосновные кислоты, кетокислоты.

Образующиеся кислоты окисляются в оксикислоты, которые при дальнейшей конденсации дают смолы.

Пятичленный цикл более устойчив к окислению, чем шестичленный

- Нафтены имеют более высокие октановые числа чем соответствующие им алканы

	ОЧ
Циклопентан	87
пентан	62
Циклогексан (C₆)	77
гексан	26

Автомобильные бензины

В бензиновых фракциях содержатся моноциклические производные циклопентана и циклогексана; выше 160°C появляются бициклические углеводороды, число углеродных атомов до C_{10} .

- Циклопентан содержится в очень небольших количествах (до 3% на сумму циклопентанов); значительно больше метилциклопентана. Основное количество углеводородов ряда циклопентана представлено углеводородами C_7 - C_8 , их суммарное содержание может составлять до 70-80% на углеводороды C_5 - C_8 .



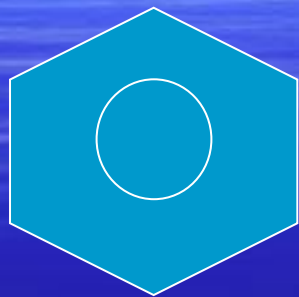
Углеводороды нефти

**Ароматические углеводороды.
Арены.**

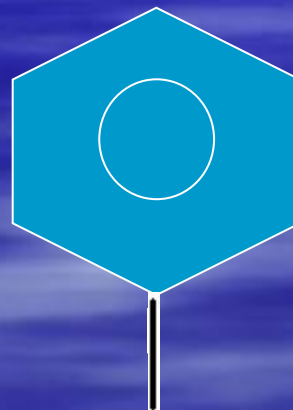
Содержание в нефтях в среднем
10-20%

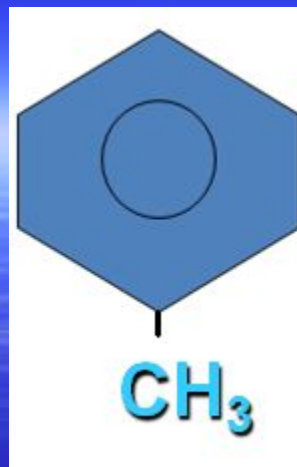
Одноядерные арены $C_n H_{2n-6}$

Бензол



Радикал бензола - **ФЕНИЛ**

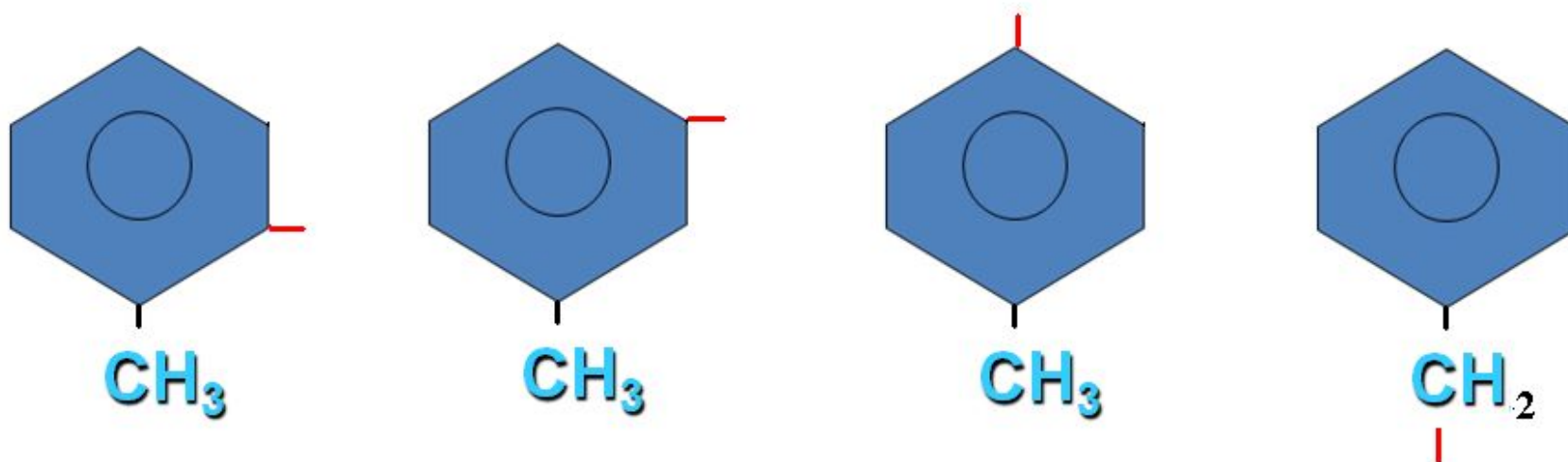




Толуол

Метил-бензол

Радикалы толуола

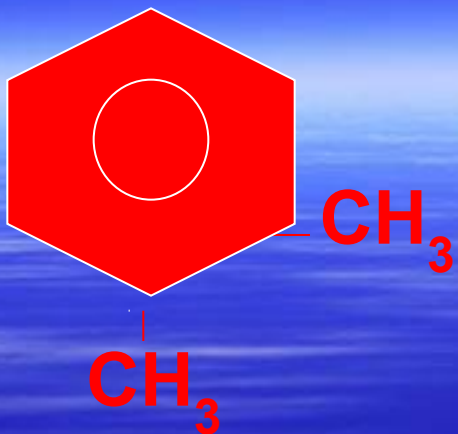


О-ТОЛИЛ

М-ТОЛИЛ

П-ТОЛИЛ

БЕНЗИЛ

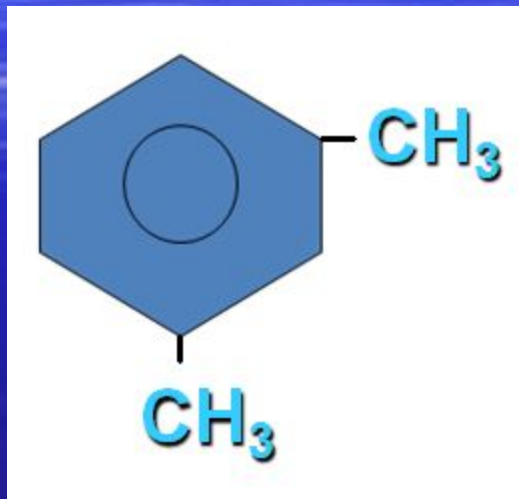


1,2-диметилбензол

Положение 1,2-орто

О-диметилбензол

О-КСИЛОЛ

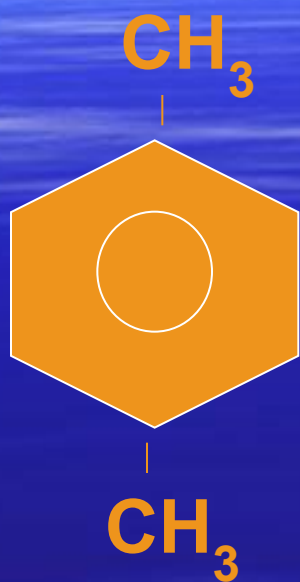


1,3-диметилбензол

положение 1,3- мета

М—диметилбензол

М-КСИЛОЛ



1,4-диметилбензол

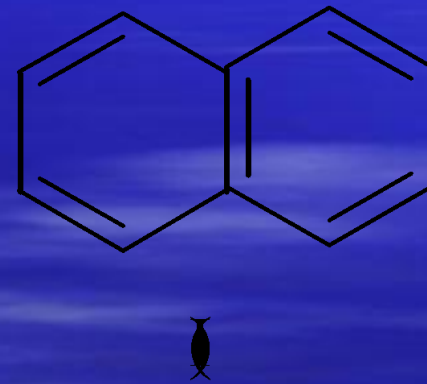
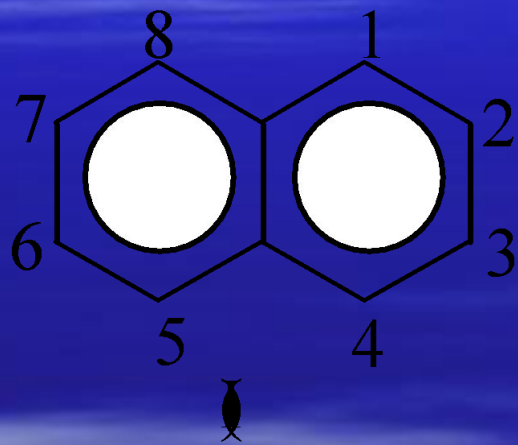
положение 1,4 – пара

п-диметилбензол

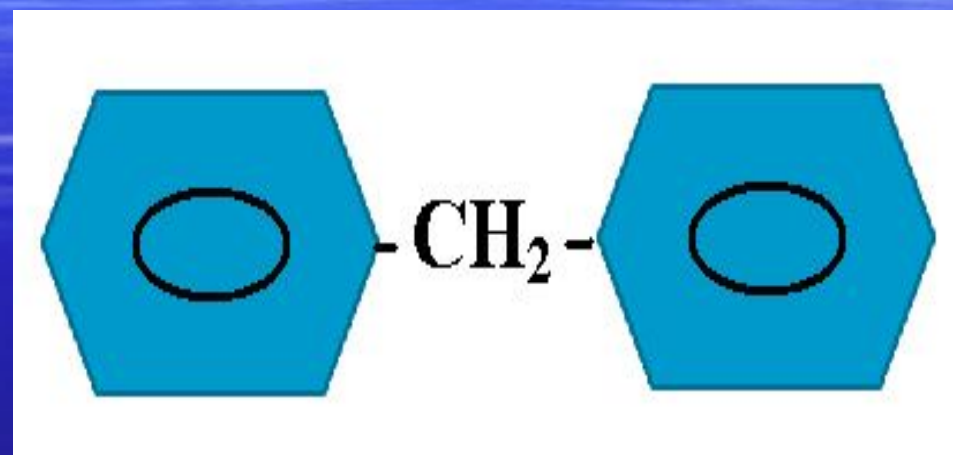
п-ксилол

Многоядерные арены

- **Двухядерные**



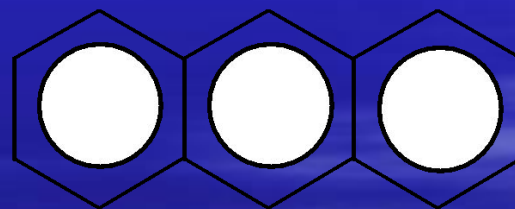
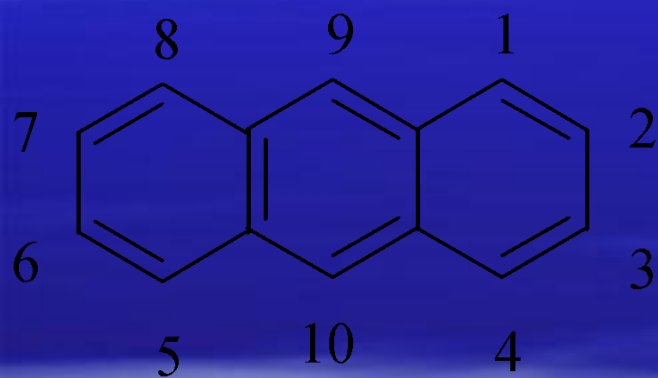
Нафталин



дифенилметан

•Трехядерные

■ Антрацен



α

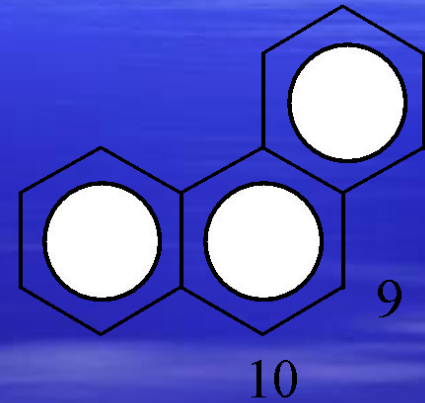
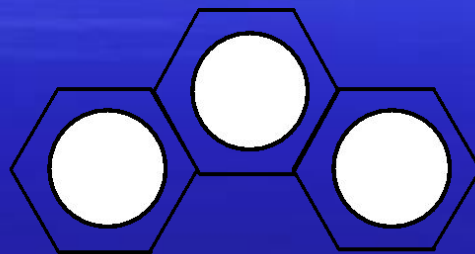
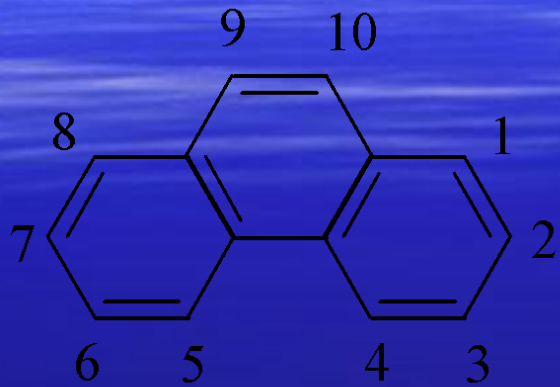


β

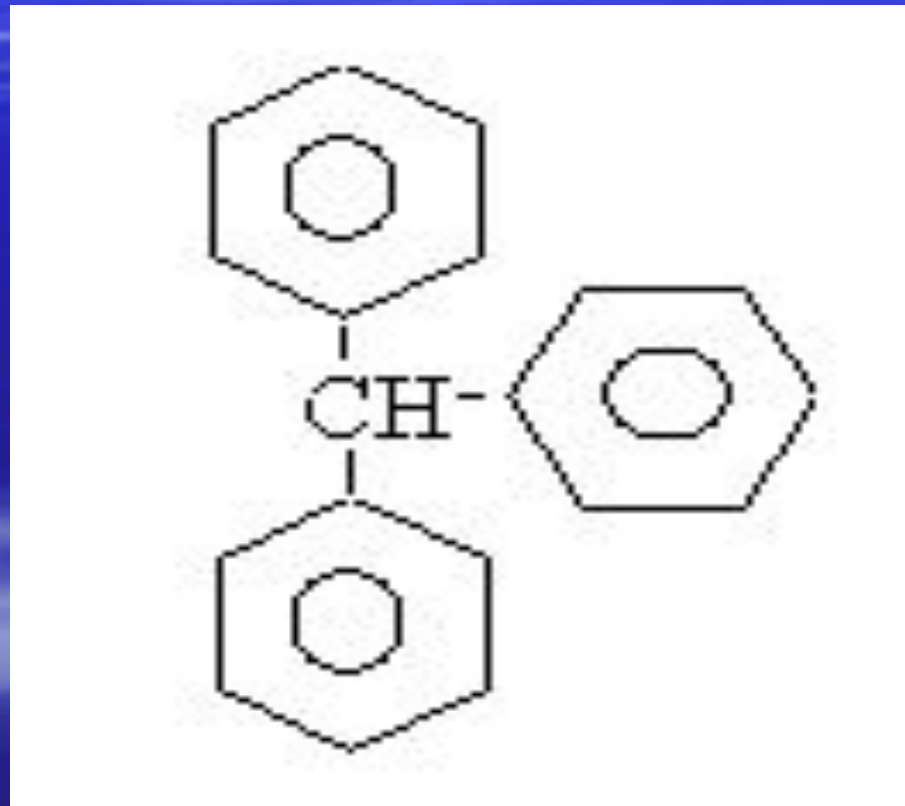


γ

Фенантрен

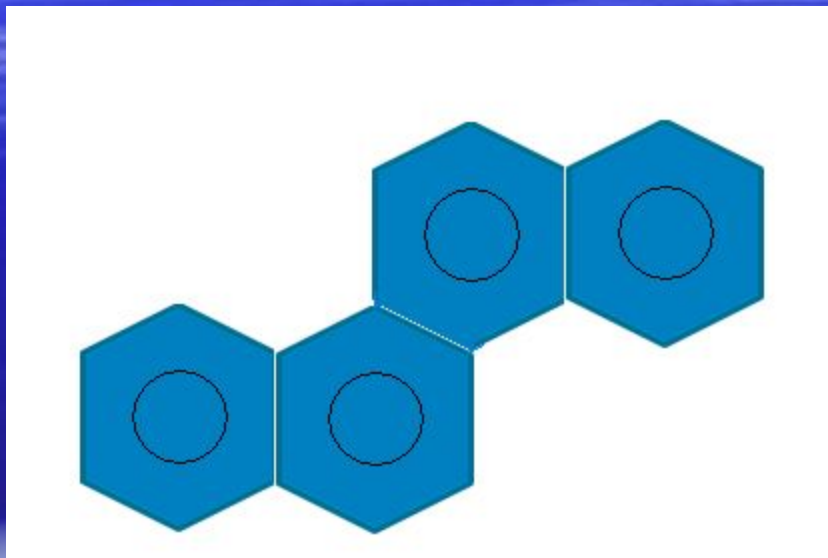


Трифенилметан



Четырехядерные

- ХРИЗЕН



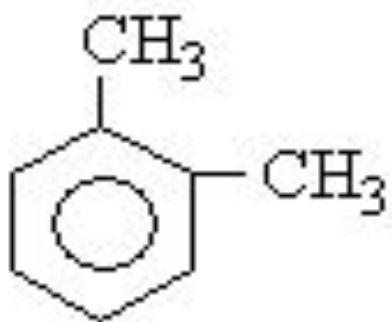
■ ПИРЕН



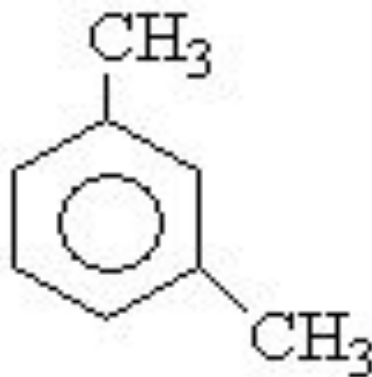
Физические свойства аренов

	$t_{\text{кипения}}$	$t_{\text{плавления}}$	плотность
Бензол	80,08	5,5	0,8789
Толуол	110,8	-95,5	0,8670
О-ксилол	144,0	-25,2	0,8801
М-ксилол	137	-47,6	0.8641
П-ксилол	138,4	-13,3	0.8610

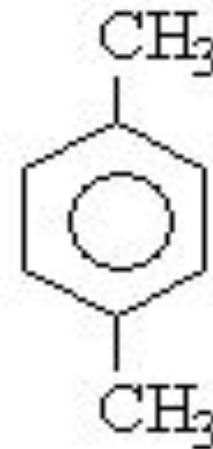
Температура плавления аренов тем выше, чем симметричнее расположены, имеющиеся радикалы



О-КСИЛОЛ



М-КСИЛОЛ



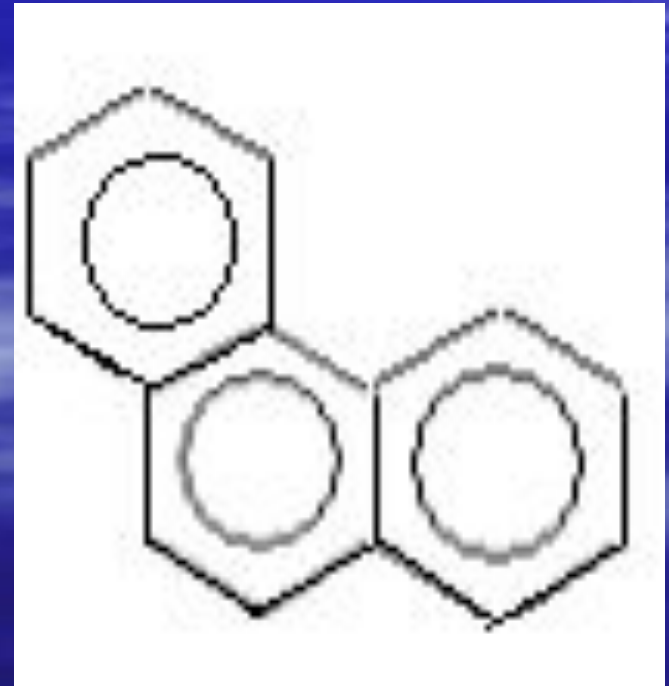
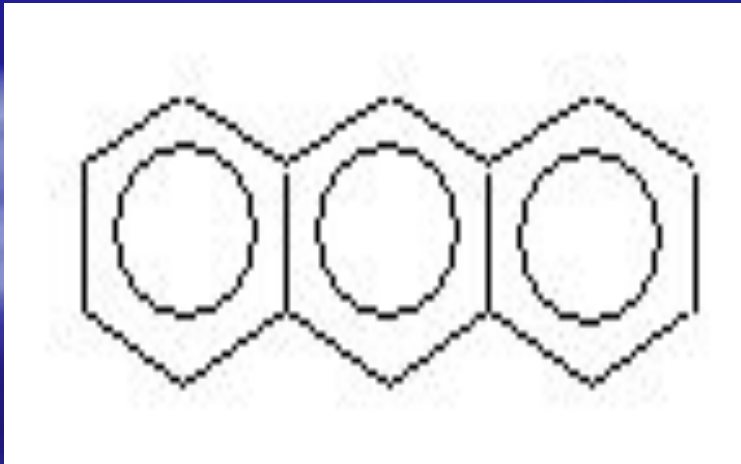
П-КСИЛОЛ

О-ксилол	-25,2
М-ксилол	-47,6
П-ксилол	-13,3

**На температуру плавления в
многоядерных
конденсированных системах
влияет взаимное
расположение колец**

Линейное расположение колец –
антрацен ($t_{\text{плавления}} 216^{\circ}\text{C}$)

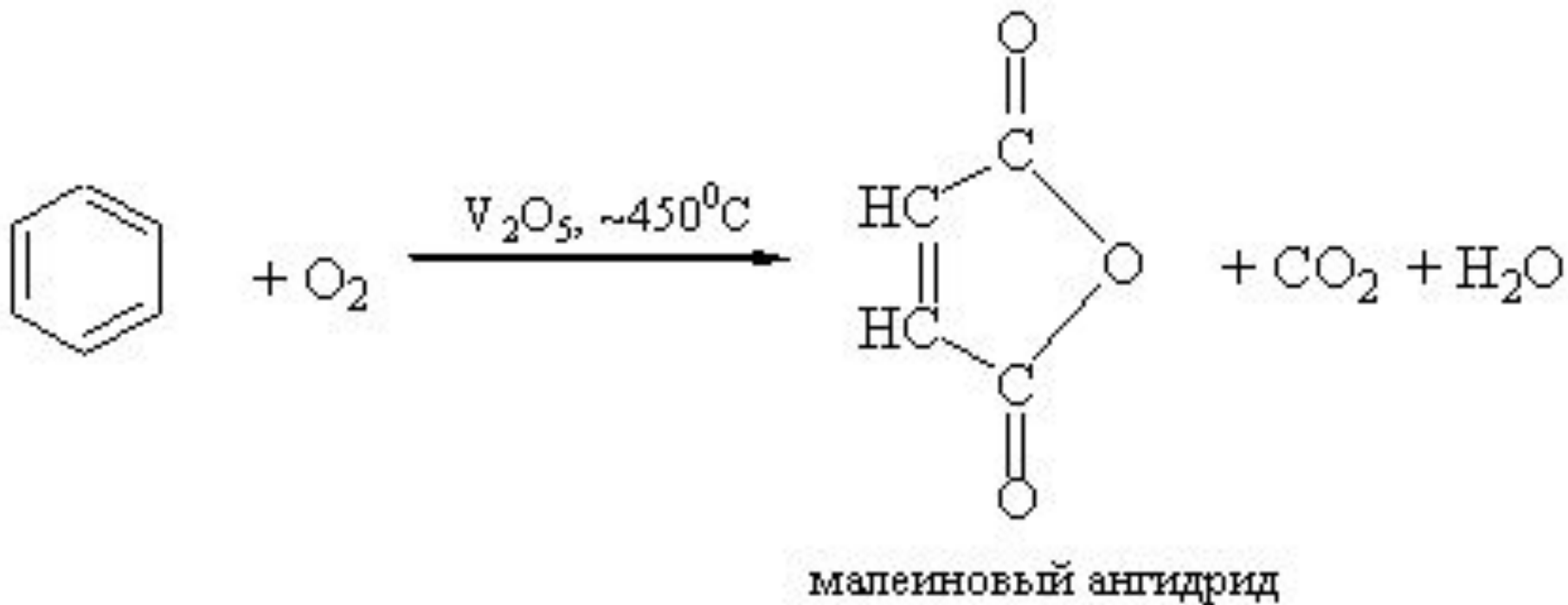
Ангулярное расположение колец –
фенантрен ($t_{\text{плавления}} 99^{\circ}\text{C}$)



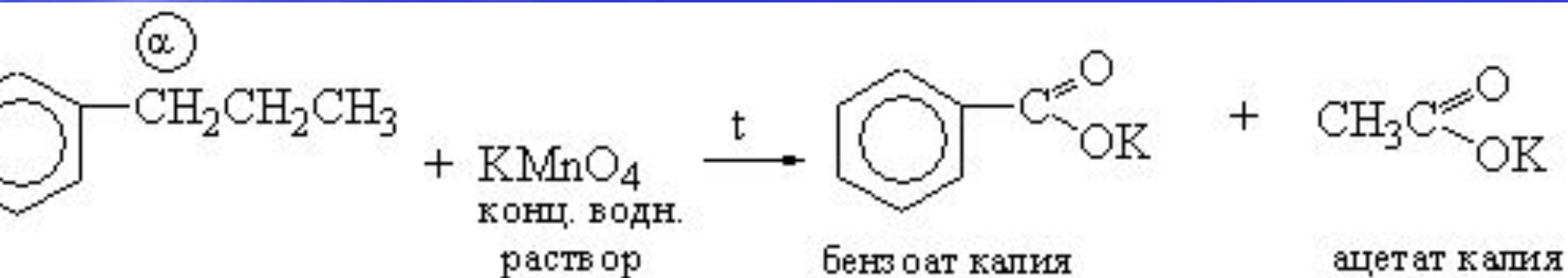
Окисление бензола

Бензол не окисляется при нагревании такими сильными окислителями как концентрированные растворы KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, концентрированной HNO_3 .

Окисление может происходить только в жестких условиях:



Гомологи бензола окисляются значительно легче, чем бензол, по С–Н связям в α-положении радикала.



Александр Флавианович
Добрянский

**В зависимости от содержания и
распределения аренов подразделил
нефти на три класса**

- Первый класс – с плотностью 0,900
- Второй класс - с плотностью 0,850-0,900
- Третий класс- с плотностью менее 0,850

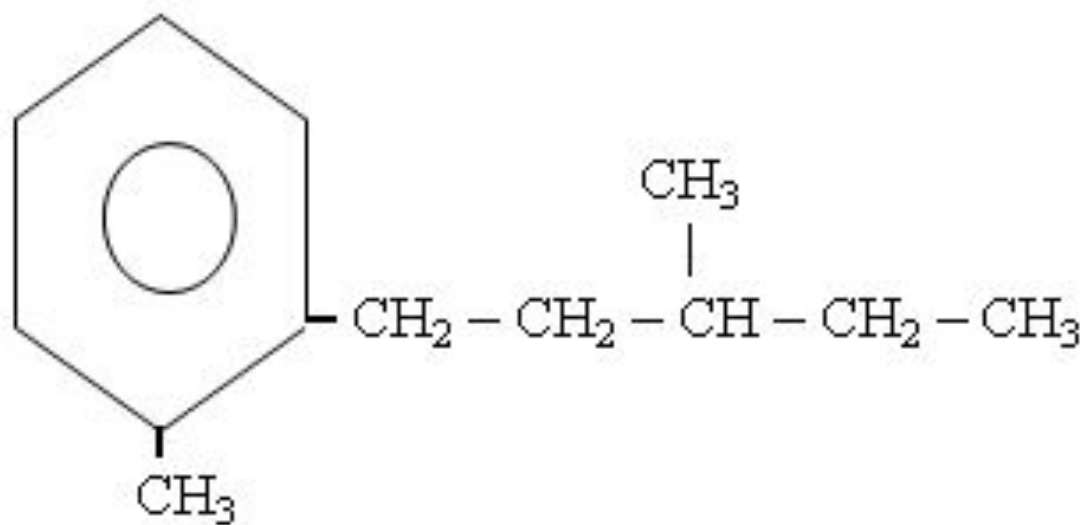
Распределение ароматических углеводородов по количеству ЦИКЛОВ

Тип углеводорода	Содержание в нефтях, %
БЕНЗОЛЬНЫЕ	64
НАФТАЛИНОВЫЕ	18
ФЕНАНТРЕНОВЫЕ	8
ХРИЗЕНОВЫЕ	3
ПИРЕНОВЫЕ	2
АНТРАЦЕНОВЫЕ	1

**В бензиновой фракции нефти
Понка-Сити
соотношение аренов**



Арены средних фракций 230-275 °С



Алкильная цепь имеет изопреноидное строение

