

РАЗДЕЛ II.

Углеводороды нефти и газа

Тема 1. АЛКАНЫ НЕФТИ И
ГАЗА

Алканы обычно представлены в нефти во всех трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

- **Газообразные** (C1-C4: метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2- диметилпропан – неопентан) образуют основную массу природного и попутного газа, сопровождающего нефть, находятся в нефти в растворенном состоянии.

- **Жидкие алканы** (C5 - C15) составляют основную массу бензиновой и керосиновой фракций нефти, представлены в нефтях углеводородами нормального строения и изомерами с разветвленной цепью.

- **Твердые алканы** (C16 и выше) входят в состав нефтяного парафина и церезина. Содержание их в нефтях колеблется от десятых долей до 5%. Находятся в растворенном либо во взвешенном кристаллическом состоянии. На холоде растворимость их в нефти и нефтяных фракциях невелика, поэтому при подъеме на поверхность парафины отлагаются в скважинах и промысловых и нефтесборных трубопроводах, затрудняя эксплуатацию и транспорт нефти.

Парафины и церезины.

- Нефтяные **парафины** - смесь преимущественно алканов разной молекулярной массы, а основной компонент **церезинов** - нафтеновые углеводороды, содержащие в молекулах боковые цепи как нормального, так и изостроения. При одинаковой температуре плавления церезины отличаются от парафинов большими молекулярными массами, плотностью и вязкостью. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок, церезины - в виде мелких игл.

Алканы – углеводороды ряда C_nH_{2n+2} . По имени первого члена этого ряда-метана (CH_4) алканы часто называют метановыми углеводородами. Присутствуют во всех нефтях и являются одной из составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензино-керосиновых фракциях, в масляных их содержание резко падает.

Алканы	
CH_4	метан
CH_3-CH_3	этан
$CH_3-CH_2-CH_3$	пропан
$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	бутан
$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	пентан
$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	гексан
$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	гептан
$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	октан
$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	нонан
$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	декан
$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	ундекан
$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	додекан

Алкилы (алкильные радикалы)	
$-CH_3$	метил
$-CH_2-CH_3$	этил
$-CH_2-CH_2-CH_3$	пропил
$-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$	бутил
$-CH_2-(CH_2)_3-CH_3$	пентил
$-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$	гексил
$-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$	гептил
$-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$	октил
$-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$	нонил
$-CH_2-(CH_2)_8-CH_3$	децил
$-CH_2-(CH_2)_9-CH_3$	ундецил
$-CH_2-(CH_2)_{10}-$	додецил
CH_3	

Физические свойства алканов

- - Метановые углеводороды практически нерастворимы в воде;
- - хорошо растворимы в эфире, ароматических углеводородах (бензоле, толуоле и т.п.);
- - плотность их меньше плотности воды.
- - Температуры кипения и плавления зависят от размеров молекул и возрастают в гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы. Увеличивается и плотность. Среди изомеров углеводороды нормального строения имеют наиболее высокие температуры кипения и плотности.
- - Алканы обладают большой теплотворной способностью ($\Delta H_{\text{сгор}}$, МДж/кг для C_1H_4 – 56, C_4H_{10} – 50, C_8H_{18} – 48).

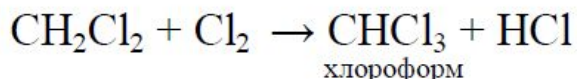
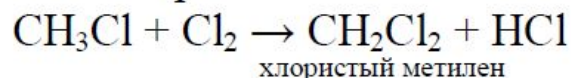
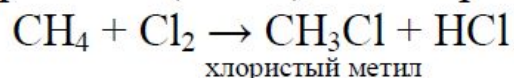
Химические свойства алканов

- Алканы относятся к наименее реакционноспособным органическим соединениям, однако они не являются химически инертными. При определенных условиях они вступают в реакции:
 - - окисления,
 - - галогенирования,
 - - нитрования,
 - - сульфохлорирования,
 - - дегидрирования.
- Химические превращения метановых углеводородов могут происходить либо за счет отрыва атомов водорода с последующим замещением их другими атомами или группами, либо за счет разрыва цепи углеродных атомов (реакции замещения и расщепления).

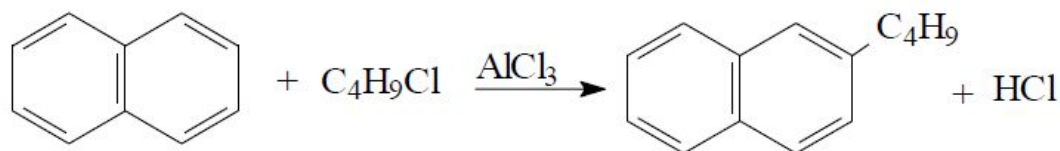
Реакции замещения:

1) галогенирование

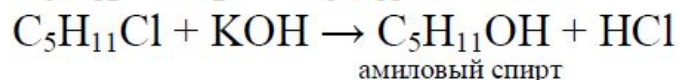
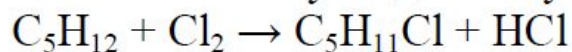
Галогенирование – одна из наиболее характерных реакций алканов. Свободный фтор взаимодействует с алканами со взрывом, хлор – под влиянием света, нагревания (300°C) или в присутствии катализатора:



Хлорпроизводные низших алканов используют в качестве растворителей жиров, смол, каучуков и т.п. Галоидпроизводные алканов широко используются для алкилирования ароматических углеводородов (реакция Фриделя-Крафтса):

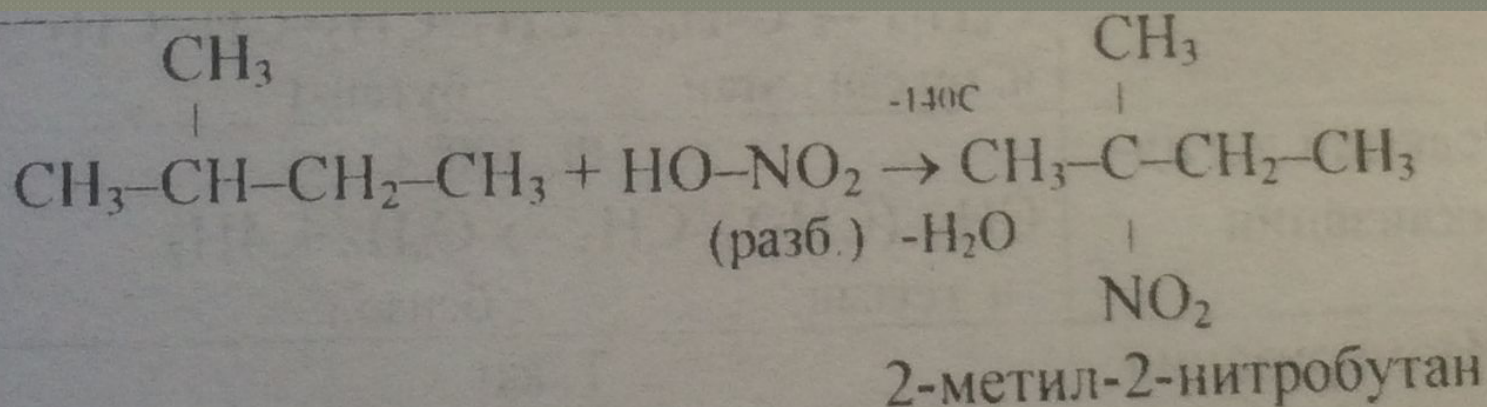
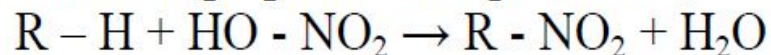


Хлорпроизводные алканов используют для получения спиртов:



2) нитрование

Нитрование. При действии разбавленной азотной кислотой на алканы атомы водорода замещаются на нитрогруппу (жидкофазное нитрование). В промышленности применяют парофазное нитрование (280-500⁰C):

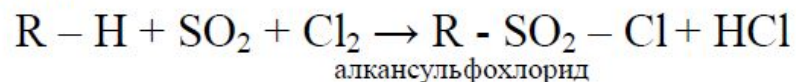


(Наиболее легко замещается атом водорода у третичного атома углерода.)

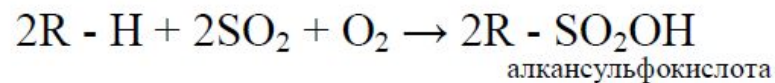
3) Сульфохлорирование и сульфоокисление

Сульфохлорирование и сульфоокисление

Сульфохлорирование:



Сульфоокисление:

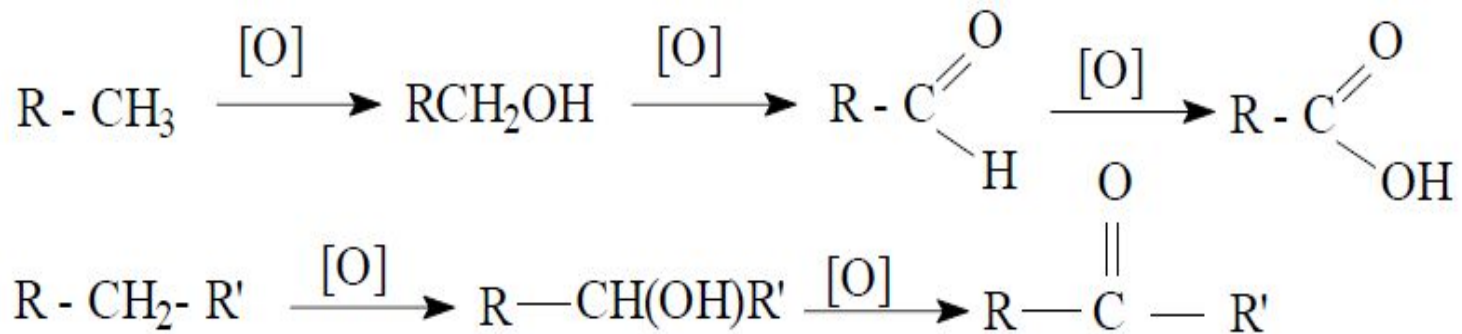


Реакции протекают на свету или в присутствии катализаторов. Образующиеся соединения используют в синтезе поверхностно-активных веществ ($\text{R} - \text{SO}_2 - \text{ONa}$).

Реакции окисления

- Высокотемпературное окисление алканов в избытке кислорода приводит к их полному сгоранию до CO_2 и H_2O (полное окисление, горение). Такое окисление происходит в двигателях всех типов. (ЗАДАНИЕ: написать реакцию полного окисления метана, этана, пропана, бутана).
- При низкотемпературном жидкофазном окислении кислородом в присутствии солей Mn образуется смесь предельных кислот. Этот процесс используют в промышленности для получения CH_3COOH из бутана и низкокипящих фракций нефти, а также при производстве жирных кислот $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ окислением твердых алканов.

- При газофазном окислении при низких температурах образуются спирты, альдегиды, кетоны и кислоты (неполное окисление):



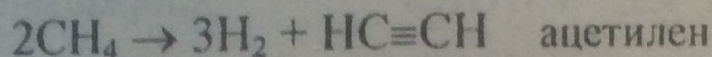
Реакции дегидрирования

- При высоких температурах и в присутствии катализаторов алканы дегидрируются и подвергаются термическому расщеплению.

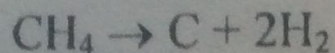


Метан:

~ 1000° C

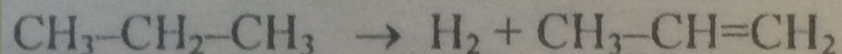


~ 1200° C



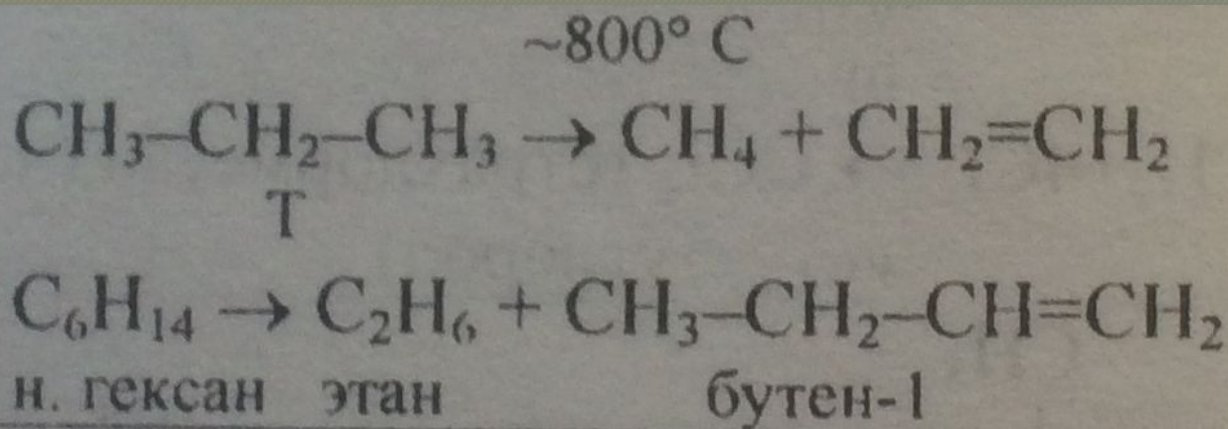
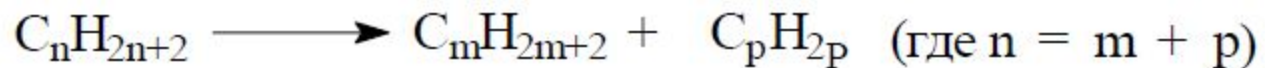
Гомологи метана:

Cr_2O_3 , ~600° C



пропен

Реакции термического расщепления



Комплексообразование.

- Для метановых углеводородов характерно образование клатратных соединений (соединения включения), в которых «гостями» являются молекулы газов (CH_4 , C_3H_8 и др.), а «хозяевами» - молекулы воды, образующие кристаллический каркас. Молекулы газа размещены в полостях кристаллической решетки из молекул воды и удерживаются в них ван-дер-ваальсовыми силами. Число молекул воды, приходящееся на одну молекулу газа, колеблется от 6 до 17 ($\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$). Алканы нормального строения, начиная с гексана, образуют комплексы с мочевиной ($\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$). Молекулы мочевины за счет водородных связей образуют спиралевидные гексагональные каналы диаметром 0,49 нм, в которые попадают молекулы n-алканов, диаметр которых 0,38 – 0,42 нм, что используют в промышленности при карбамидной депарафинизации масел.

**Тема 2. Непределённые
углеводороды:
алкены, алкадиены,
алкины.**

- Ранее считалось, что алкены либо не содержатся в нефтях, либо содержатся в незначительных количествах. В конце 80-х годов было показано, что в ряде нефтей Восточной Сибири, Татарии и других районов России содержание алкенов может достигать до 15-20 % от массы нефти.

- Ненасыщенные углеводороды (алкены и диолефины) содержатся в продуктах термической и термокаталитической переработки нефтяных фракций (в газах и жидких продуктах термического и каталитического крекинга, пиролиза, коксования и т.д.).

- **Алкены** - ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь $C=C$. Раньше эти соединения называли олефинами. Общая формула алкенов $C_n H_{2n}$.
Простейшим представителем алкенов является этилен $C_2 H_4$.
- Ненасыщенные циклические углеводороды с одной двойной связью называются **циклоалкенами** или циклоолефинами (общая формула $C_n H_{2n-2}$).
- **Алкадиены** (диеновые углеводороды или диолефины) имеют две двойные связи (общая формула $C_n H_{2n-2}$).
- **Алкины** - ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле тройную связь $C\equiv C$.
Простейшим представителем алкинов является ацетилен $C_2 H_2$, поэтому их часто называют ацетиленовыми углеводородами. Общая формула алкинов $C_n H_{2n-2}$.

Номенклатура

- - Наименование всех **алкенов** образуется из названий соответствующего алкана с заменой окончания **-ан** на **-ен**.
- - Главной считается цепь, содержащая двойную связь. Положение двойной связи обозначается цифрой, соответствующей углеводородному атому, от которого начинается двойная связь.
- - Нумерацию проводят так, чтобы атом углерода, от которого начинается двойная связь, получил наименьший номер.
- - При наличии двух или трёх двойных связей в молекуле углеводорода в окончании указывается **-диен** или **-триен** с указанием положения каждой из этих связей.
- - В названии **алкинов** окончание **-ан** заменяется на **-ин**. Для первого члена гомологического ряда сохраняется тривиальное название “ацетилен”. Иногда некоторые алкины называют как производные ацетилена: метилацетилен, диметилацетилен. При прочих равных условиях по номенклатуре IUPAC наименьший номер дают атомам при двойной, а не при тройной связи.

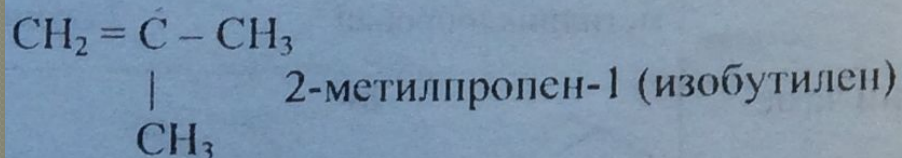
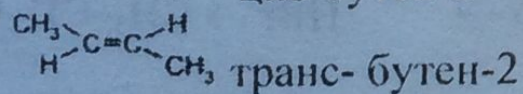
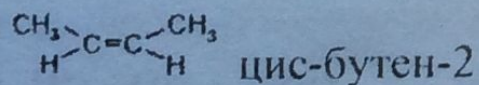
Алкены. Гомологический ряд изомерия, номенклатура.

1. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ этен(этилен); радикал $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ винил

2. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ пропен (пропилен);
радикал $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ аллил

3. C_4H_8 :

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ бутен-1 (бутилен)



Типы изомерии:

- а) изомерия цепи;
- б) изомерия положения двойной связи;
- в) цис, транс-изомерия;

Алкадиены

<p>Классификация:</p> <p>1. Диены с кумулированными связями</p>	<p>Две двойные связи находятся у одного атома углерода. Например:</p> <p>$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ пропадиен (аллен) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентадиен-1,2</p>
<p>2. Диены с сопряженными связями</p>	<p>Две двойные связи разделены одной одинарной связью. Например:</p> <p>$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3 (дивинил)</p> <p>$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)</p> <p style="margin-left: 40px;"> </p> <p style="margin-left: 40px;">CH_3</p>
<p>3. Диены с изолированными связями</p>	<p>Двойные связи разделены более чем одной одинарной связью. Например:</p> <p>$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ пентадиен-1,4</p> <p>$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ гексадиен-1,5</p>

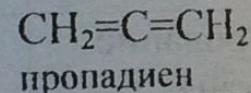
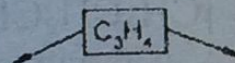
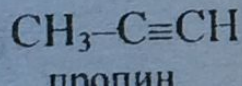
Алкины. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура.

Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

1. $\text{HC}\equiv\text{CH}$ этин (ацетилен);
радикал $\text{HC}\equiv\text{C}-$ этинил
2. $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ пропин (метилацетилен)
3. $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ бутин-1 (этилацетилен)
 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ бутин-2 (диметилацетилен)
4. $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентин-1
 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентин-2
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 3-метилбутин-1

Типы изомерии:

- а) изомерия цепи;
- б) изомерия положения тройной связи;
- в) межклассовая изомерия между алкинами и алкадиенами:



Физические свойства.

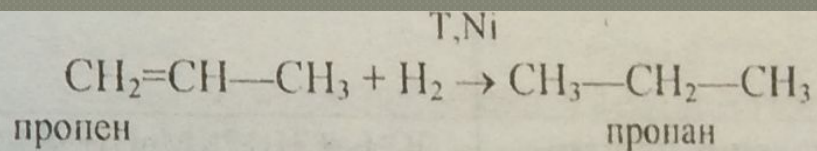
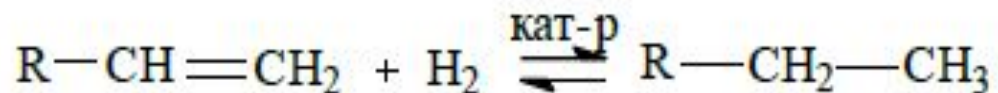
- - **Алкены** C_2-C_4 при нормальных условиях - газы, алкены $C_5 - C_{17}$ - жидкости, а следующие - твёрдые вещества. Плотность алкенов несколько выше, чем соответствующих алканов. Алкены в воде растворяются мало, но лучше, чем алканы. Хорошо растворяются в органических растворителях.
- Адсорбционная способность алкенов ниже, чем аренов, но выше, чем алканов. На этом основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах методом адсорбционной хроматографии.
- **Алкины** C_2-C_3 - газы, C_4-C_{16} - жидкости, высшие - твёрдые вещества. Температура кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов. Это связано с повышенным межмолекулярным взаимодействием в ряду алкинов, поскольку они обладают некоторым дипольным моментом. По этой же причине растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов, однако она всё же очень мала. Плотность и показатель преломления алкинов значительно выше, чем у алкенов и, тем более, алканов.

Химические свойства

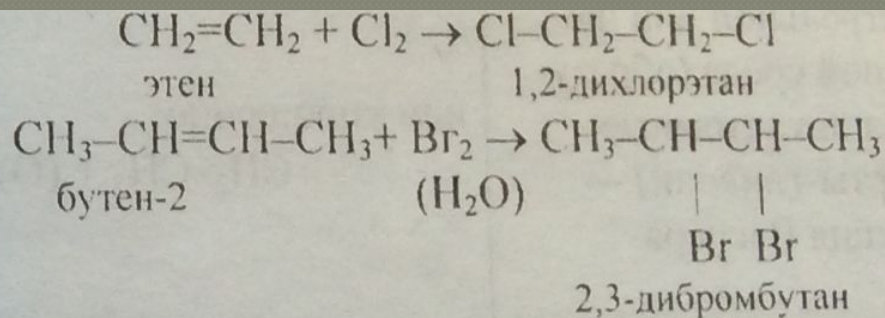
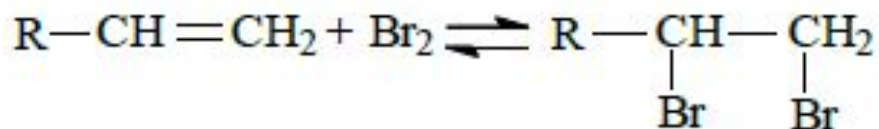
алкенов.

- Химические свойства алкенов определяются наличием двойной связи, углерод при двойной связи находится в состоянии sp^2 -гибридизации. При действии на двойную связь различных реагентов разрывается менее прочная π -связь и образуются две прочные σ -связи. Для алкенов характерны реакции присоединения:
 - - гидрирование,
 - - галогенирование,
 - - гидрогалогенирование,
 - - гидратация,
 - - сульфирование.

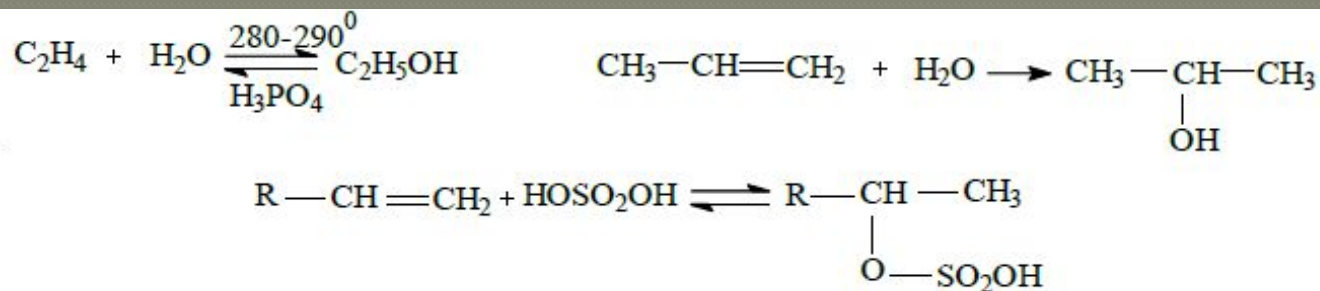
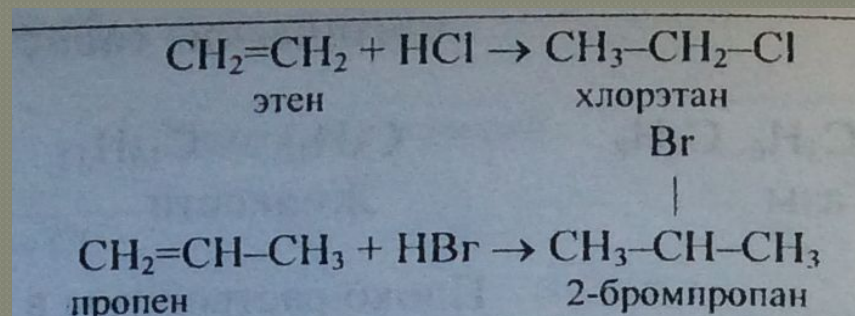
● Гидрирование



- Галогенирование (реакция с бромной водой является качественной реакцией на алкены и др. непредельные УВ (бромная вода обесцвечивается).



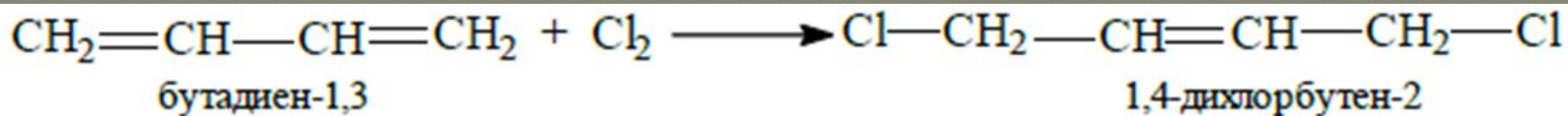
- - Гидрогалогенирование (образуются галогеналканы),
- - гидратация (образуются предельные одноатомные спирты) и
- - сульфирование протекают по правилу **Марковникова**, по которому **в реакциях присоединения полярных молекул (галогенводородов, воды, серной кислоты и др.) к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода двойной связи:**



Алкадиены.

Химические свойства.

- 1. Реакции присоединения:
- а) гидрирование;
- б) галогенирование;

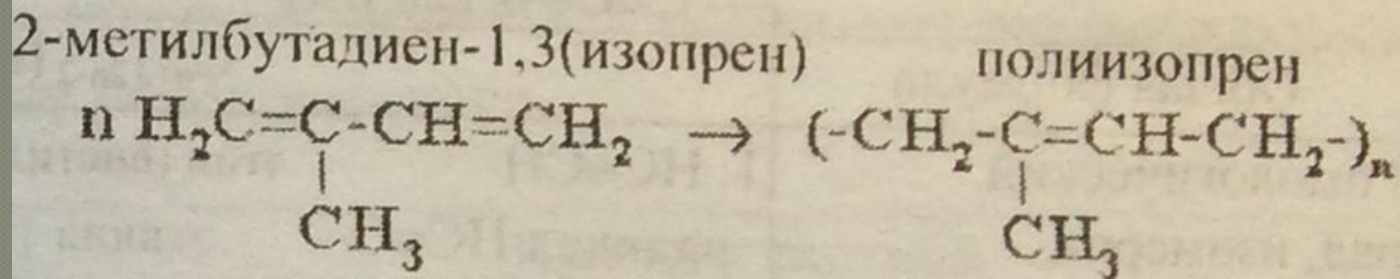


- в) гидрогалогенирование. (Д\З: написать реакции бутадиена-1,3)
- 2. Реакции полимеризации (образуются синтетические каучуки)

Х Особым типом реакций присоединения является

полимеризация этиленовых углеводородов.

Непредельные соединения с сопряжёнными двойными связями обладают рядом специфических особенностей. Они очень легко вступают в реакции полимеризации. В алкадиенах с сопряжёнными связями происходит присоединение к крайним атомам углерода, и в середине молекулы возникает

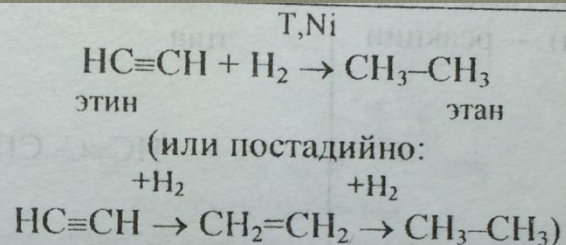


Алкины. Химические свойства

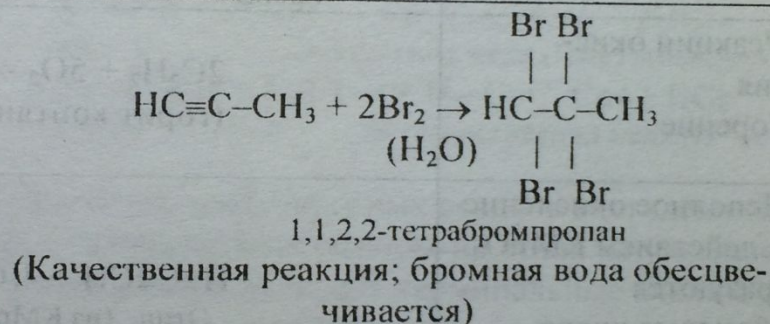
- Химические свойства алкинов обусловлены природой тройной связи, особенностями углеродных атомов, находящихся в состоянии sp -гибридизации.
- Типичными реакциями алкинов, так же, как и для алкенов, являются реакции присоединения. Но они для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов.
- Содержание ненасыщенных соединений в нефти и продуктах её переработки оценивают бромным или йодным числом.
- **Бромное или йодное число – это количество граммов соответственно брома или иода, поглощённое 100 г исследуемого продукта.**

I. Реакции присоединения

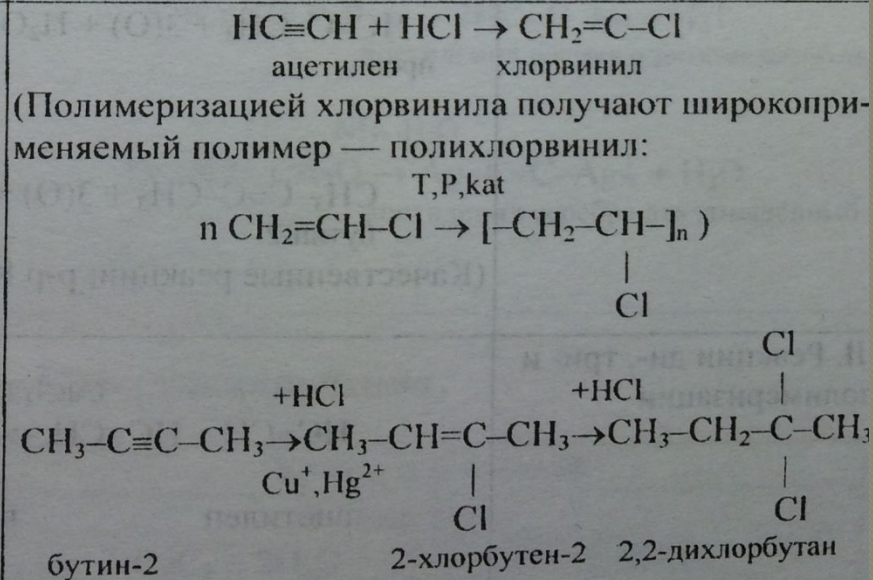
1. Гидрирование
(конечный продукт — алканы)



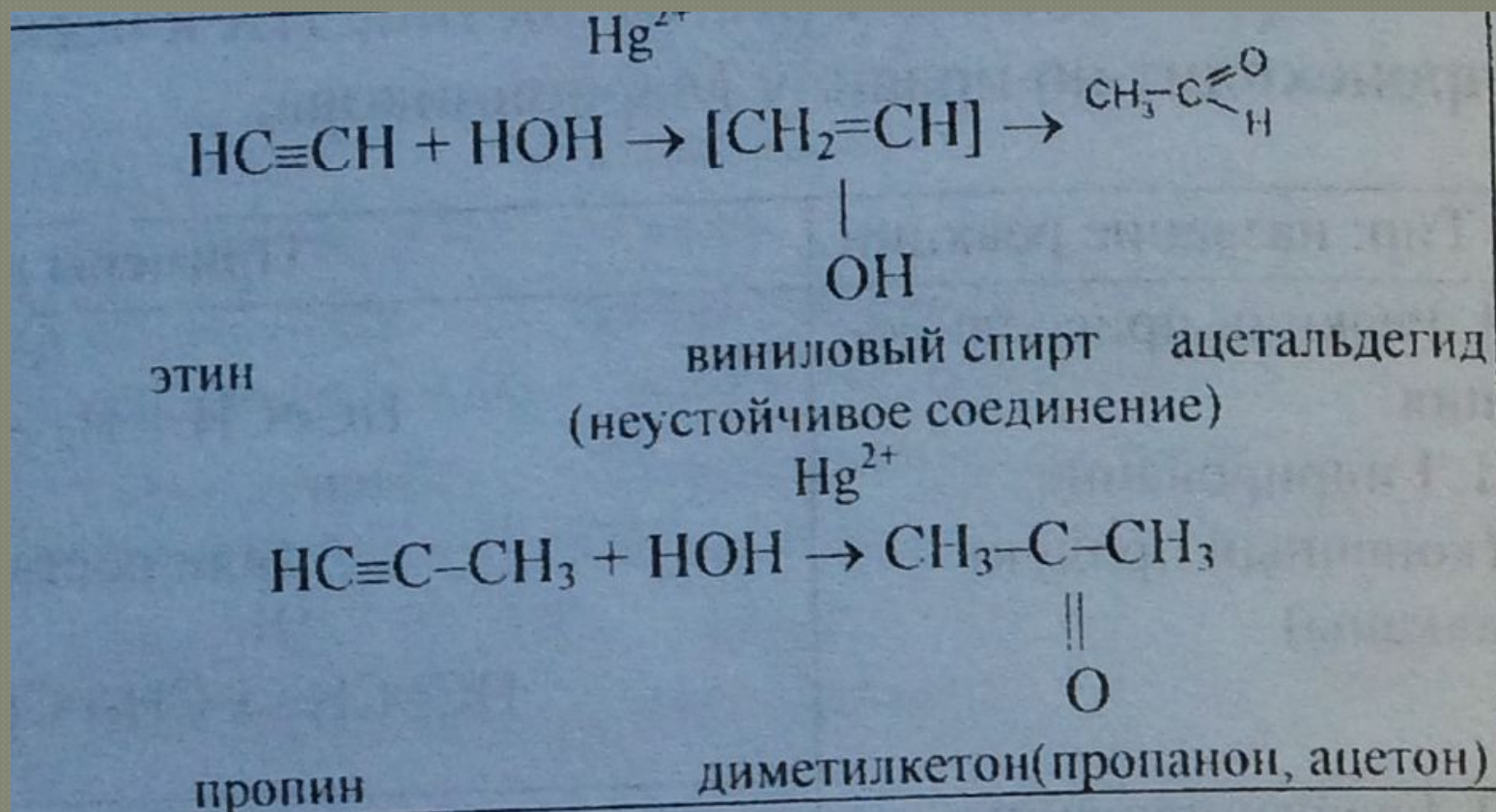
2. Галогенирование
(конечный продукт — тетрагалогеналканы)



3. Гидрогалогенирование (конечный продукт — дигалогеналканы)

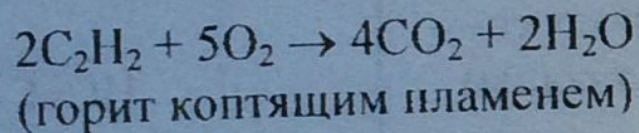


Гидратация (образуется ацетальдегид в случае этина и кетоны в случае гомологов ацетилен)



2. Реакция окисления

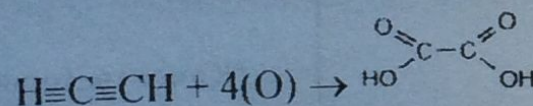
а) горения



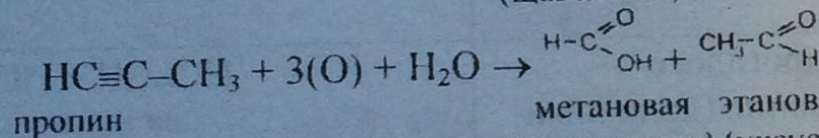
б) неполное

ОКИСЛЕНИЕ под
действием
перманганата калия
(образуются
карбоновые кислоты)

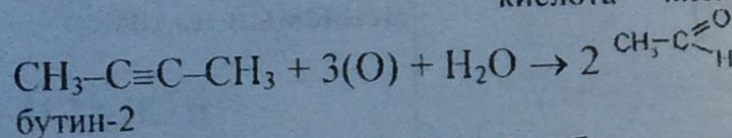
Ошибка!!!



Этин (из KMnO_4) этандиовая
(щавелевая) кислота



пропин метановая этановая
(муравьиная) (уксусная)
кислота кислота

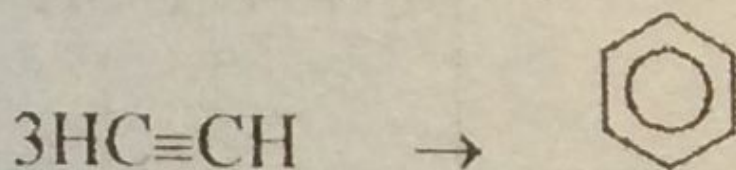


бутин-2

(Качественные реакции; р-р KMnO_4 обесцвечивается)

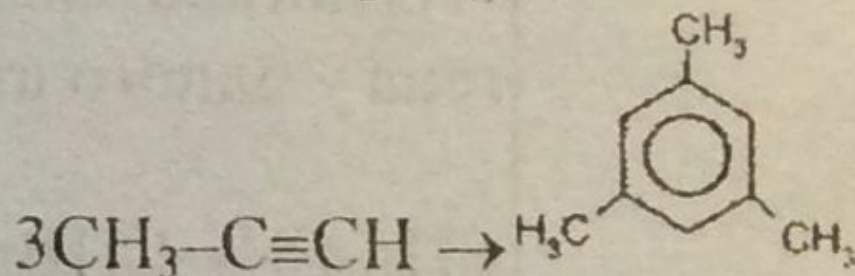
Циклотримеризация

$C(act), \sim 500^{\circ}C$



ацетилен бензол

H_2SO_4, T



1,3,5-триметилбензол

Полимеризация для алкинов малохарактерна

Применение ненасыщенных углеводородов в органическом синтезе

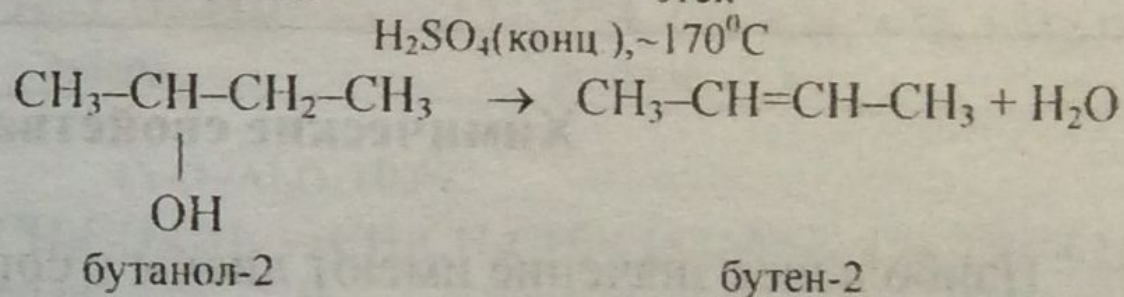
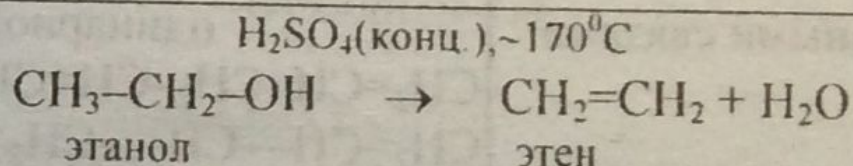
- Непредельные углеводороды являются важнейшим сырьём для нефтехимической промышленности. На их основе производят большую часть всех нефтехимических продуктов: полиэтилен, полипропилен, этиловый спирт, каучуки, бензол, этилбензол, стирол, кумол, фенол, ацетон, ацетальдегид, уксусную кислоту, окись этилена и т.д.

Способы получения (алкены).

1. Дегидрирование алканов	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \xrightarrow{\text{T,P,kat}} \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2$
2. Гидрирование алкинов	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{C}_n\text{H}_{2n}$

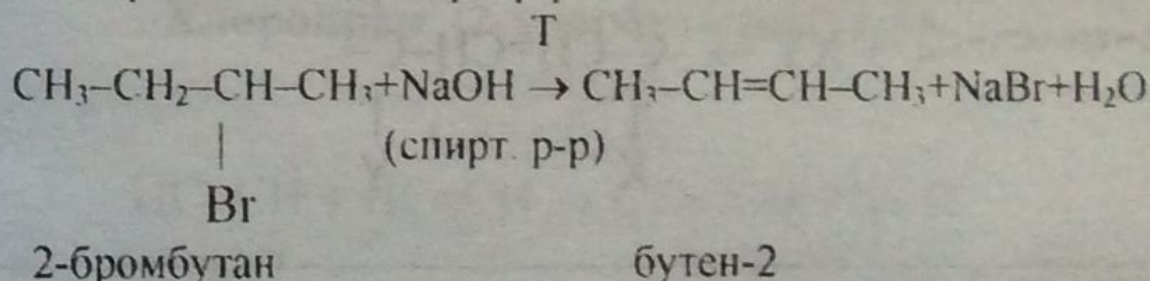
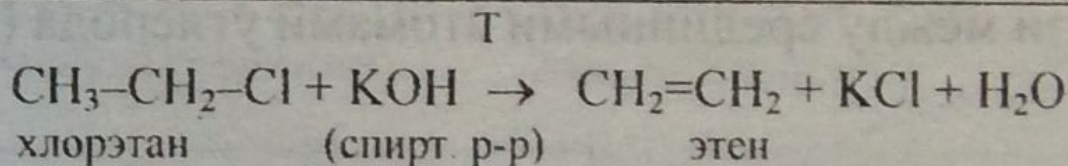
- 3. Крекинг алканов (написать реакцию крекинга пропана, н. гексана)

4. Дегидратация спиртов (алканолов)

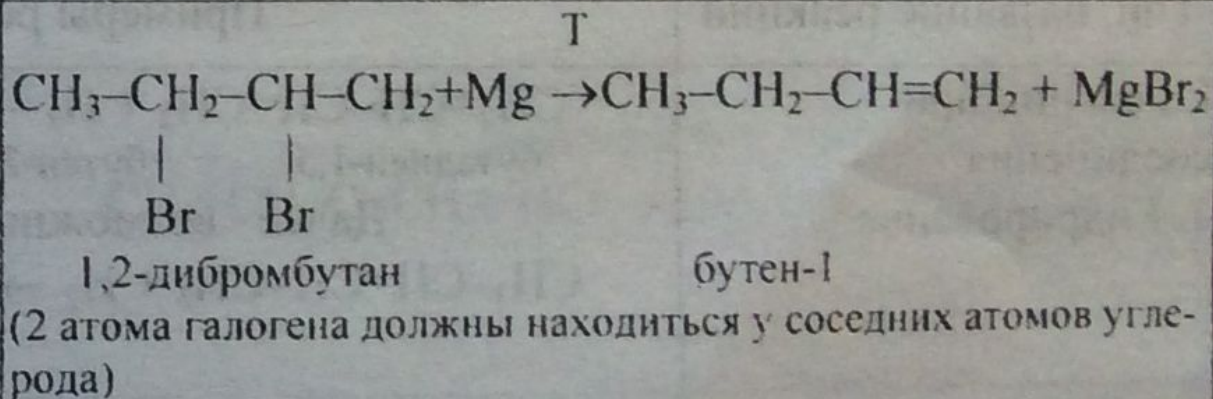


Последняя реакция протекает в соответствии с правилом Зайцева: при отщеплении молекул типа HX атом водорода отрывается от менее гидрогенизированного соседнего атома углерода

5. Дегидрогалогенирование галогеналканов под действием спиртового р-ра щелочи



6. Дегалогенирование дигалогеналканов под действием магния или цинка

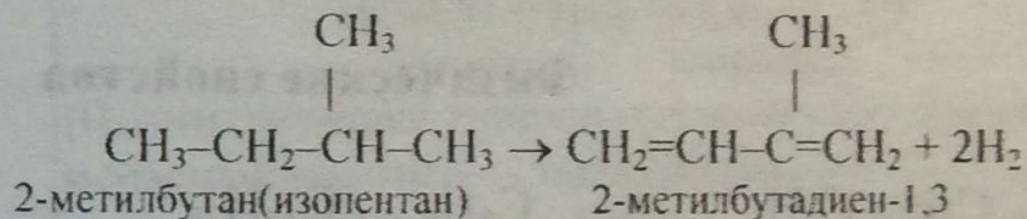


Способы получения (алкадиены).

<p>1. Дегидрирование и дегидратация этанола — реакция Лебедева</p>	<p style="text-align: center;">Бутадиен-1,3</p> <p style="text-align: center;">$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}, \text{T}$</p> $2\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH—CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Этанол бутадиен-1,3</p>
<p>2. Дегидрирование н. бутана</p>	<p style="text-align: center;">$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3, 600^\circ\text{C}$</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH—CH}=\text{CH}_2$ <p style="text-align: center;">н. бутан -H₂ бутен-1 бутадиен-1,3</p>

3. Дегидрирование
2-метилбутана

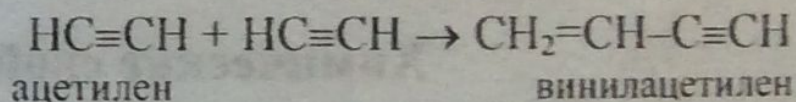
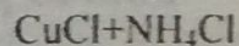
Изопрен



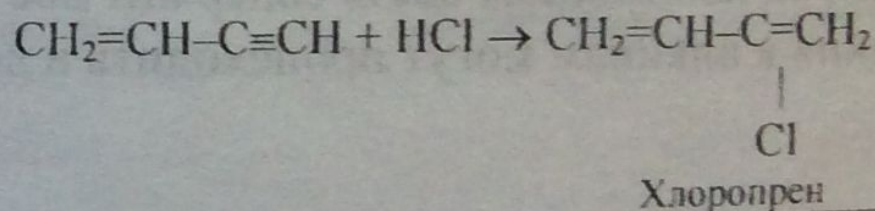
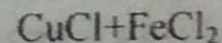
4. Димеризация ацетилена и гидрохлорирование образующегося винилацетилена

Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3)

1-я стадия:



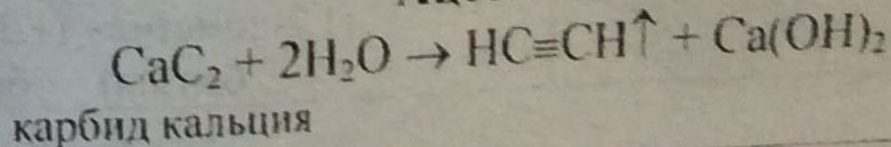
2-я стадия:



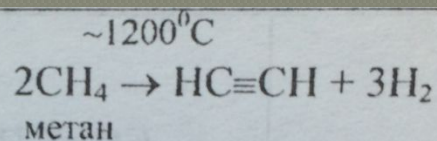
Способы получения (алкины).

1. Карбидный способ

Ацетилен



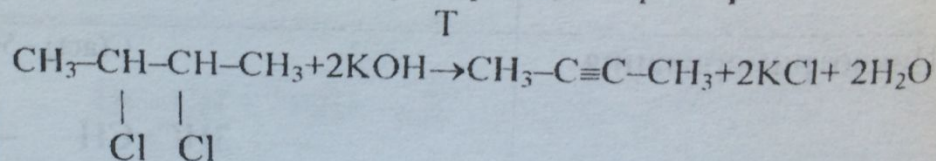
2. Термическое разложение природного газа (метана)



3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов при действии избытка спиртового раствора щелочи

Общие для C_2H_2 и его гомологов

Из дигалогеналканов, содержащих атомы галогена у двух соседних атомов углерода, например:



2,3-дихлорбутан бутин-2

Из дигалогеналканов, содержащих два атома галогена у одного атома углерода, например:

