

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ
РГУ НЕФТИ И ГАЗА (НИУ) ИМЕНИ И.М. ГУБКИНА**

Факультет химической технологии и экологии
Кафедра органической химии и химии нефти

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

**АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

ВЫПОЛНИЛ:

Студент

(фамилия, имя, отчество)

Группа:

ПРОВЕРИЛ:

(фамилия, имя, отчество)

(дата)

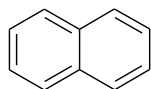
Арены (ароматические углеводороды) – углеводороды, в состав молекул которых входит особая группировка – бензольное кольцо C_6H_6 . Общая формула простейших аренов – C_nH_{2n-6} . Ароматические углеводороды являются составной частью нефти любого месторождения, поскольку нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, состоящих в основном из углеводородов. Углеводородная часть нефти представлена алканами, циклоалканами (нафтены), аренами, а также углеводородами смешанного строения.

Содержание аренов в нефтях.

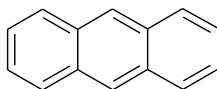
Общее содержание аренов в нефтях составляет 10-20 % масс., а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35%. Наиболее богаты аренами молодые нефти. Для всех нефтей характерно увеличение доли аренов, по мере увеличения температуры выкипания нефтяных фракций.

В нефтях ароматические углеводороды представлены моноциклическими и полициклическими структурами. Содержание моноциклических производных ряда бензола в бензиновых фракциях колеблется от 5 до 25 % в зависимости от месторождения исходной нефти. В этих фракциях присутствуют все метилзамещённые изомеры бензола до C_{10} включительно. Толуол, м-ксилол и 1,2,4-триметилбензол представляют основные компоненты нефти.

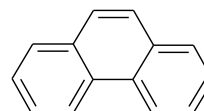
В керосиновых и газойлевых фракциях содержится от 15 до 35 % аренов. Кроме гомологов бензола здесь обнаружены нафталин, бифенил, бифенилэтан и их метилпроизводные. Нафталин присутствует в очень небольших количествах, подтверждая общую закономерность, в соответствии с которой первые члены гомологических рядов всегда находятся в нефтях в меньших концентрациях по сравнению с вышестоящими гомологами. В более высококипящих фракциях присутствуют полициклические арены, такие как антрацен, фенантрен, пирен, флуорен, хризен, перилен и их алкильные (главным образом, метильные) производные. Гомологи фенантрена присутствуют в значительно большем количестве, чем гомологи антрацена, что согласуется с относительным содержанием этих структур в растительных и животных тканях.



нафталин



антрацен



фенантрен

Арены являются ценным сырьём для нефтехимического синтеза, при производстве синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, анилино-красочных и взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов. Наибольшее значение имеют бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, нафталин.

Получение аренов в промышленности.

В промышленности ароматические углеводороды получают из нефтяного сырья в процессах пиролиза и каталитического риформинга. Пиролиз (высокотемпературный крекинг) проводится при температурах 700- 900 °С и атмосферном давлении. В качестве сырья для этого процесса применяют этан-пропановые и бутановые фракции, выделяемые из попутного газа, и низкооктановые прямогонные бензины. Основным целевым продуктом процесса пиролиза является этилен и одновременно получают и другие газообразные алкены и жидкие продукты, которые содержат от 40 до 60% ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, ксилолы, стирол, нафталин и др. Названные углеводороды выделяются и используются в химической промышленности.

Каталитический риформинг проводится при температуре 450-500 °С под давлением водородсодержащего газа (содержание H_2 75-90%, давление 2-4 МПа). В процессе используются оксидные катализаторы (Cr_2O_3 на Al_2O_3). Другим вариантом каталитического риформинга служит платформинг, при котором катализатором служит платина, нанесенная на окись алюминия. В качестве сырья для каталитического риформинга используют низкооктановые прямогонные бензины фракция 60-180 °С. Цель процесса – повышение

октанового числа бензинов, а также получение индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов.

Целью данной работы является знакомство с химическими свойствами ароматических углеводородов, входящих в состав нефтей и нефтепродуктов.

Ароматические углеводороды обладают очень устойчивой системой – бензольным кольцом. Этим объясняется химическая инертность бензола. Он не вступает в какие-либо реакции при нормальных условиях. Для аренов характерны реакции замещения в бензольном кольце (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование), реакции окисления, присоединения, замещения водорода в боковых цепях (последние аналогичны реакциям алканов).

Методы выделения аренов.

Арены отличаются от других углеводородов ярко выраженной способностью избирательно растворяться в некоторых растворителях. К таким избирательным (селективным) растворителям относятся полярные жидкости: ацетон, фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, анилин, нитробензол и др. Селективные растворители используют в промышленности для выделения аренов из нефтяных фракций и нефтепродуктов, а также для их разделения на индивидуальные соединения.

Кроме того, арены способны целиком, количественно адсорбироваться на силикагеле, алюмогеле и некоторых других адсорбентах. Для высших аренов десорбция растворителями идёт с различной скоростью, что позволяет хроматографически разделять и выделять отдельные представители или узкие фракции ароматических углеводородов из нефтяных фракций.

Образование комплексов с пикриновой кислотой. Полициклические арены (нафталин, антрацен и их гомологи) легко образуют комплексные соединения с пикриновой кислотой (2,4,6 - тринитрофенол) – пикраты.

Бензол и его гомологи не образуют стабильных комплексов и могут служить растворителями при комплексообразовании.

Пикраты ароматических углеводородов представляют собой твёрдые кристаллические вещества жёлтого цвета, имеющие чёткие температуры плавления. Каждому полициклическому углеводороду соответствует пикрат с определённой температурой плавления. По температуре плавления пикрата можно идентифицировать полициклический ароматический углеводород.

Комплексообразование с пикриновой кислотой используется как метод выделения полициклических ароматических углеводородов. Пикраты легко разлагаются горячей водой. Пикриновая кислота растворяется в воде, а полициклические ароматические углеводороды выделяются в свободном виде.

Влияние аренов на качество нефтепродуктов.

Арены являются высокооктановыми компонентами моторных топлив, однако часто токсичными. Циклоалканы и нормальные (неразветвленные) алканы обладают низкими октановыми числами. Ароматические углеводороды, попадающие в бензиновые фракции, отличаются высокими октановыми числами, так для бензола $ОЧ=108$, для толуола $ОЧ=104$, для изопропилбензола $ОЧ=99,3$. Однако повышенное содержание аренов в бензинах нежелательно, так как они гигроскопичны (поглощают влагу из воздуха), увеличивают нагарообразование в двигателе и повышают температуру сгорания топлива, что приводит к увеличению теплонапряженности двигателя.

В дизельных топливах самые низкие цетановые числа имеют гомологи нафталина и увеличение количества колец в ароматическом углеводороде приводит к снижению склонности данного углеводорода к самовоспламенению. В то же время удлинение боковых цепей в ароматических углеводородах приводит к повышению их цетановых чисел. 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.

Углеводороды с длинными боковыми цепочками и с малым числом конденсированных колец (до 3-х) также желательные компоненты и для масел, так как отличаются хорошими вязкостно-температурными характеристиками. С точки зрения стабильности масел к окислению наиболее желательными компонентами масел являются нафтеновые, ароматические и гибридные структуры с длинными боковыми насыщенными цепями.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ЖУРНАЛ



Опыт 1. Физические свойства ароматических углеводородов.



Заполните таблицу

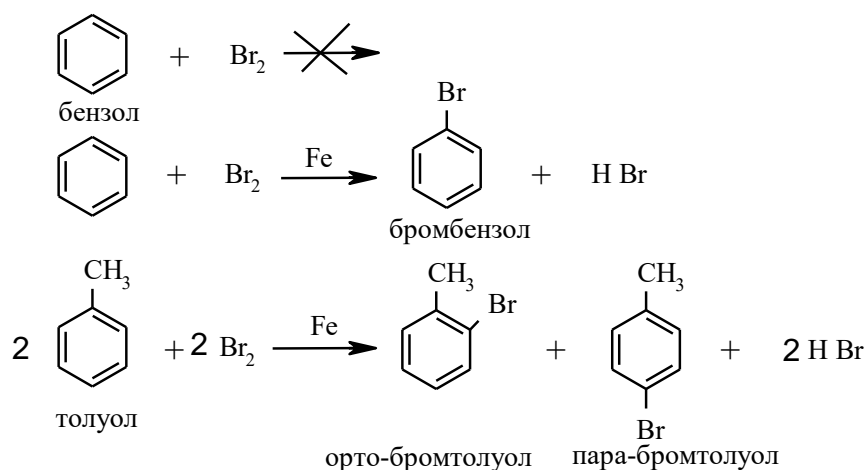
Ароматический углеводород	Формула	Внешний вид	Агрегатное состояние	Температура кипения, °С	Плотность г/см ³	Класс опасности
Бензол						
Толуол						
Нафталин						


Укажите, как ароматические углеводороды распределены по фракциям нефти, в соответствии с их составом: бензол (80,1 °С), п-ксилол (138,3 °С), нафталин (218 °С), н-бутилбензол (182,6 °С), дифенил (255,6 °С), фенантрен (340,1 °С), пирен (392 °С).

Фракции	Пределы выкипания	
Бензиновая	н.к. – 180 °С	
Керосиновая	180 - 270 °С	
Газойлевая	270 – 350 °С	
Мазут	выше 350 °С	

Опыт 2. Бромирование бензола и толуола

В две пробирки наливают по 1 мл бензола, в третью – 1 мл толуола. В одну из пробирок с бензолом и с толуолом добавляют ~0,5 г катализатора – железа. Приливают во все три пробирки ~ по 0,5 мл р-ра брома в воде. Нагревают пробирки при встряхивании на водяной бане.



Реагенты	 Наблюдения реакций бромирования Br ₂ / H ₂ O
Бензол	
Толуол	



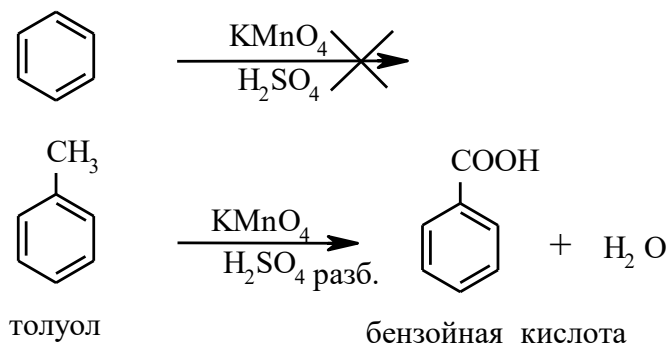
Напишите приведенные ниже реакции, укажите условия протекания реакций и назовите продукты:


бромирование бутилбензола


бромирование бензальдегида

Опыт 3. Окисление толуола

В две пробирки помещают по несколько капель (3-4 капли) раствора перманганата калия и разбавленной серной кислоты и затем добавляют в одну пробирку ~0,5 мл бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхивают обе пробирки. Бензол весьма устойчив к действию окислителей, а гомологи бензола окисляются сравнительно легко с образованием бензойной кислоты:



Реагенты	 Наблюдения реакций окисления $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$
Бензол	
Толуол	


 Напишите приведенные ниже реакции, укажите условия протекания реакций и назовите продукты:

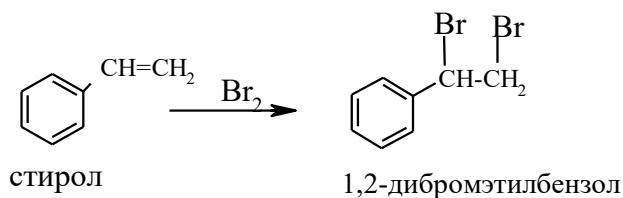
окисление бутилбензола


окисление мета-диэтилбензола

Опыт 4. Окисление стирола

В пробирку помещают ~1 мл стирола и добавляют 1÷2 мл бромной воды. Пробирку встряхивают. Отмечают протекание (или отсутствие) реакции.

 Наблюдается _____



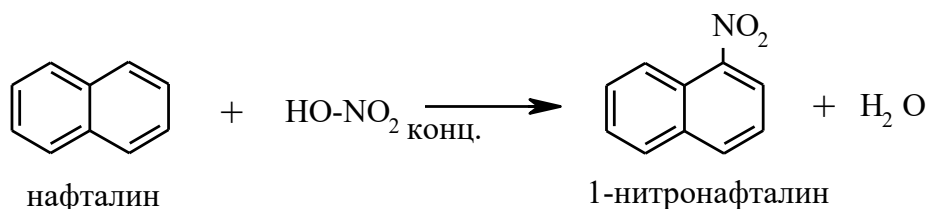
 Напишите приведенные ниже реакции, укажите условия протекания реакций и назовите продукты:

бромирование 3,4-диэтилциклопентена-1


хлорирование 1-фенилгексена-3

Опыт 5. Нитрование нафталина

В пробирку с ~0,5 г нафталина добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты. При встряхивании смесь начинает желтеть уже при комнатной температуре. Пробирку со смесью нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин после чего ее содержимое выливают в пробирку с холодной водой. Встряхивают пробирку.



  Наблюдается _____

 Напишите приведенные ниже реакции, укажите условия протекания реакций и назовите продукты:

нитрование пропилбензола

нитрование бензойной кислоты

Опыт 6. Определение галогенов в органическом соединении.

Для определения природы галогена в органическом соединении, проводят качественную реакцию взаимодействия галогенпроизводного органического соединения с нитратом серебра.

А. В пробирку наливают 2 мл этанола и добавляют 1 каплю хлороформа. В полученную смесь вносят кусочек металлического натрия и подкисляют 1 каплей конц. азотной кислотой. К остывшему раствору добавляют несколько капель раствора нитрата серебра, в результате образуется осадок, указывающий на тип галогена:

AgCl хлорид серебра – белый,
 AgBr бромид серебра – желтоватый,
 AgI иодид серебра – желтый осадок.

Б. В пробирку наливают 2 мл этанола и добавляют 4-5 капель бромбензола. В полученную смесь вносят кусочек металлического натрия и подкисляют 1 каплей конц. азотной кислотой. Полученный раствор делят на две пробирки.

1) К остывшему раствору добавляют несколько капель раствора нитрата серебра, в результате образуется осадок, указывающий на тип галогена:

AgCl хлорид серебра – белый,
 AgBr бромид серебра – желтоватый,
 AgI иодид серебра – желтый осадок.

2) Ко второй части (для уточнения наличия ионов брома или йода) добавляют 1 мл хлороформа, и при встряхивании 2–3 капли раствора перманганата калия. Когда смесь отстоится, отмечают окраску органического слоя. **Фиолетовая** окраска указывает на присутствие иода, **оранжевая** или **желтая** – брома.

Опыт 7. Цветная реакция ароматических углеводородов.

Для того, чтобы отличить ароматические углеводороды от алифатических, можно использовать цветную реакцию ароматических углеводородов с хлороформом в присутствии

AlCl₃. По цвету раствора можно идентифицировать некоторые ароматические соединения. Например, в реакции с бензолом возникает **красно-оранжевая** окраска, с дифенилом – **пурпурная**, с нафталином – **синяя**, с антраценом – **зеленая**.

Реакцию проводят в четырех пробирках и наблюдают изменение цвета.

1 пробирка – к 1 капле хлороформа прибавляют 2-3 капли **гексана** и на стенки пробирки наносят несколько кристаллов AlCl₃.



Наблюдается _____

2 пробирка – к 1 капле хлороформа прибавляют 2-3 капли **бензола** и на стенки пробирки наносят несколько кристаллов AlCl₃.



Наблюдается _____

3 пробирка – к 1 капле хлороформа прибавляют 2-3 капли **нафталина** и на стенки пробирки наносят несколько кристаллов AlCl₃.



Наблюдается _____

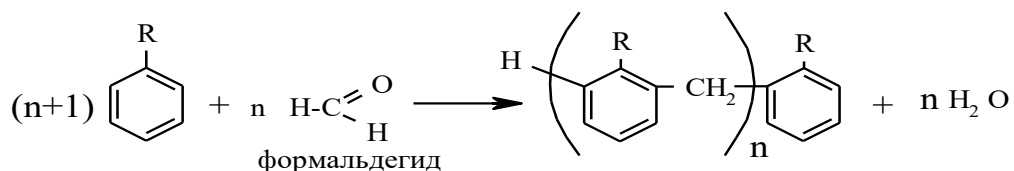
4 пробирка – к 1 капле хлороформа прибавляют 2-3 капли **антрацена** и на стенки пробирки наносят несколько кристаллов AlCl₃.



Наблюдается _____

Опыт 8. Конденсация с формалином (формалитовая реакция – качественная проба на присутствие ароматических соединений)

В маленькую фарфоровую чашечку наливают 4 капли чистой концентрированной серной кислоты, затем прибавляют 2 капли формалина и 2-3 капли испытуемого продукта (сначала гексана, затем толуола). При отсутствии ароматических углеводородов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Яркое окрашивание указывает на наличие ароматических углеводородов. Если реакция получилась неясной, в конце нужно добавить еще 2-3 капли серной кислоты:



Наблюдается _____



Напишите приведенные ниже реакции, укажите условия протекания реакций:

конденсация изопропилбензола с формальдегидом