
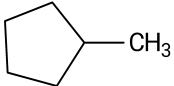
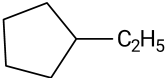
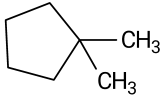
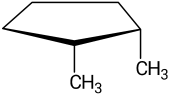
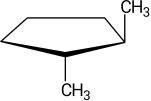
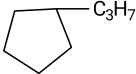
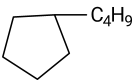
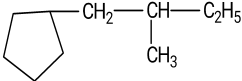



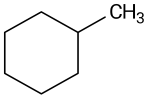
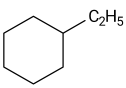
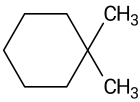
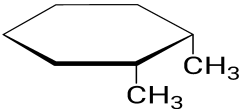
# Химия нефти и газа

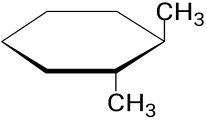
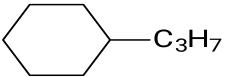
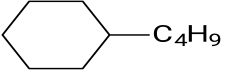
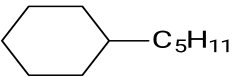
Презентация к лекциям для  
студентов направления  
«Нефтегазовое дело»

# Наиболее часто встречающиеся циклоалканы в нефти

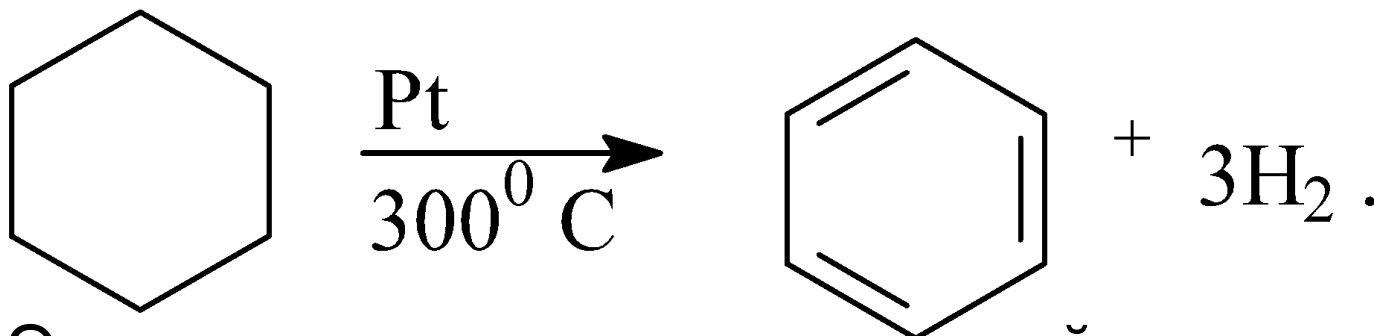
Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность $\rho_{4}^{20}$
Циклопентан		-94,4	49,3	0,7454
Метилциклопентан		-142,7	71,8	0,7488
Этилциклопентан		-138,4	103,4	0,7657
1,1-диметилциклопентан		-69,7	87,8	0,7523

<p>цис-1,2- диметилциклопентан</p>		<p>-53,8</p>	<p>99,5</p>	<p>0,7723</p>
<p>транс-1,2- диметилциклопентан</p>		<p>-117,6</p>	<p>91,9</p>	<p>0,7519</p>
<p>Пропилциклопентан</p>		<p>-120,3</p>	<p>130,8</p>	<p>0,7756</p>
<p>Бутилциклопентан</p>		<p>-108,2</p>	<p>156,8</p>	<p>0,7843</p>
<p>Изопентилциклопентан</p>		<p>-</p>	<p>169,0</p>	<p>0,4840</p>

Циклогексан		6,6	80,9	0,7781
Метилциклогексан		-126,6	100,8	0,7692
Этилциклогексан		-114,4	132,0	0,7772
1,1- диметилциклогексан		-33,5	119,5	0,7840
цис-1,2- диметилциклогексан		-50,1	128,0	0,7965

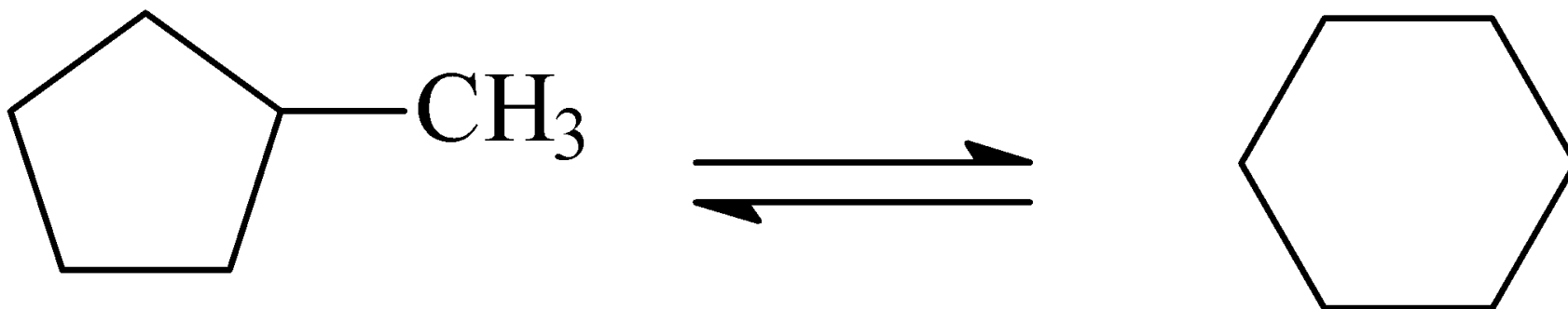
<p>транс-1,2- диметилциклогексан</p>		<p>-89,4</p>	<p>125,0</p>	<p>0,7760</p>
<p>Пропилциклогексан</p>		<p>-94,5</p>	<p>154,7</p>	<p>0,7932</p>
<p>Бутилциклогексан</p>		<p>-78,6</p>	<p>179,0</p>	<p>0,7997</p>
<p>Пентилциклогексан</p>		<p>-</p>	<p>204,0</p>	<p>0,8040</p>

- В присутствии катализаторов (платины, палладия и никеля) шестичленные цикланы *дегидрируются* в соответствующие ароматические углеводороды (реакция Зелинского)

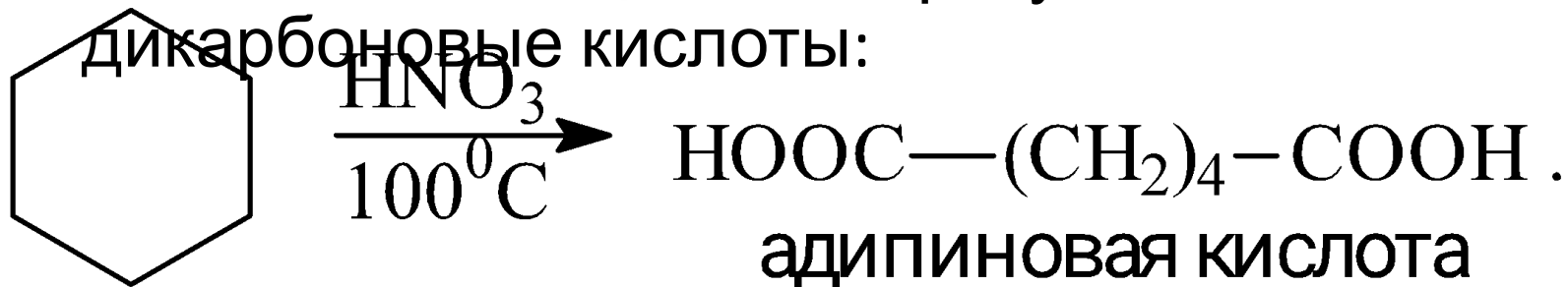


- Эта реакция послужила основой для создания промышленного процесса каталитического риформинга (платформинга), с помощью которого получают ароматические углеводороды ряда бензола, широко используемые как высокооктановые компоненты к бензинам и сырьё для нефтехимического синтеза

- При риформинге нефтяных фракций содержащиеся в них циклопентановые углеводороды *изомеризуются* в циклогексановые с последующим дегидрированием в ароматические углеводороды. Эта же реакция легко протекает в присутствии хлористого алюминия



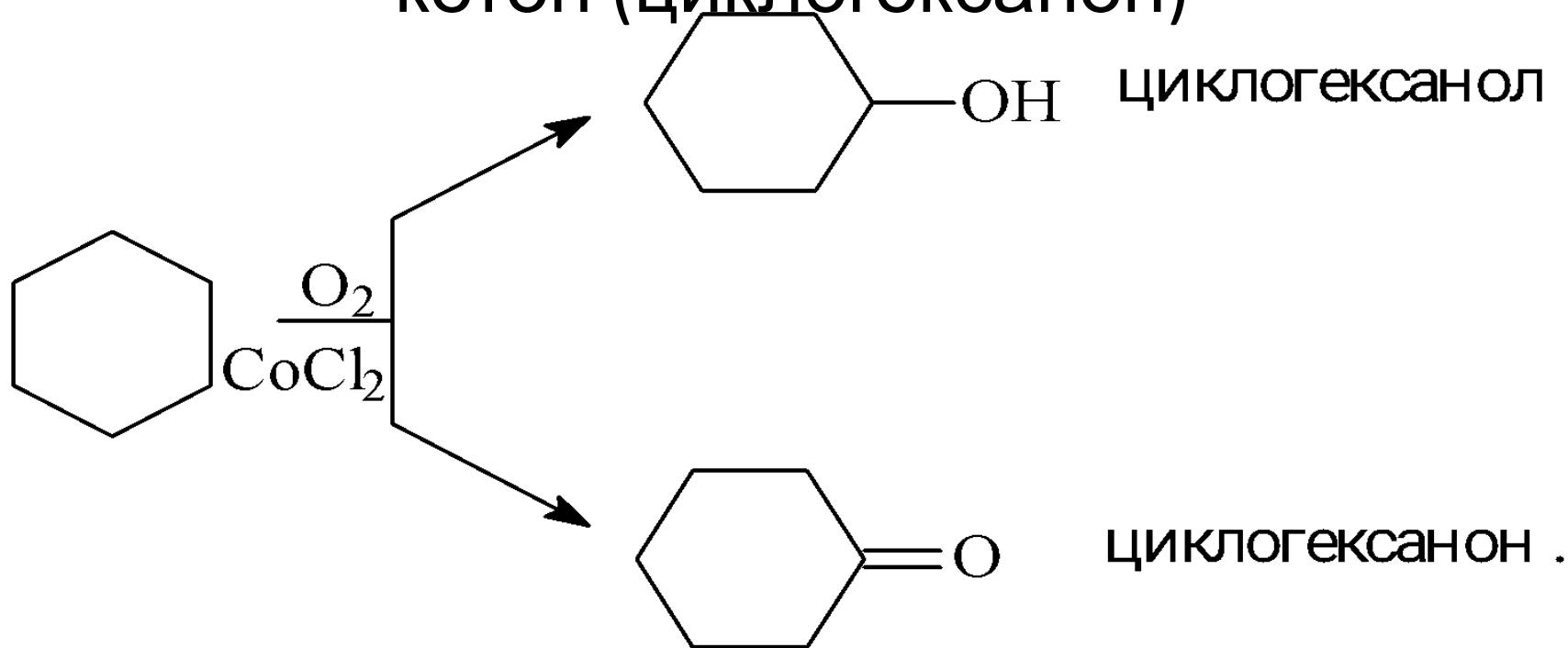
- Циклогексаны, так же как и алканы, окисляются с трудом, образуя дикарбоновые кислоты или продукты окисления без разрыва кольца. Так в присутствии сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) при  $100^\circ\text{C}$  из пяти- и шестичленных циклов образуются



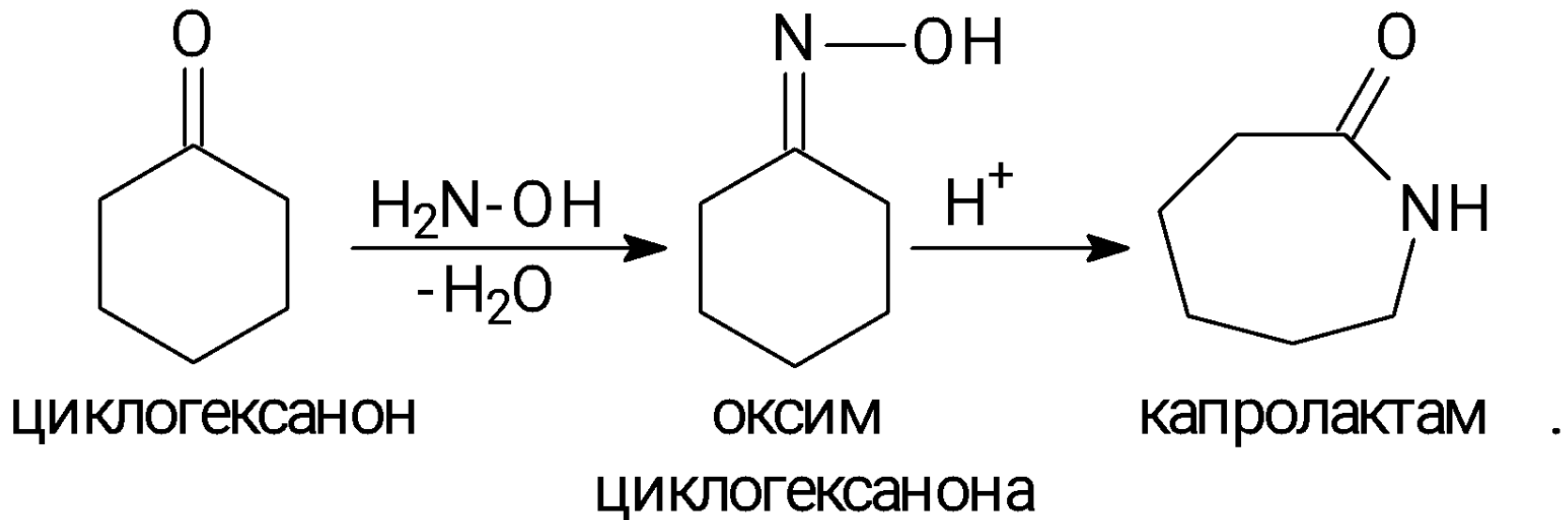
Дикарбоновые кислоты широко применяются в нефтехимическом синтезе. В частности, на их основе получают полиэфирные и полиамидные волокна.



- В более лёгких условиях окисления циклоалканы окисляются без разрыва цикла. При этом в зависимости от условий из циклогексана могут быть получены спирт (циклогексанол) или кетон (циклогексанон)

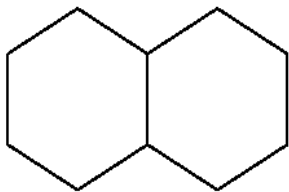


- Циклогексанол применяют как растворитель для полимеров, а циклогексанон - в производстве капролактама. Капролактаму используется для получения полиамидного волокна - капрона

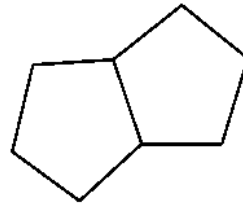


- Нефти содержат от 25 до 75 % (масс.) циклоалканов. Содержание и распределение структур циклоалканов по фракциям определяется типом нефти.
  - Моноциклические циклоалканы представлены преимущественно метилзамещёнными циклопентанами и циклогексанами. Преобладают соединения, замещённые в положении 1,3 и 1,2,3. Циклогексановые гомологи более распространены, чем циклопентановые. Аномально высокое содержание этих углеводородов может быть связано с происхождением нефти. В небольшом количестве в нефтях найдены алкилциклогептаны.

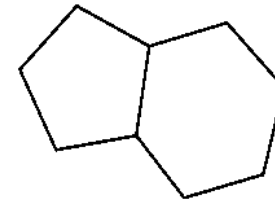
# Из бициклоалканов в нефтях найденны конденсированные и их ГОМОЛОГИ



Бицикло[4.4.0]декан  
декалин



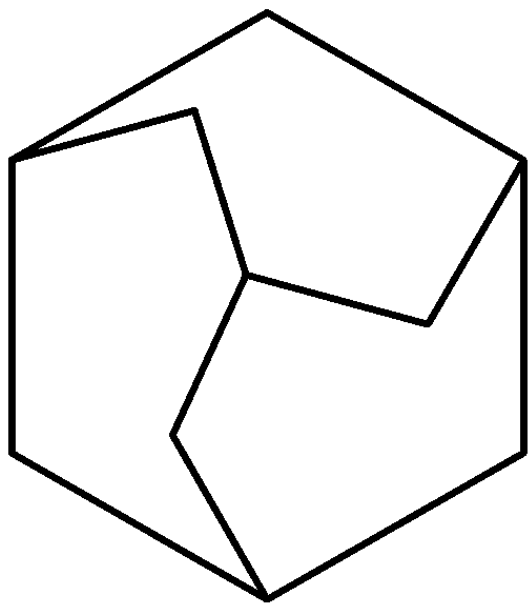
бицикло[3.3.0]октан  
(пенталан)



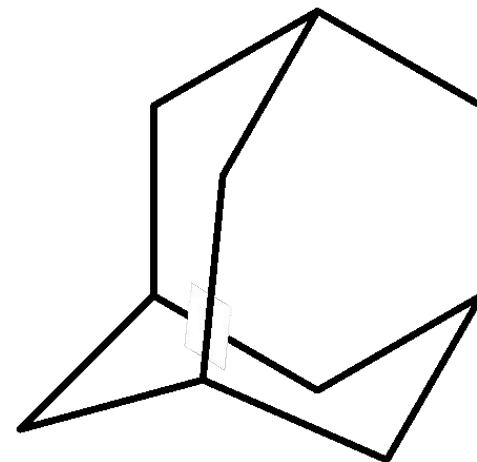
бицикло[4.3.0]нонан  
(гидриндан)

В высших фракциях нефти содержатся полициклические алканы, молекулы которых представляют системы конденсированных 4,5 и 6-ти циклов с короткими боковыми цепями (терпаны, стераны), происхождение которых связывается со стероидами, широко распространёнными в живой природе.

- Из трициклических циклоалканов в нефтях обнаружен лишь трицикло (3.3.1.1.<sup>3,7</sup>)декан (адамантан) и его ГОМОЛОГИ



ИЛИ



- Молекула адамантана очень устойчивая. Кристаллическая решётка у него такая же, как у алмаза

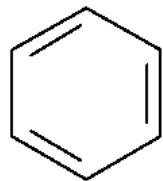
- Моноциклические циклоалканы с длинными боковыми цепями, а также циклоалканы сложной конденсированной структуры представляют собой при обычной температуре твёрдые вещества. Они являются компонентами парафинов и церезинов.
- В настоящее время из нефтей выделяют лишь циклогексан, который используют в нефтехимическом синтезе, и производные адамантана, применяемые в различных областях (лекарственные вещества, полимеры и др.). Другие циклоалканы нефтей используют в качестве добавок к бензинам, либо перерабатывают с целью получения ароматических углеводородов.

- Чем больше циклоалканов содержат бензины и керосины, тем более высококачественными топливами они являются. По отношению к детонационной стойкости они занимают среднее положение между алканами нормального строения и аренами. Наиболее высокими антидетонационными свойствами обладают циклопентан и циклогексан.
  - В дизельных топливах желательны моноциклоалканы с длинными боковыми цепями.
  - Для реактивных топлив особенно желательны малоразветвлённые моноциклоалканы, поскольку при сгорании они выделяют много тепла и обладают низкой температурой застывания.
- Для смазочных масел предпочтительнее моно- и бициклические циклоалканы с длинными боковыми цепями. Они имеют хорошую вязкость, смазывающую способность, низкую температуру застывания.

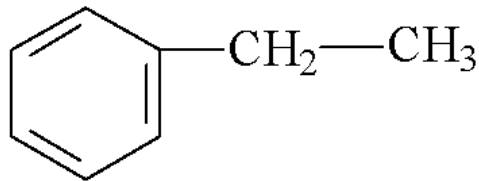
# АРЕНЫ нефти

- Различают одноядерные (одна бензольная группировка в молекуле) и многоядерные ароматические углеводороды, содержащие две или более бензольные группировки. В молекулах аренов в качестве боковых цепей могут находиться углеводородные радикалы с неразветвлённой или разветвлённой углеродной цепочкой, а также содержащие двойные или тройные связи и циклические группировки

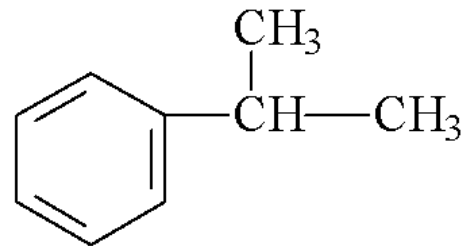




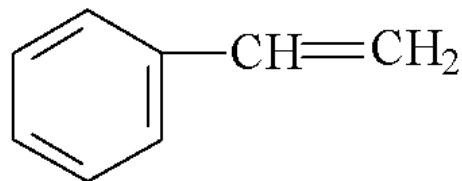
бензол



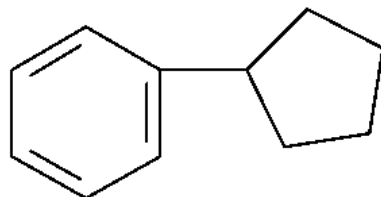
этилбензол



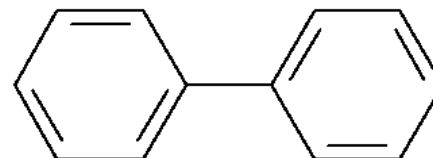
изопропилбензол (кумол)



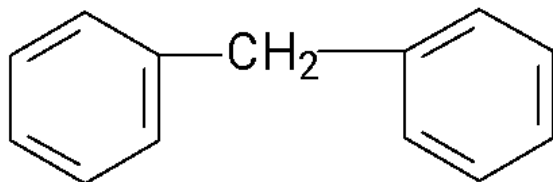
винилбензол



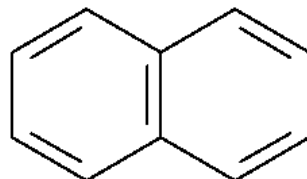
циклопентилбензол



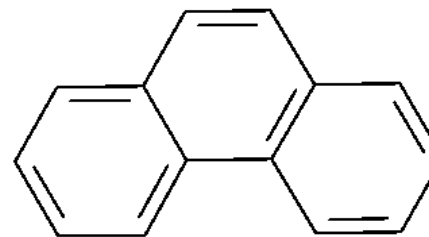
дифенил



дифенилметан



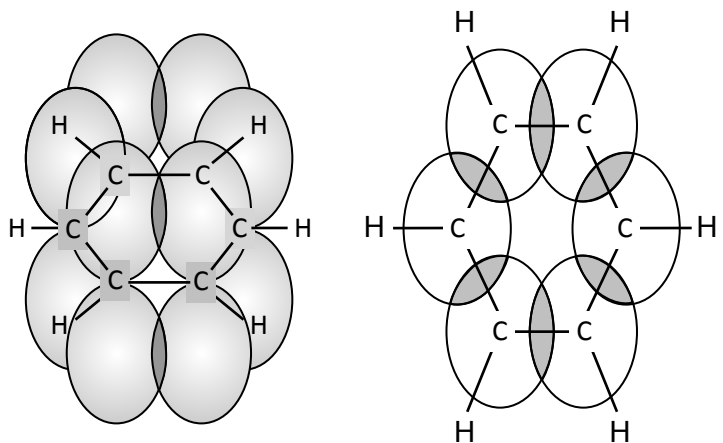
нафталин



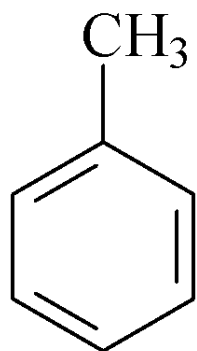
фенантрен

- арены могут содержать в молекуле наряду с ароматическими ядрами разнообразные по строению алифатические цепи, а также включать в состав молекулы другие (не содержащие ядер бензола) циклические группировки

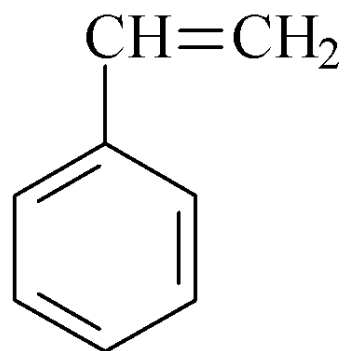
# Строение бензола



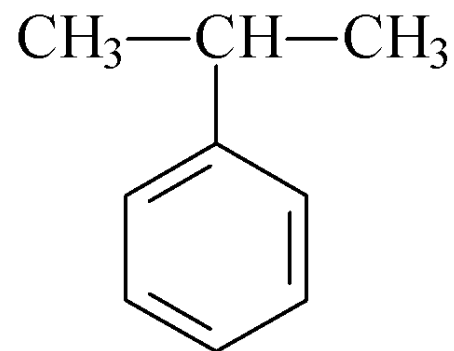
- ***Монозамещённые бензолы***



метилбензол  
(толуол)

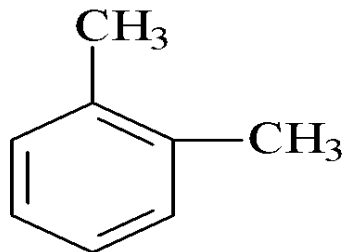


винилбензол  
(стирол)

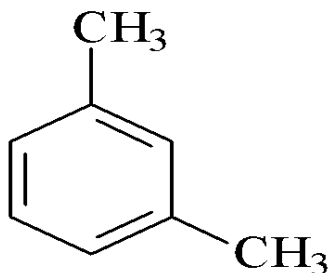


изопропилбензол  
(кумол)

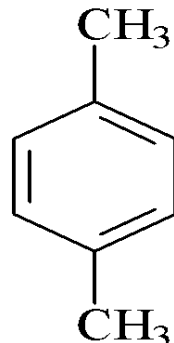
# Дизамещённые бензолы



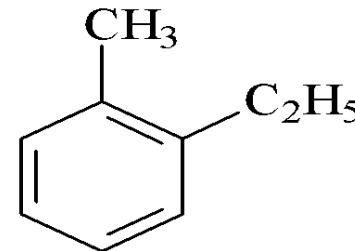
о-диметилбензол  
(о-ксилол)



м-диметилбензол  
(м-ксилол)

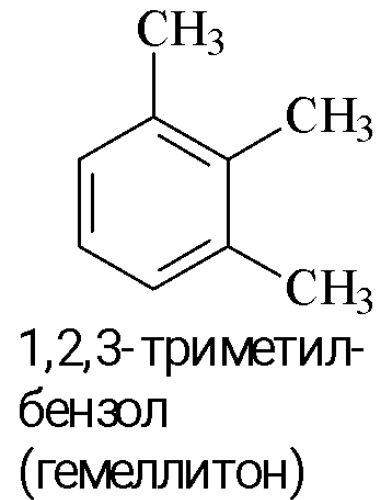
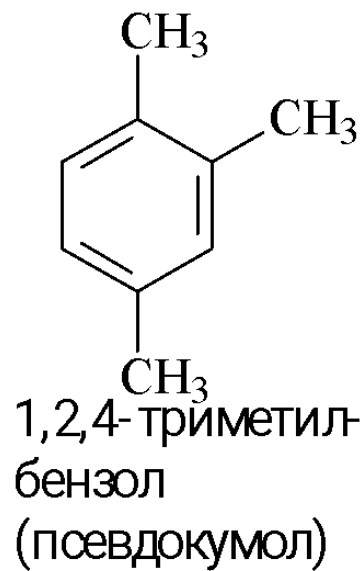
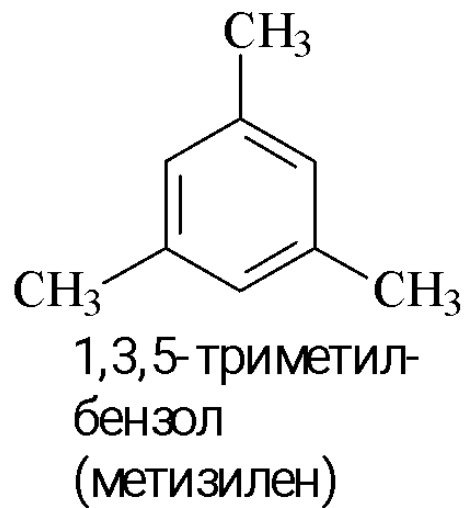


п-диметилбензол  
(п-ксилол)



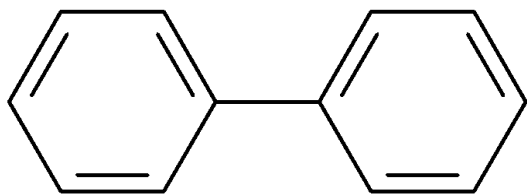
о-этилтолуол

- Если заместители неодинаковы, то их перечисляют перед словом бензол в алфавитном порядке, о-пропилэтилбензол. Если один из заместителей отвечает монозамещенному бензолу с тривиальным названием (например, толуол), то дизамещенный бензол в этом случае называют как производное этого соединения

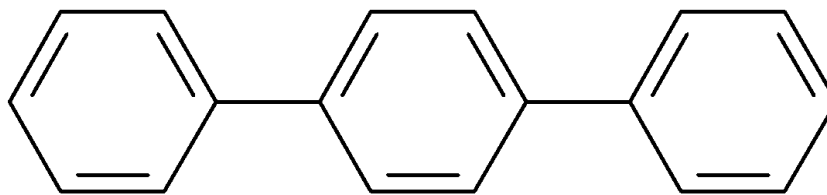


- В отличие от диметилциклоалканов диметилбензолы являются плоскими и не имеют “цис-, транс-изомеров”
- Если в одном кольце присутствуют два или более заместителей, их положение можно указать цифрами, учитывая, что номера атомов углерода, у которых расположены заместители, должны быть наименьшими

# Полициклические арены

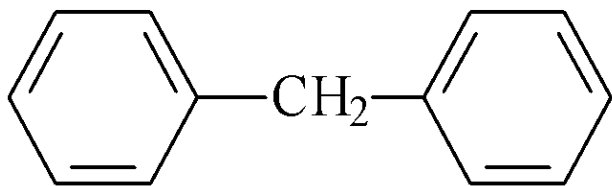


бифенил

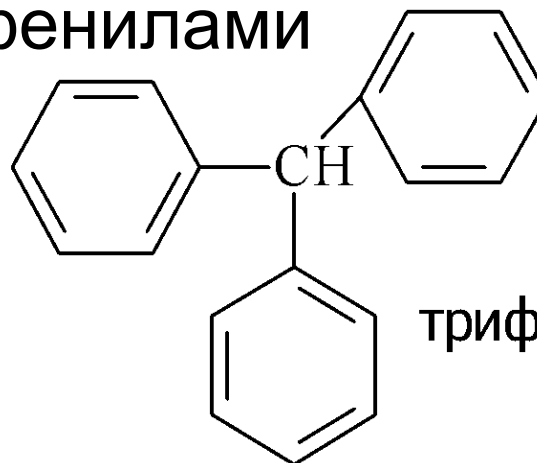


n-терфенил

- Углеводороды, в которых два или более бензольных кольца связаны простой связью, в соответствии с числом колец называют би-, тер- и т.д. фенилами



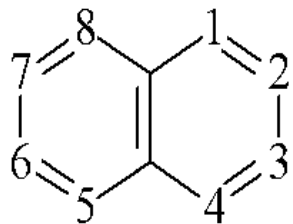
дифенилметан



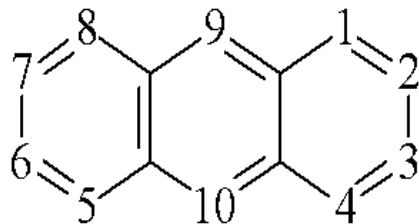
трифенилметан

- Ди- и полиарилалканы называются как арилзамещенные алканы

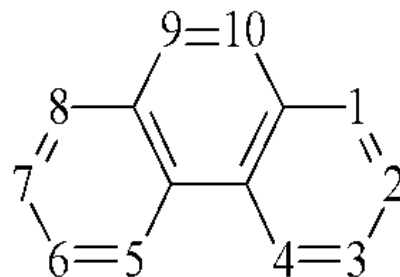
- Для многих конденсированных аренов употребляются тривиальные названия:



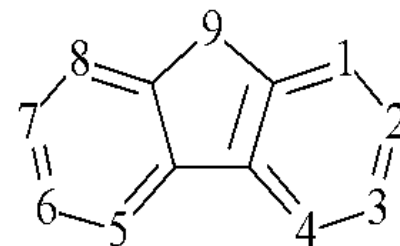
нафталин



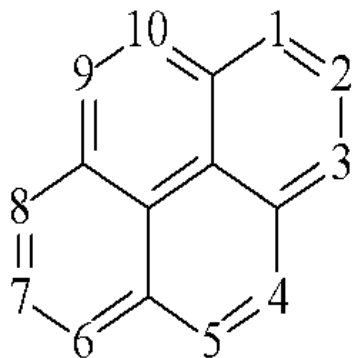
антрацен



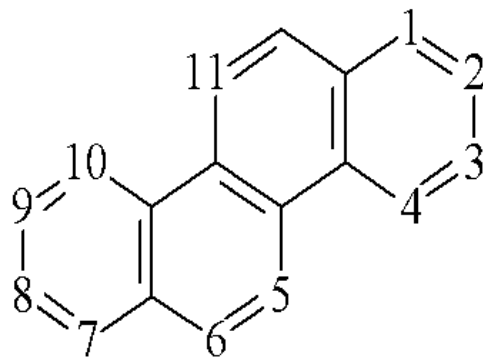
фенантрен



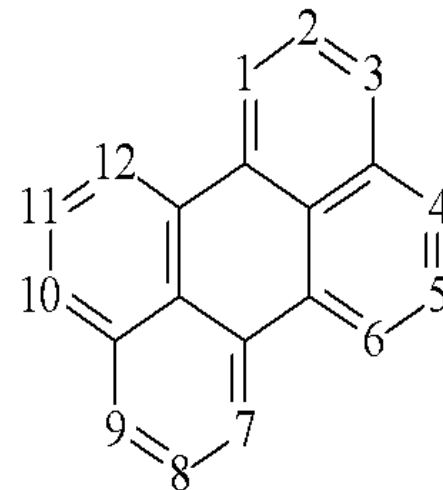
флуорен



пирен



хризен



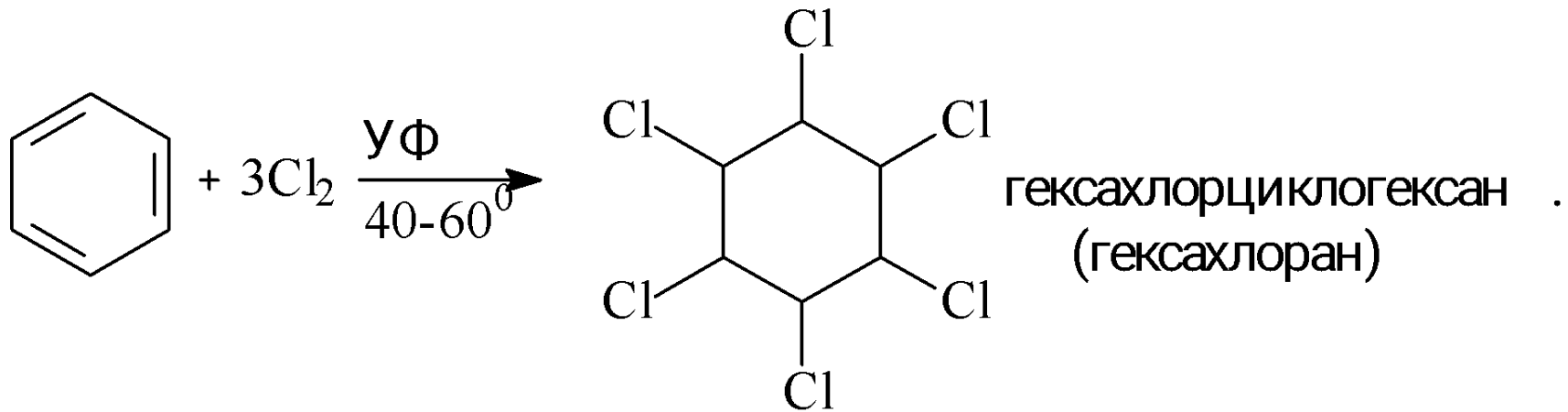
перилен

- Физические свойства аренов связаны с числом атомов углерода, наличием заместителей и расположением их в молекуле. Арены имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие циклоалканы. Это объясняется плотной упаковкой их молекул, (плоское кольцо), а также более сильным физико-химическим взаимодействием между молекулами вследствие наличия  $\pi$ -электронов

## Реакции присоединения

Арены вступают в реакции присоединения с большим трудом. Для этого требуются высокие температуры, ультрафиолетовое облучение и катализаторы.

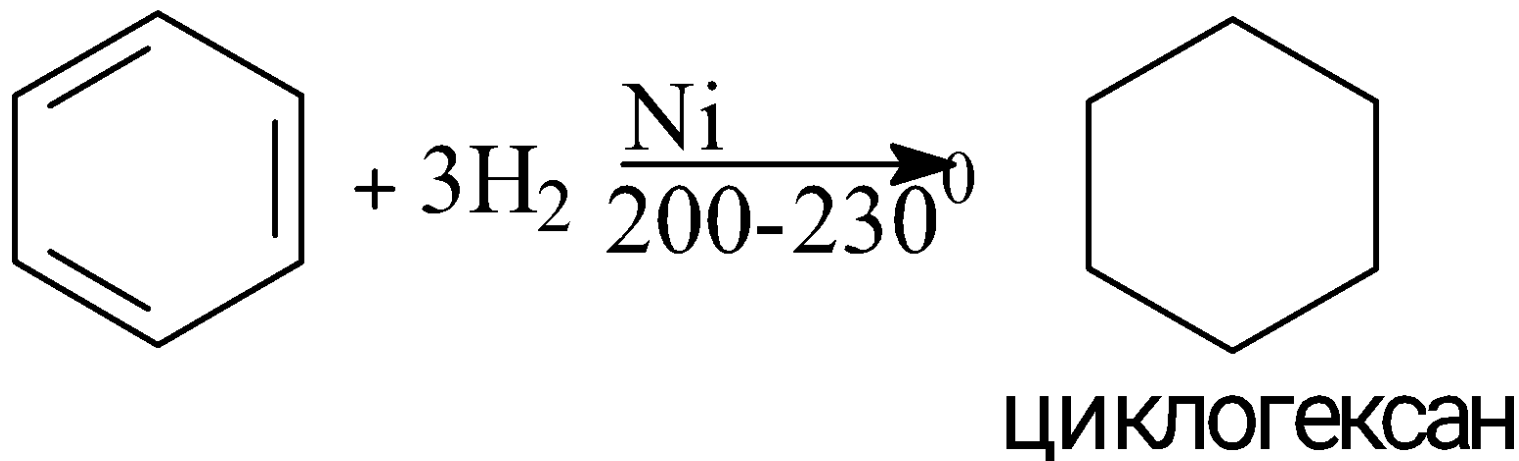
- *Галогенирование:*



Гексахлоран используется в качестве инсектицида

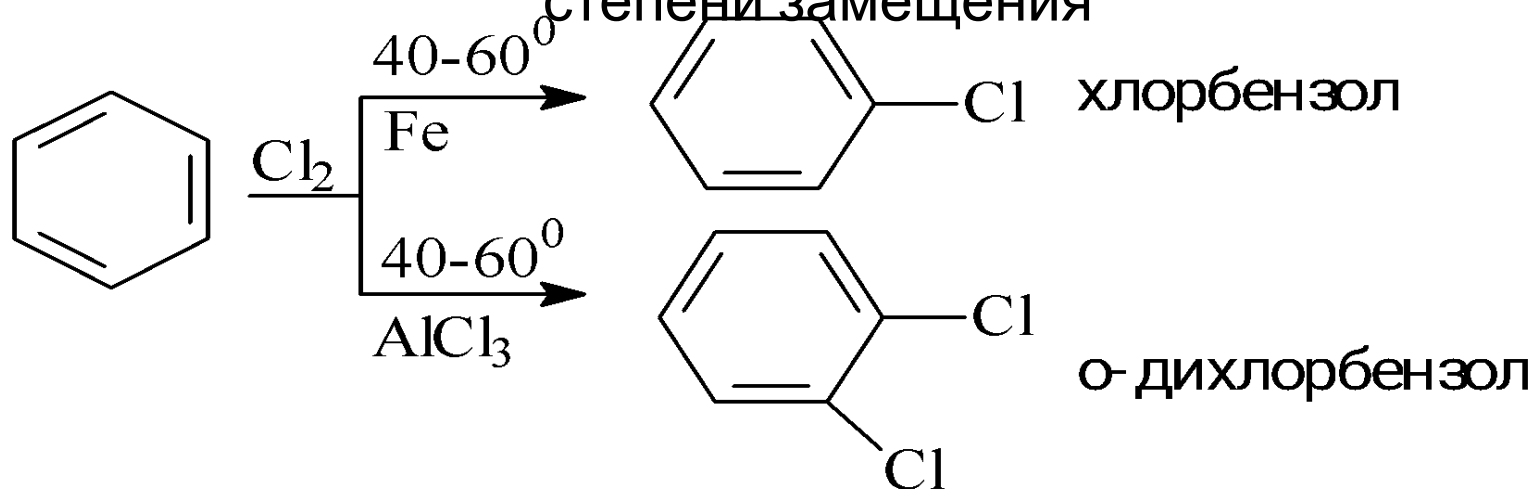


- *Гидрирование:*

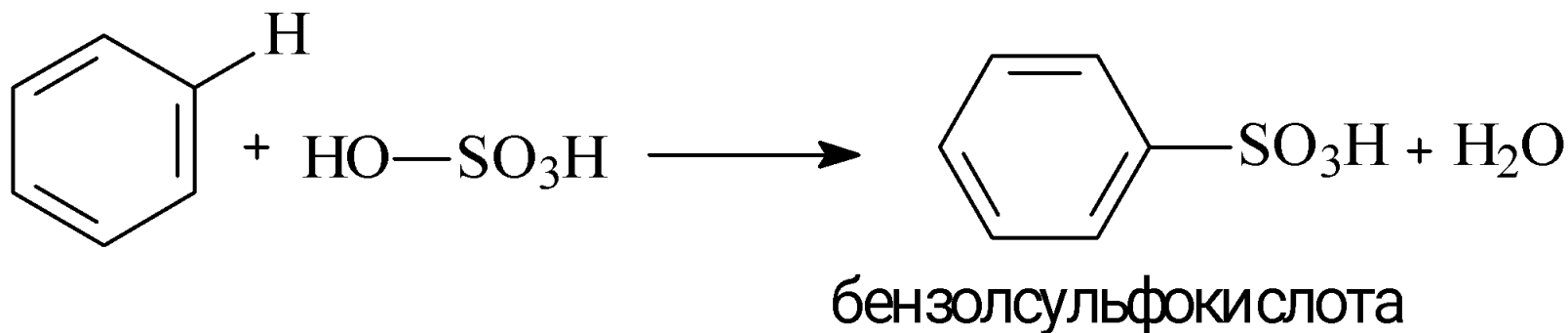


**Реакции замещения** наиболее характерны для аренов. Они протекают в сравнительно мягких условиях. Особенно легко вступают в реакции замещения гомологи бензола

- *Галоидирование.* В зависимости от условий галоидирования можно получить продукты различной степени замещения

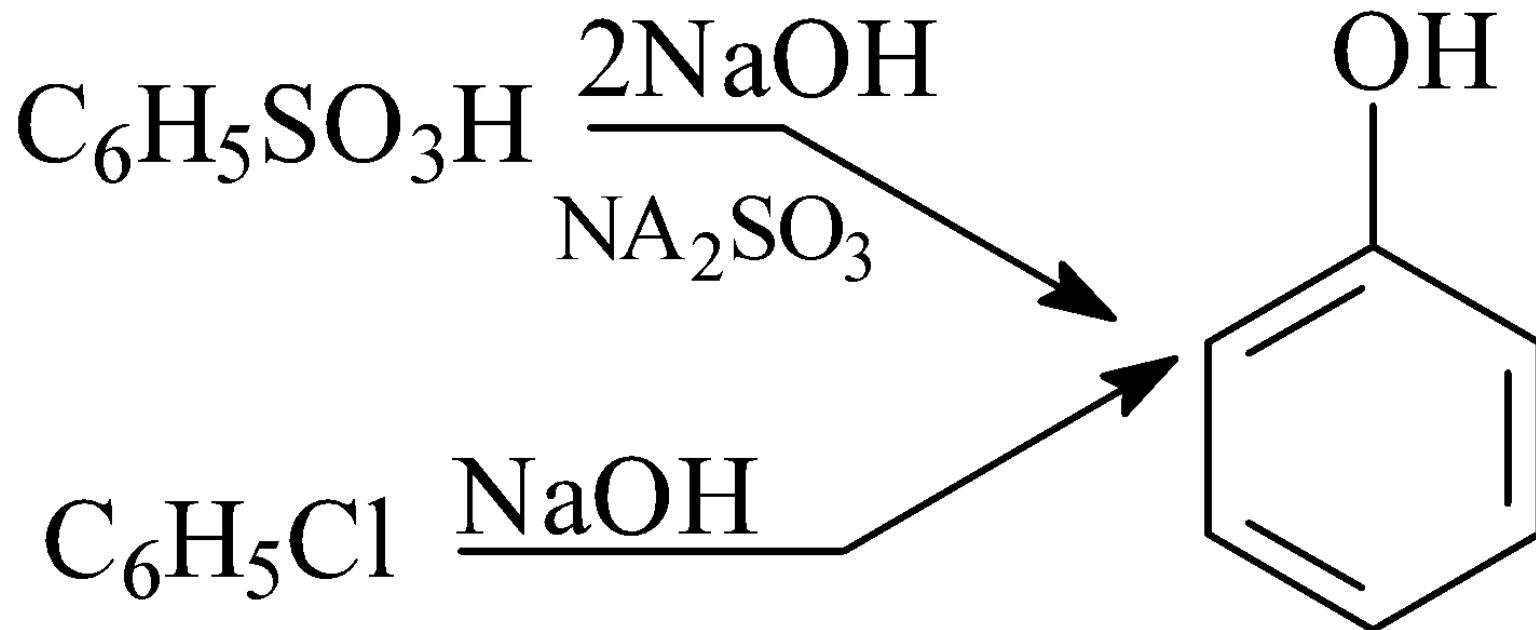


*Сульфирование.* Концентрированная серная кислота легко замещает водород на остаток серной кислоты с образованием сульфокислоты. Эта реакция протекает количественно и может служить одним из способов определения содержания аренов в нефтяных фракциях.

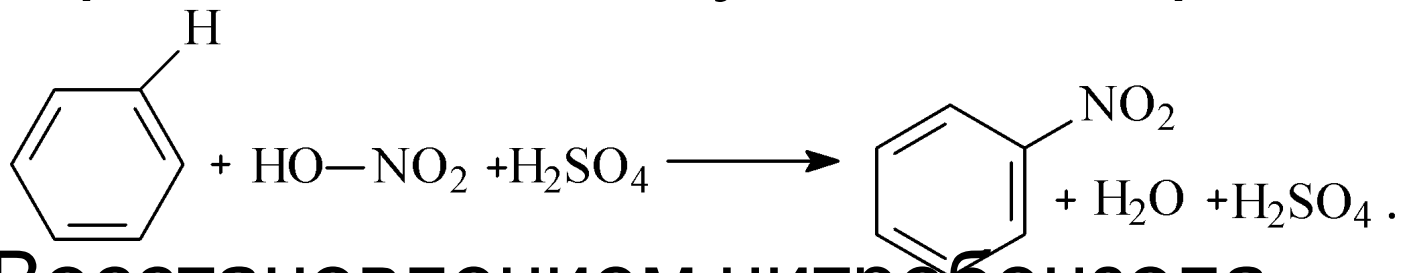


Из бензолсульфонокислоты и хлорбензола сплавлением их со щёлочью получают фенол.

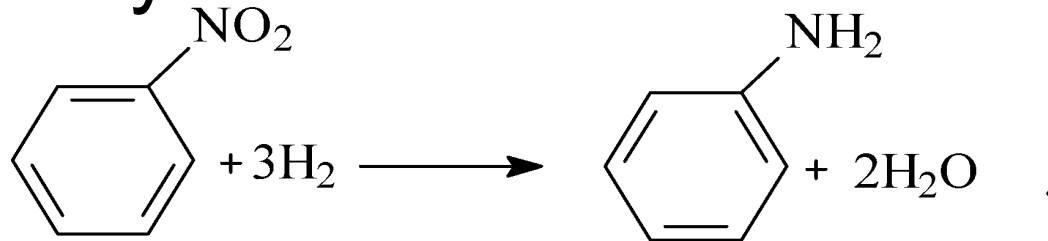
Основная область применения фенола - производство фенолформальдегидных смол.



- *Нитрование.* При действии на бензол смесью концентрированных азотной и серной кислот получается нитробензол

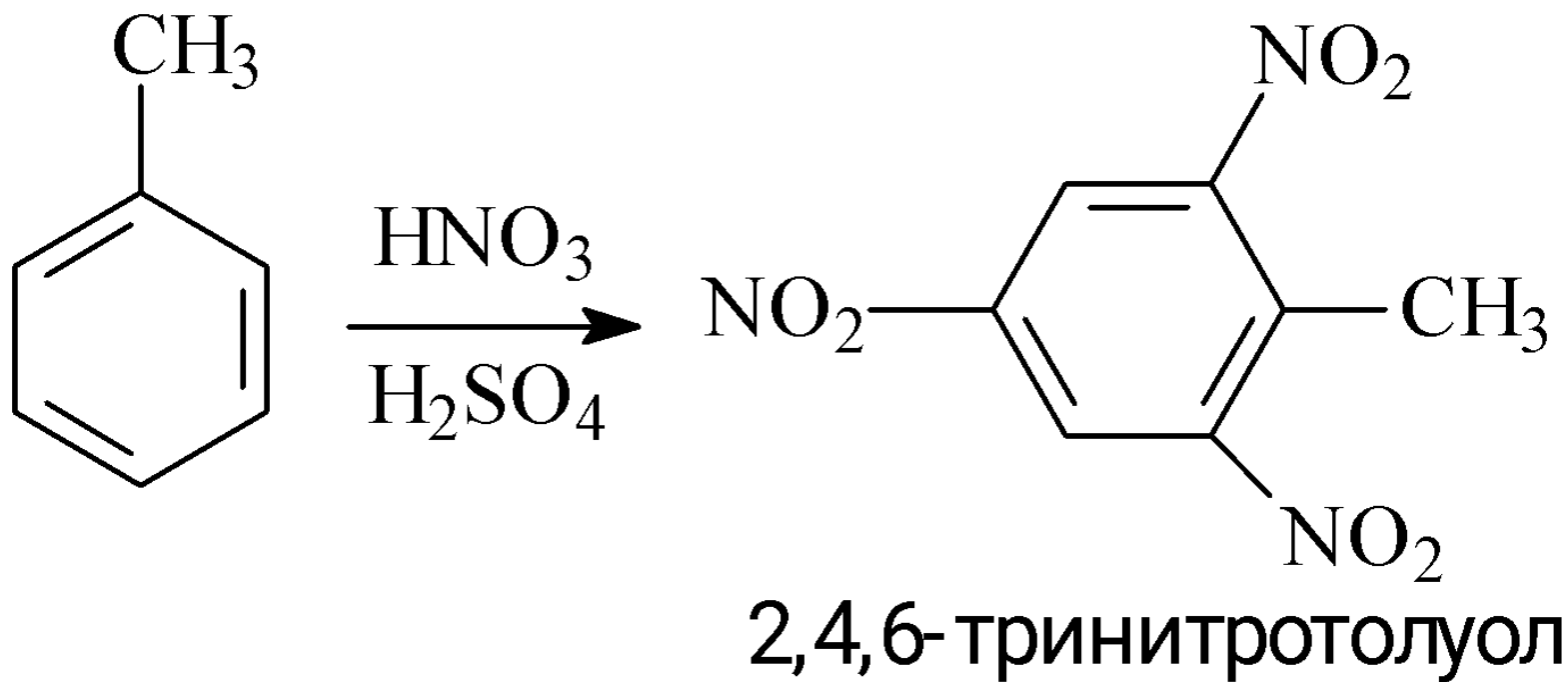


- Восстановлением нитробензола получают анилин

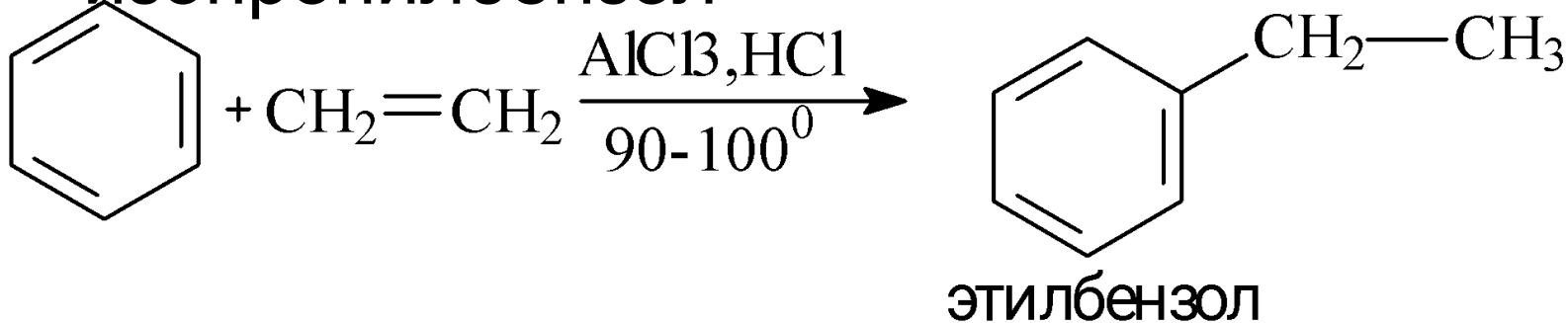


- Большая часть анилина используется для производства полиуретановых пенопластов.

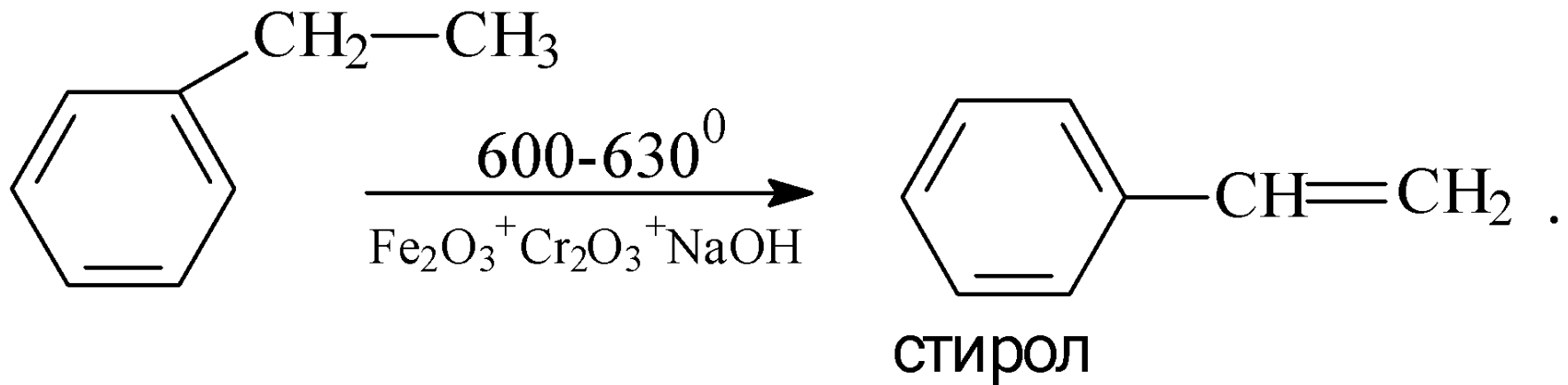
- При полном нитровании толуола получают взрывчатое вещество тротил (2,4,6-тринитротолуол):



- *Алкилирование.* В присутствии таких катализаторов как  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3$  арены вступают в реакцию алкилирования с алкенами, спиртами, галоидзамещёнными алканами. Таким способом в промышленности получают этилбензол и изопропилбензол

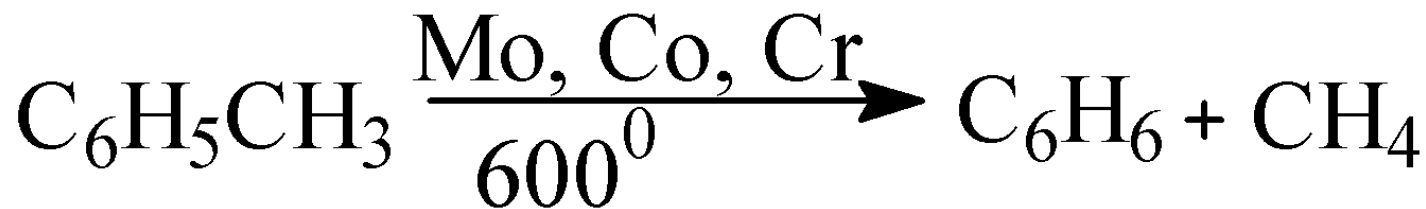
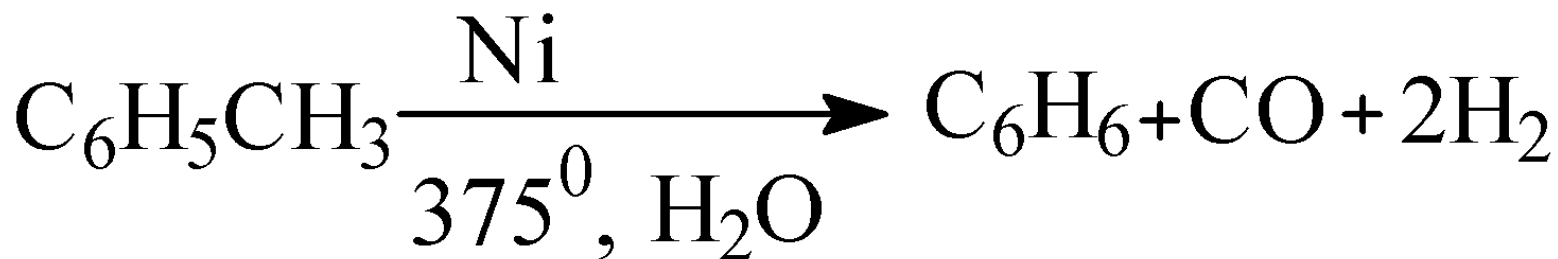


- Каталитическим дегидрированием из этилбензола получают стирол, а из изопропилбензола -  $\alpha$ -метилстирол - ценные мономеры, используемые в производстве каучуков и пластмасс



- *Деалкилирование и гидродеалкилирование.*

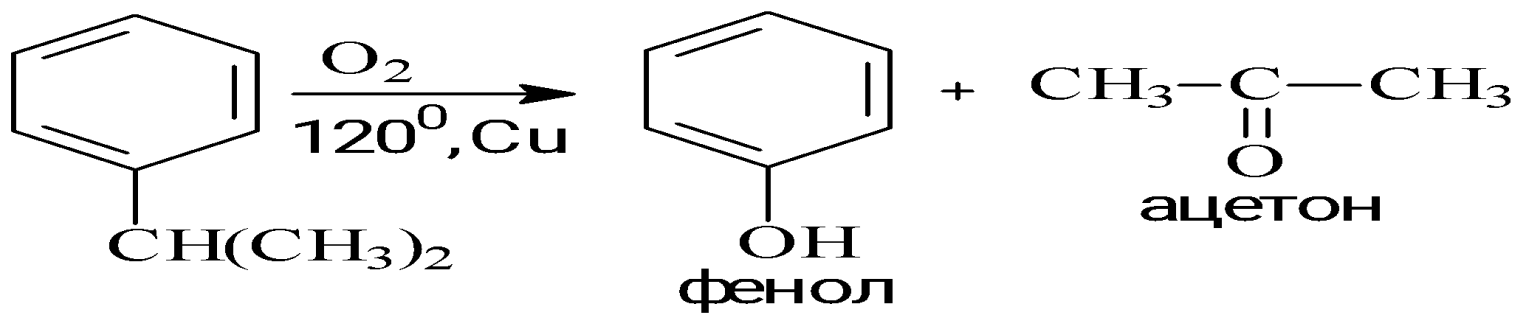
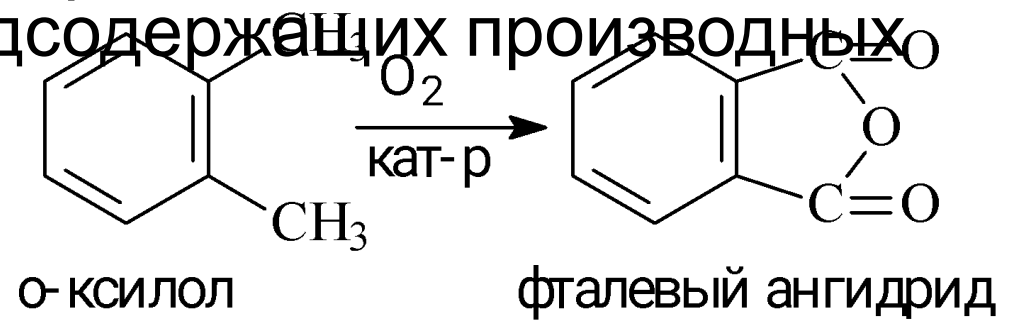
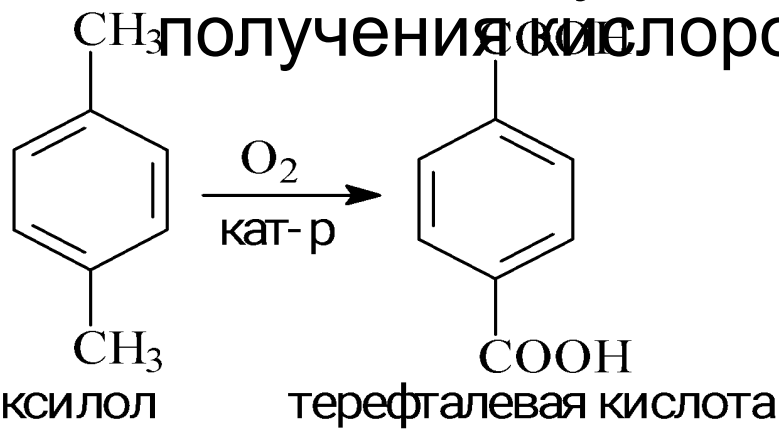
В связи с тем, что наибольшее значение имеет бензол, его в настоящее время получают деалкилированием или гидродеалкилированием толуола



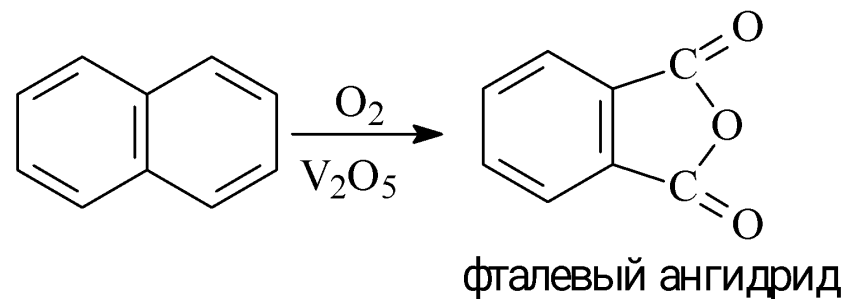
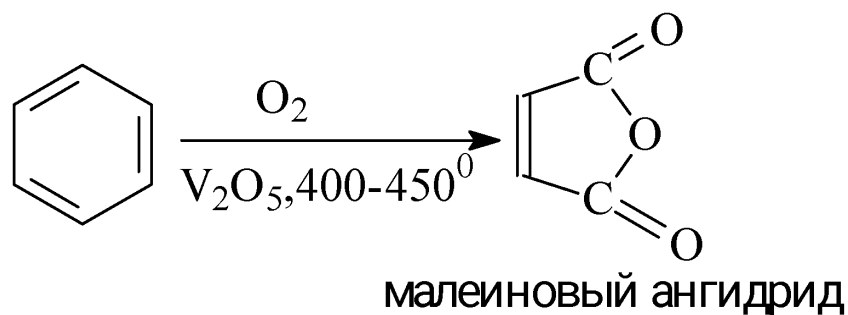


- Арены (кроме бензола, нафталина и других голядерных гомологов) легко вступают в реакции окисления. В ряду алкилпроизводных аренов устойчивость к окислению падает с увеличением длины и степени разветвления боковой цепи. При этом образуются кислые соединения. Эти свойства аренов широко используются в промышленности для

получения кислородсодержащих производных



- Наиболее устойчивыми к окислению кислородом воздуха являются бензол и нафталин. Однако и они в очень жёстких условиях (высокая температура, катализатор) окисляются с разрывом бензольного кольца

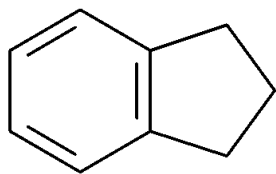


- Высококипящие фракции нефти главным образом состоят в основном из углеводородов смешанного (гибридного) строения. Это полициклические углеводороды, молекулы которых содержат циклоалкановые структуры, конденсированные с аренами. В керосино-газойлевых фракциях содержатся простейшие гибридные бициклические углеводороды и их гомологи

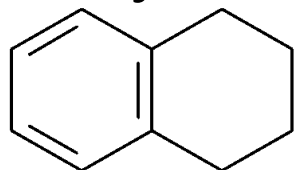
- Особенно много гибридных углеводородов в масляных фракциях

- Гибридные углеводороды являются нежелательными компонентами смазочных масел, поскольку они ухудшают вязкостные свойства и уменьшают стабильность их против

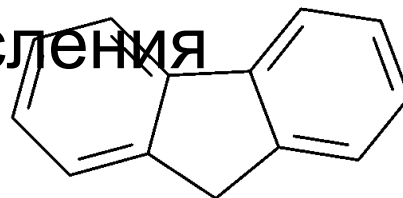
ОКИСЛЕНИЯ



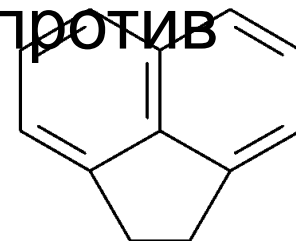
индан



тетралин



флуорен



аценафтен

# Содержание аренов во фракциях нефти

- Общее содержание аренов в нефтях составляет 10-20 % масс., а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35%. Наиболее богаты аренами молодые нефти
- Общим для всех нефтей является повышение содержания аренов с температурой выкипания нефтяных фракций
- Содержание моноциклических производных ряда бензола в бензиновых фракциях колеблется от 5 до 25 % в зависимости от месторождения исходной нефти.
- В бензинах присутствуют все метилзамещённые изомеры бензола до  $C_{10}$  включительно. Тoluол, м-ксилол и 1,2,4 - триметилбензол представляют основные компоненты нефти. Среди дизамещённых гомологов бензола преобладают 1,3-, среди триакилбензолов - 1,3,5 и 1,2,4-изомеры

- Арены являются желательными компонентами карбюраторных топлив, так как обладают высокими октановыми числами (толуол -103, этилбензол - 98).
- Присутствие аренов в значительных количествах в дизельном и реактивном топливах ухудшает условие сгорания, и поэтому крайне нежелательно.
- Полициклические арены с короткими боковыми цепями ухудшают эксплуатационные свойства масел и поэтому они из них удаляются.
- Арены являются ценным сырьём для нефтехимического синтеза, при производстве синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, анилино-красочных и взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов. Наибольшее значение имеют