Превращения УВ в реакциях полимеризации, алкилирования и изомеризации

(синтез высокооктановых компонентов топлива)

Требования к топливам для карбюраторных двигателей:

Октановое число 90-93

Можно получить за счет компаундирования –

добавление к базовым бензинам высокооктановых УВ и их смесей

УВ	Бутан	Изо-бутан	изооктан	бензол
ОЧ	92	98	100	107

Способы получения высокооктановых изо-алканов

1. Полимеризация олефинов, с последующим гидрированием полимеров

2. Алкилирование изо-бутана олефинами

3. Изомеризация н-алканов либо легких фракций нефти

Способы получения ароматич соединений для высокооктановых топлив

1. Алкилирование бензола олефинами

2. В процессе платформинга

Синтез компонентов топлив
(реакции алкилирования, полимеризации и изомеризации)

Проходят в присутствии кислых катализаторов

в жидкой или паровой вазе

Катализаторы:

1 сильные кислоты(серная, фосфорная, фтористоводородная) – кислоты Бренстеда

2. Апротонные кислоты (хлорид алюминия, фторид бора) – кислоты Льюиса

При взаимодействии кислот Льюиса с кислотами Бренстеда образуются очень сильные кислоты – «сверхкислоты»

$HF\text{-}BF_3$ $HF\text{-}SbF_5$, $HOSO_2F\text{-}SbF_5$

«сверхкислоты» существуют только в безводной среде

Кислоты Льюиса с протонсодержащими соединениями дают комплексы – доноры H+

$$AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons H^+[AlCl_4]^-$$

$$BF_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+[BF_3OH]^-$$

Реакции полимеризации, алкилирования и изомеризации

в жидкой фазе **в присут. Кислых катализаторов**

протекают по ионному механизму

Образование карбкатиона:

1. $$RCH{=}CH_2 + H^+A^- \rightleftharpoons [R\overset{\oplus}{C}HCH_3]A^-$$

либо

2 $$R{\bullet\bullet}H \xrightarrow{H^+A^-} R^+ \cdots\cdots A^- + H_2$$

Отрыв катализатором гидрид-иона

либо

3. В присутствии сверхкислот может проходить протонирование не только олефинов, но и <u>алканов</u>

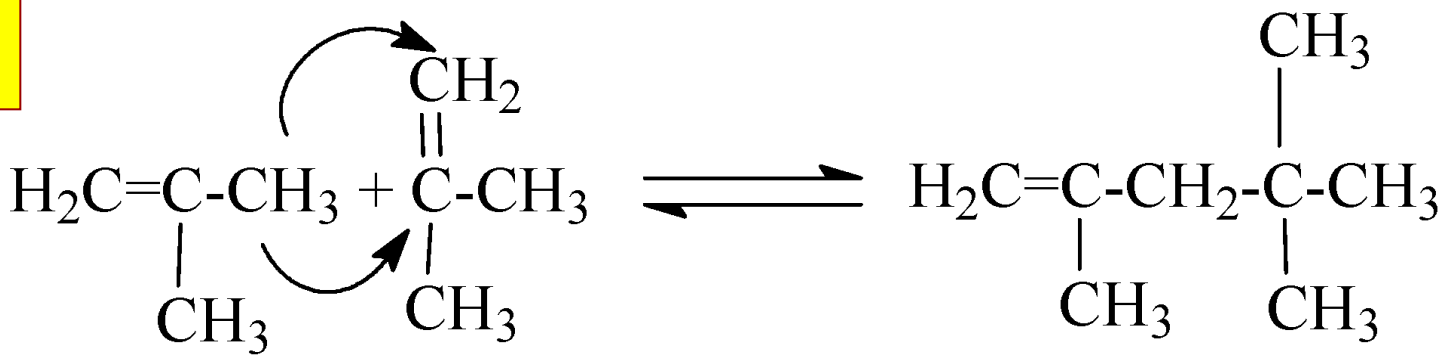
$$C_4H_{10} + H^+ \rightleftharpoons C_4H_{11}^+$$

Ступенчатая полимеризация олефинов

Продукты: низкомолекулярные полимеры

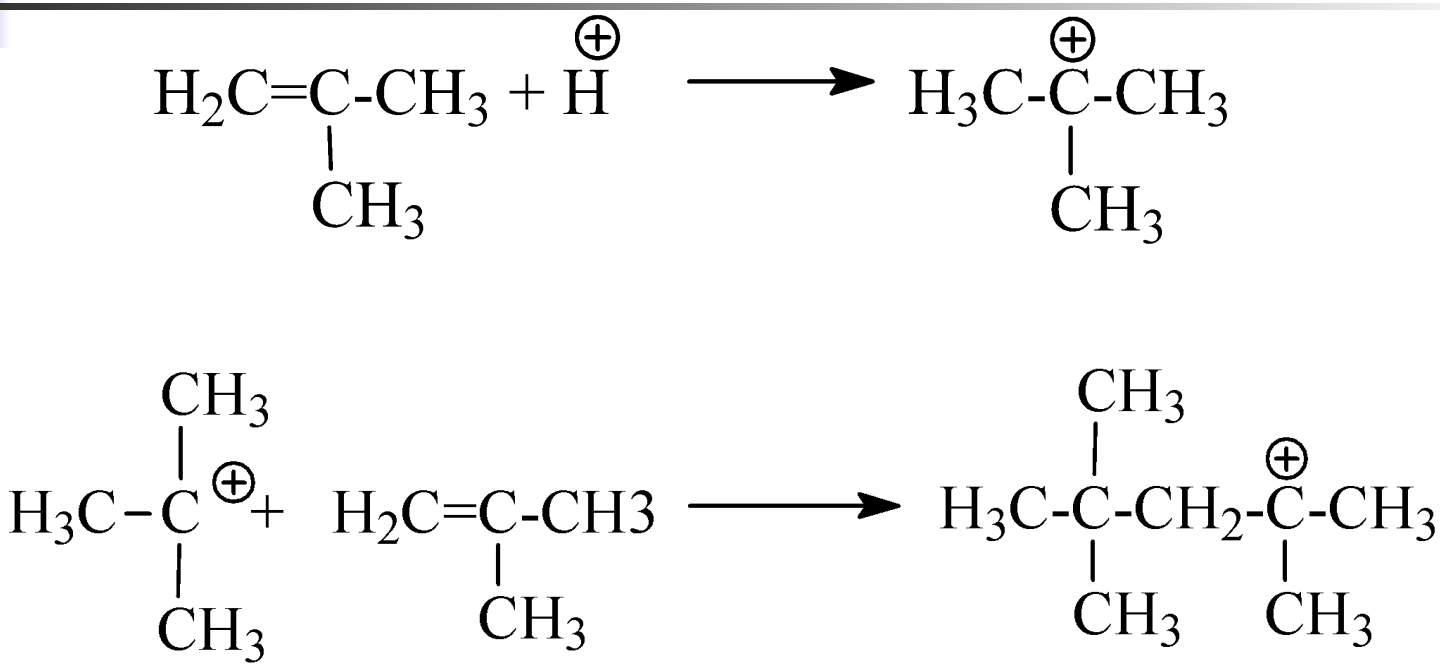
Катализаторы в пром-ти: фосфорная кислота, цеолиты

Полимеризация изо-бутилена



Гидрированием смеси изо-октиленов можно получить изо-октан

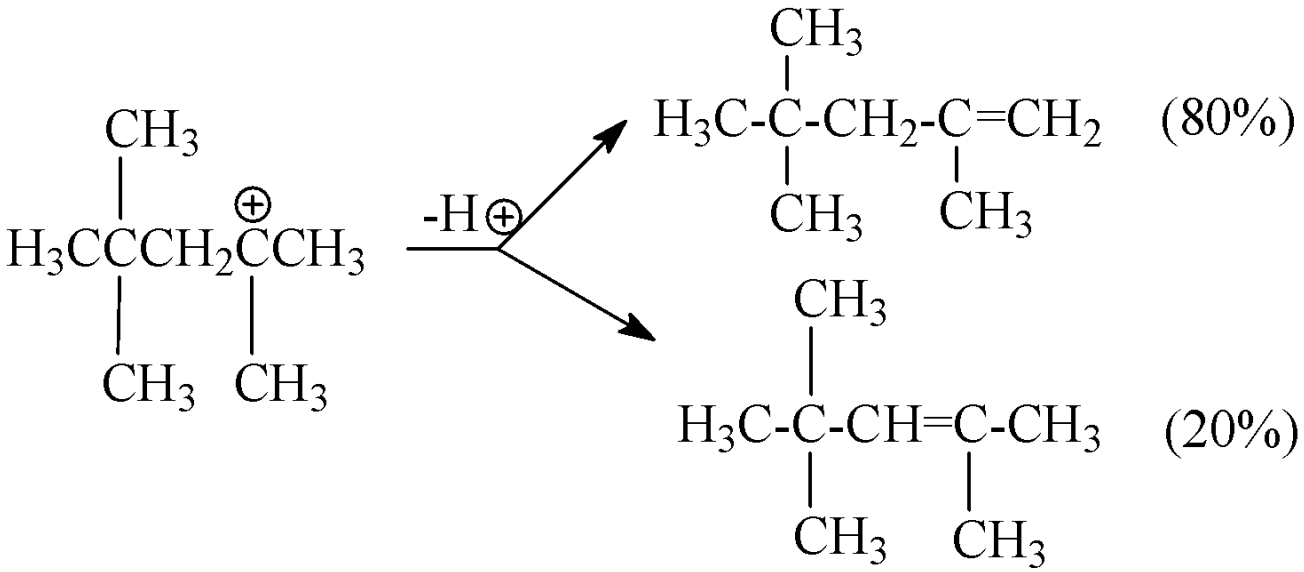
Механизм ступенчатой полимеризации



Может далее
присоединяться
к олефину
либо стабилизироваться

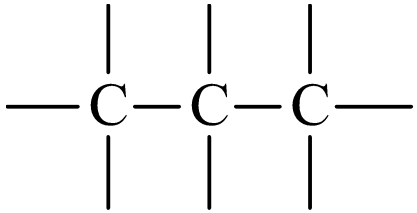
Стабилизация

за счет отщепления протона



ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

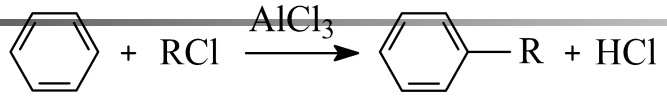
<u>АЛКИЛИРОВАНИЕМ</u> называют процессы введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ



КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ПО ТИПУ СУБСТРАТА

1. Алкилирование по атому углерода (С-алкилирование) состоит в замещении атома водорода, находящегося при углеродном атоме на алкильную группу.

$$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} \longrightarrow C_mH_{2m}H_{n+m+2}$$



2. Алкилирование по атомам кислорода и серы (О- и S-алкилирование) – это реакция, в результате которой алкильная группа связывается с атомами О или S

$$ArOH + RCl \xrightarrow{NaOH} ArOR + NaCl + H_2O$$

$$NaSH + RCl \longrightarrow RSH + NaCl$$

3. Алкилирование по атому азота (N-алкилирование) состоит в замещении атомов водорода в аммиаке или аминах на алкильные группы

$$ROH + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + H_2O$$

$$RCl + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + HCl$$

4. Алкилирование по атомам других элементов (Si-, Pb-, Al-алкилирование). Алкильная группа связывается непосредственно с гетероатомом

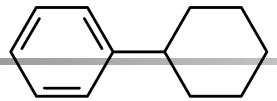
$$2RCl + Si \longrightarrow R_2SiCl_2$$

$$3C_3H_6 + Al + H_2 \longrightarrow (C_3H_8)_3Al$$

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ПО ТИПУ И СТРОЕНИЮ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП

1. Циклоалкилирование

$$C_6H_6 + C_6H_{11}Cl \xrightarrow{AlCl_3}$$



2. Арилирование

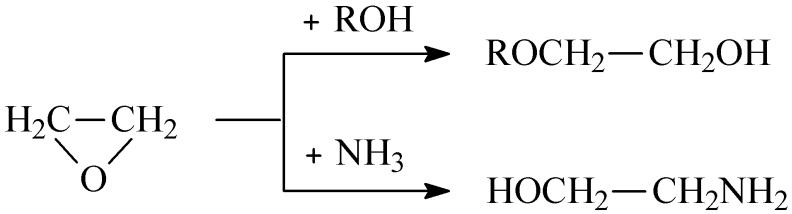
$$C_6H_6Cl + NH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + HCl$$

3. Винилирование, осуществляется при помощи ацетилена

$$ROH + HC{\equiv}CH \xrightarrow{OH^-} ROCH{=}CH_2$$

$$H_2S + 2HC{\equiv}CH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}S{-}CH{=}CH_2$$

4. *β*-Оксиалкилирование (оксиэтилирование)



КЛАССИФИКАЦИЯ АЛКИЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ ПО ТИПУ СВЯЗИ

1. Ненасыщенные соединения (олефины и ацетилен). Применимы для С-алкилирования парафинов и ароматических соединений. Алкилирование протекает по ионному механизму.

$$RCH{=}CH_2 + H^+ \rightleftharpoons R\overset{+}{C}H{-}CH_3$$

Реакционная способность олефинов определяется склонностью к образованию ионов карбония.

$$CH_2{=}CH_2 < CH_3{-}CH{=}CH_2 < CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 < (CH_3)_2C{=}CH_2$$

Под влиянием Т, *hν* и инициаторов алкилирование протекает по радикальному механизму

2. Хлорпроизводные соединения. Пригодны для С-, О-, S- и N-алкилирования.

а. Электрофильное замещение (характерно для С-алкилирования)

$$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons \overset{\delta+}{R}{\rightarrow}Cl{\rightarrow}\overset{\delta-}{AlCl_3} \rightleftharpoons R^+ + AlCl_4^-$$

б. Нуклеофильное замещение атома Cl

$$RCl + :NH_3 \longrightarrow RNH_3^+ + Cl^- \rightleftharpoons RNH_2 + HCl$$

в. Свободнорадикальный механизм

$$4\,PbNa + 4\,C_2H_5Cl \xrightarrow{h\nu} 4\,Pb + 4\,NaCl + 4\,C_2H_5\bullet \longrightarrow 4\,NaCl + Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb$$

3. Спирты и простые эфиры. Пригодны для С-, О-, S- и N-алкилирования.

Для разрыва связи С-О требуются катализаторы кислотного типа

$$R{-}OH + H^+ \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons R^+ + H_2O$$

Алкилирование ароматических соединений в ядро

$$C_6H_6 \xrightarrow{+\ RCl} C_6H_5R + HCl$$

АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМУ УГЛЕРОДА

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \xrightarrow{+\ RCH{=}CH_2} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-CHR-CH_3$$

Алкилирование парафинов

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЯДРО

Алкилирующие агенты:

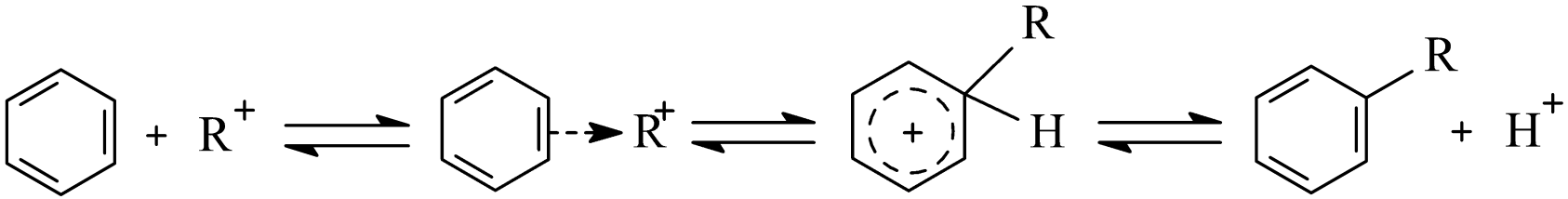
1. **Хлорпроизводные** (кат-р $AlCl_3$)

$$RCl + AlCl_3 \longrightarrow R^{+}AlCl_4^{-}$$

2. **Олефины** (кат-р H_2SO_4,цеолиты, алюмосиликаты, HF, BrF_3)

$$RCH{=}CH_2 + HCl + AlCl_3 \longrightarrow R^{+}CH{-}CH_3 + AlCl_4^{-}$$

Механизм реакции алкилирования:



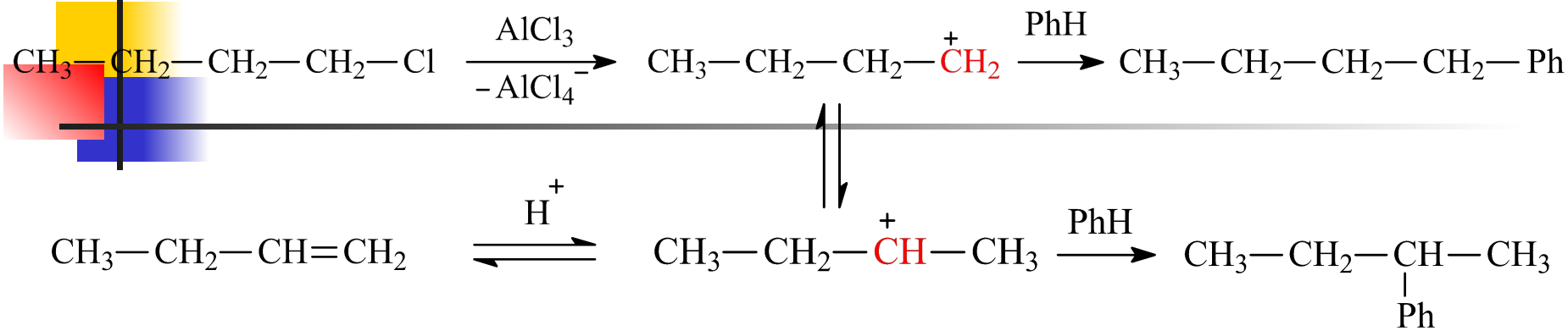
$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{PhH} Ph{-}CH_2{-}CH_3 + H^+$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \xrightarrow{PhH} CH_3{-}\underset{\underset{Ph}{|}}{CH}{-}CH_3 + H^+$$

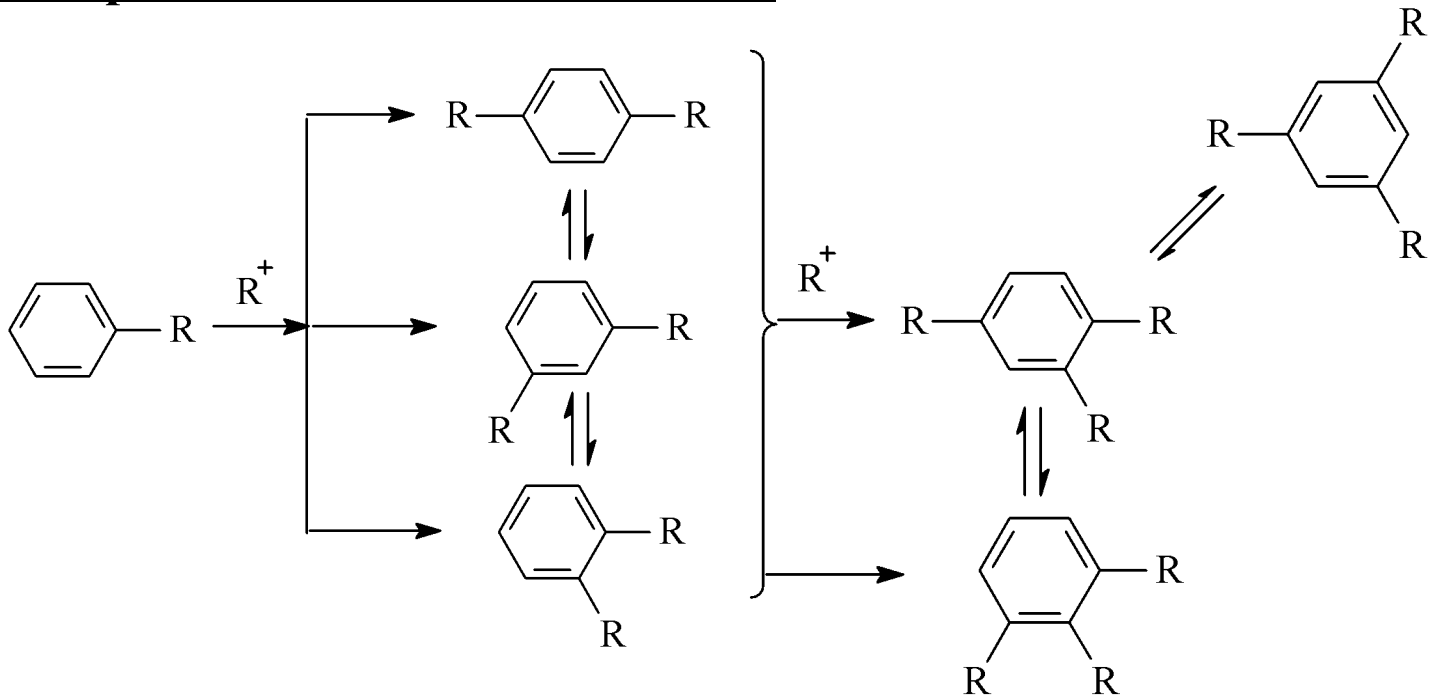
$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2\overset{+}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{PhH} (CH_3)_2{-}\underset{\underset{Ph}{|}}{C}{-}CH_3 + H^+$$

Реакции изомеризации в процессах алкилирования

Изомеризация алкильной группы:



Изомеризация гомологов бензола:



Алкилирование парафинов олефинами

Применение: синтез высокооктановых моторных топлив

Химия процесса:

$$RH + CH_2{=}CHR \rightleftharpoons RR'CH{-}CH_3$$

T=100^{0}C; при понижении температуры равновесие смещается вправо, а при повышении идет крекинг

Сырье: изопарафины

Алкилирующие агенты: олефины (чаще *н*-бутилены)

$$(CH_3)_3CH + \acute{\imath}\text{-}C_4H_8 \xrightarrow{H_2SO_4} C_8H_{18}$$

компонент моторного топлива

Катализаторы: кислотного типа - H_2SO_4, $AlCl_3$, HF (безводн.)

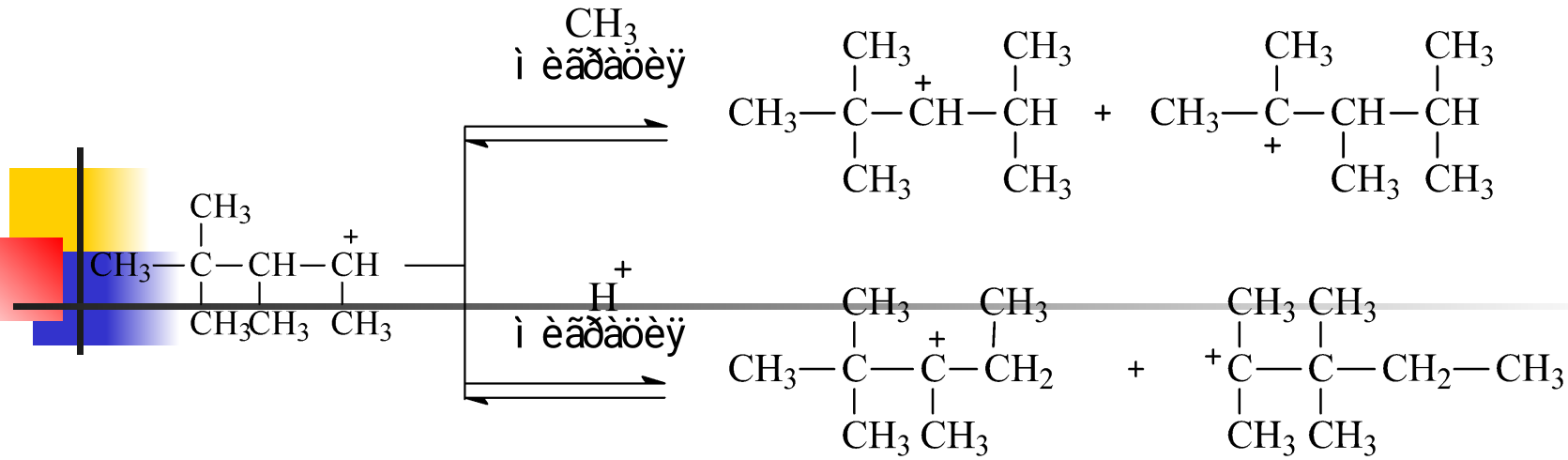
Механизм реакции гетерогенный (электрофильное присоединение) осложнен реакцией изомеризации

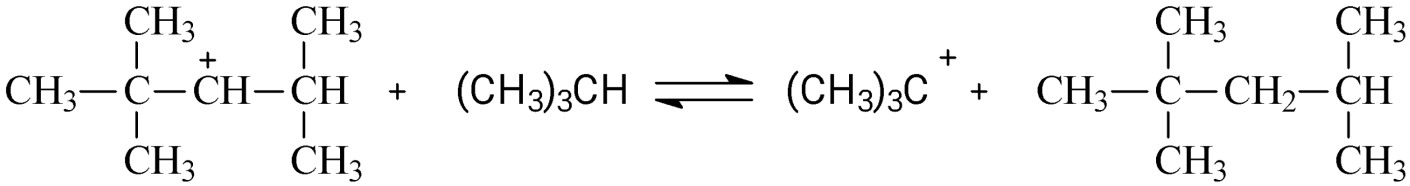
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightleftharpoons{+H^+} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 + (CH_3)_3CH \rightleftharpoons CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + (CH_3)_3C^+$$

трет-бутилкатион

$$(CH_3)_3C^+ + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$$





трет-бутилкатион

Катионная полимеризация олефина:

$$2C_4H_8 \xrightarrow{+\,H^+} C_8H_{16} \xrightarrow{+\,C_4H_8} C_{12}H_{24}$$

Подавление побочных процессов:

1. Избыток *изо*-парафина по отношению к олефину **4:1 – 6:1**

2. Регулирование температуры H_2SO_4 0-10 ºС

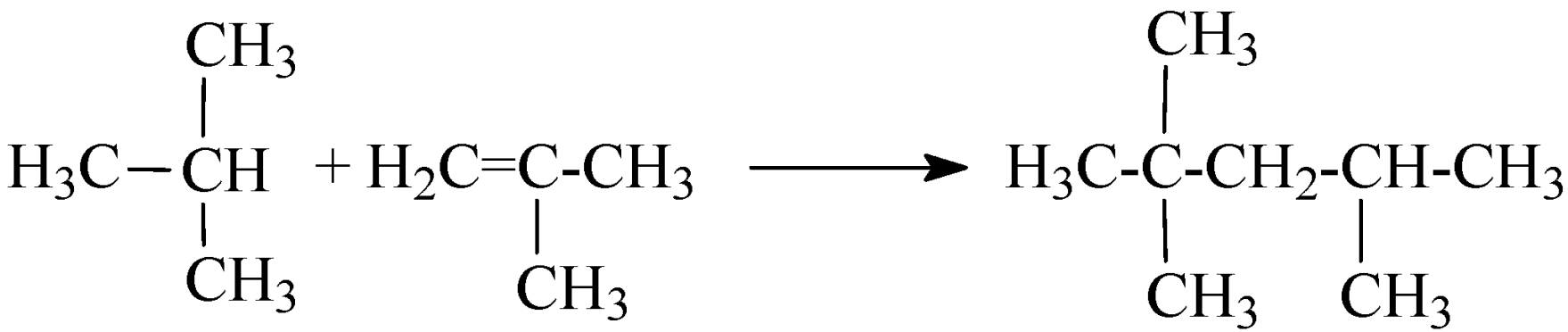
HF 20-30 ºС

Алкилирование изо-алканов алкенами

Синтез изо-октана

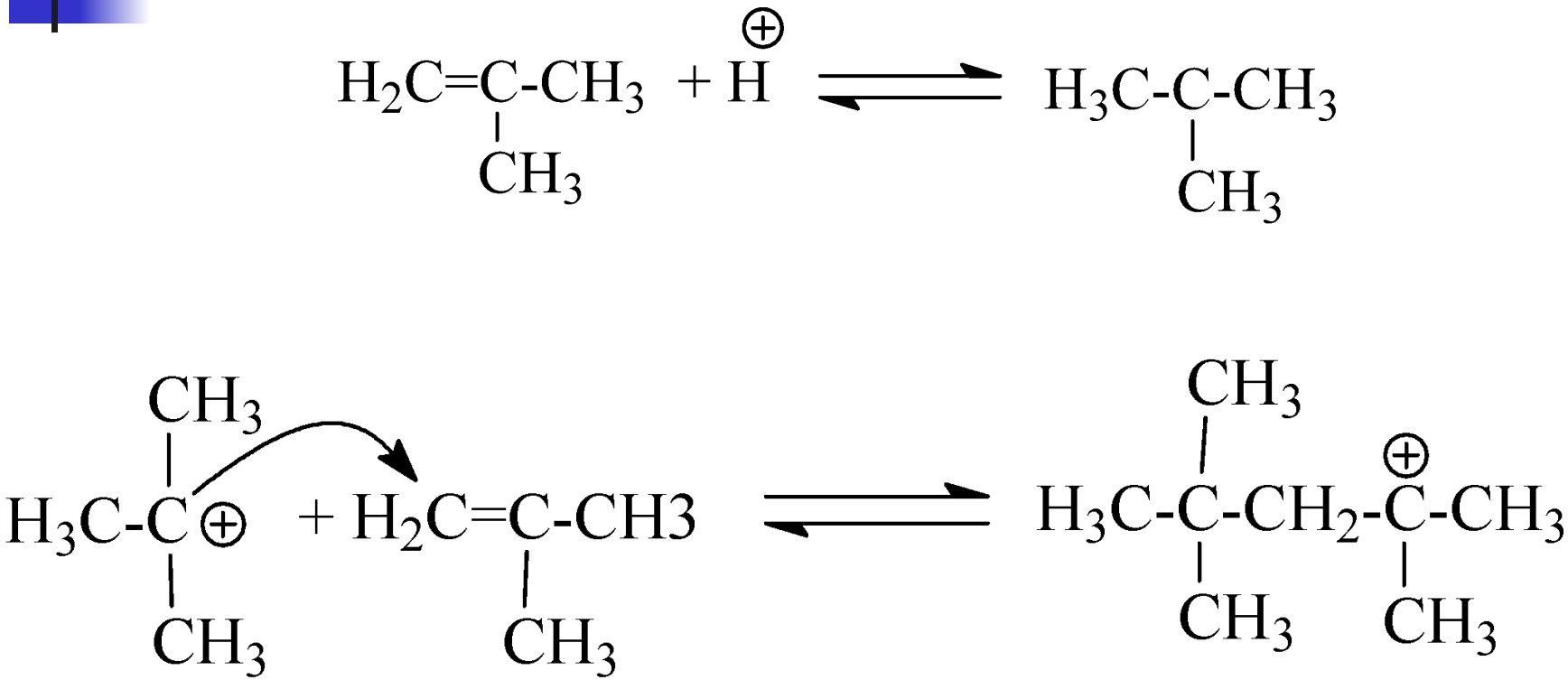
Условия: 98-99% H_2SO_4 5-15°C,

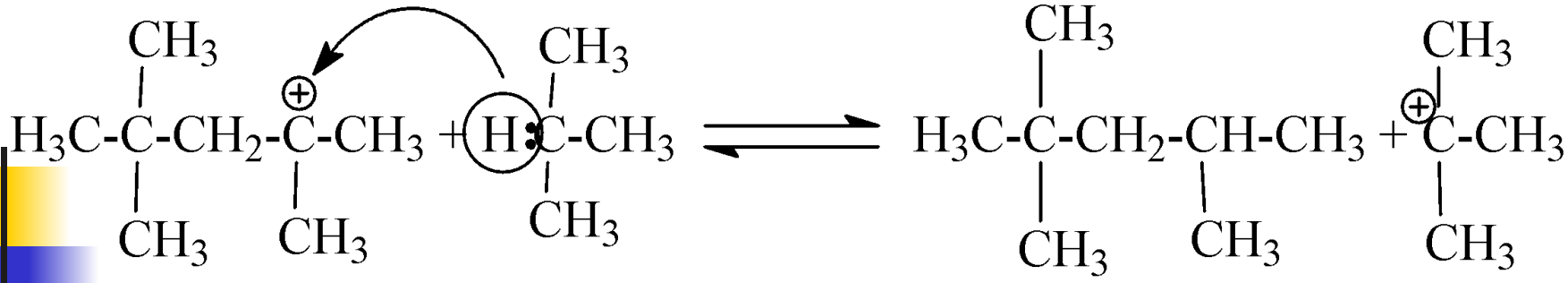
ëèáî â ï ðèñóòñòâèå HF, 25-35Î Ñ Ð = 0,6 Ì Ï à



Изо-бутан изо-бутилен изо-октан

Механизм реакции алкилирования

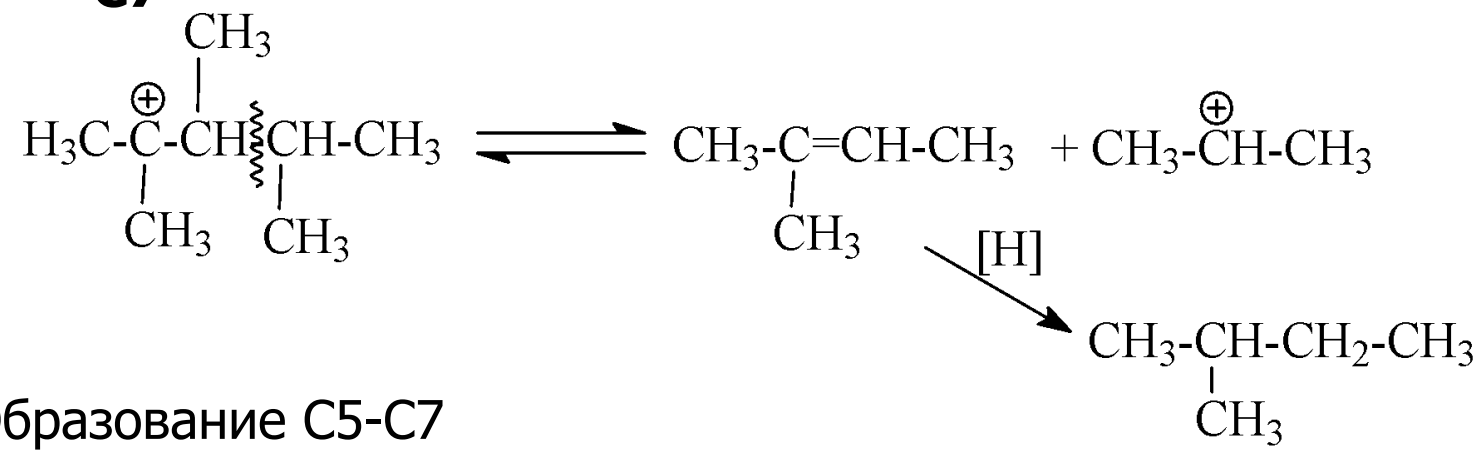




ПП: полимеризация изо-бутилена

Избежать ПП: трехкратный избыток изо-бутана

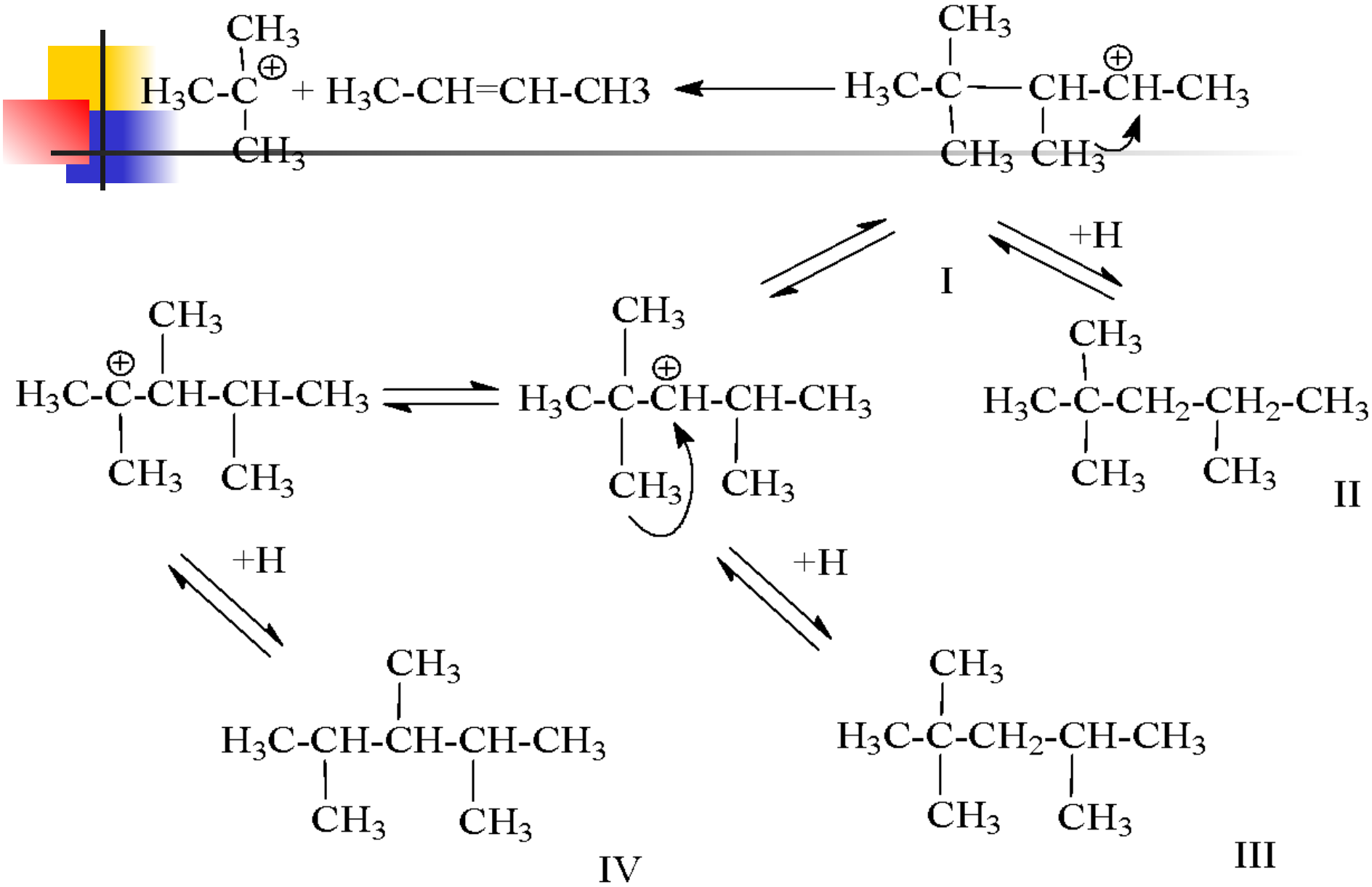
ПП: другие изомеры изо-октана и изо-алкана С5-С7



Образование С5-С7

В промышленности алкилирование изо-бутана проводят смесью бутенов

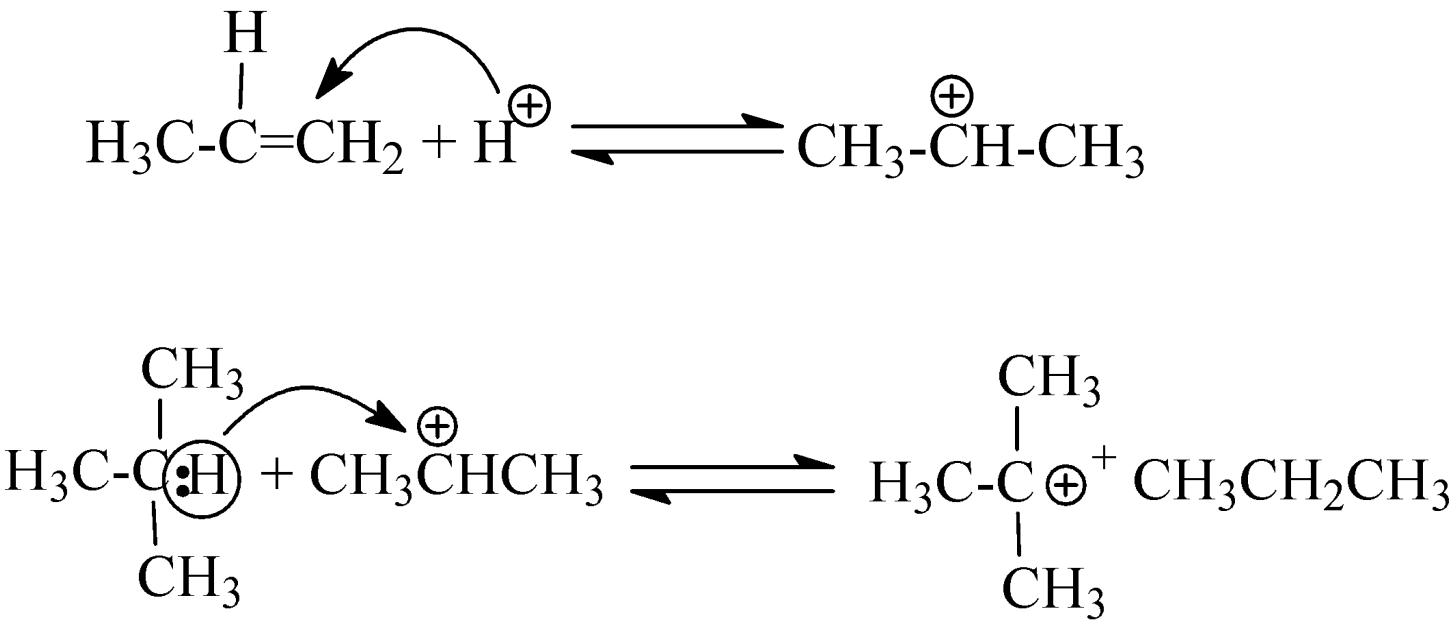
Образуется смесь изомеров октана (II, III, IV):

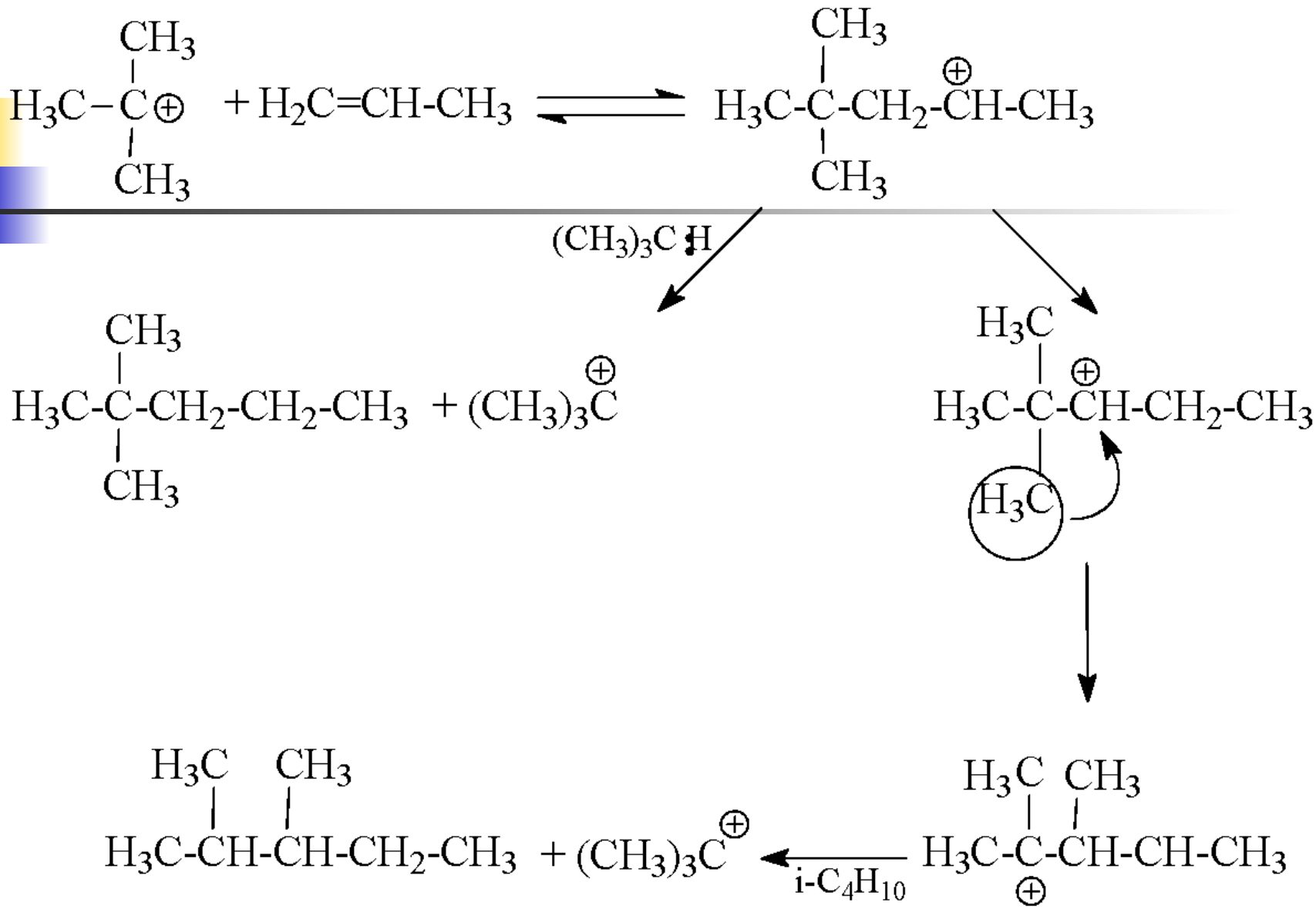


Синтез триптана, неогексана, 2,3- диметилбутана

Триптан (изомер гептана) – образуется при каталитическом алкилировании изобутана пропиленом

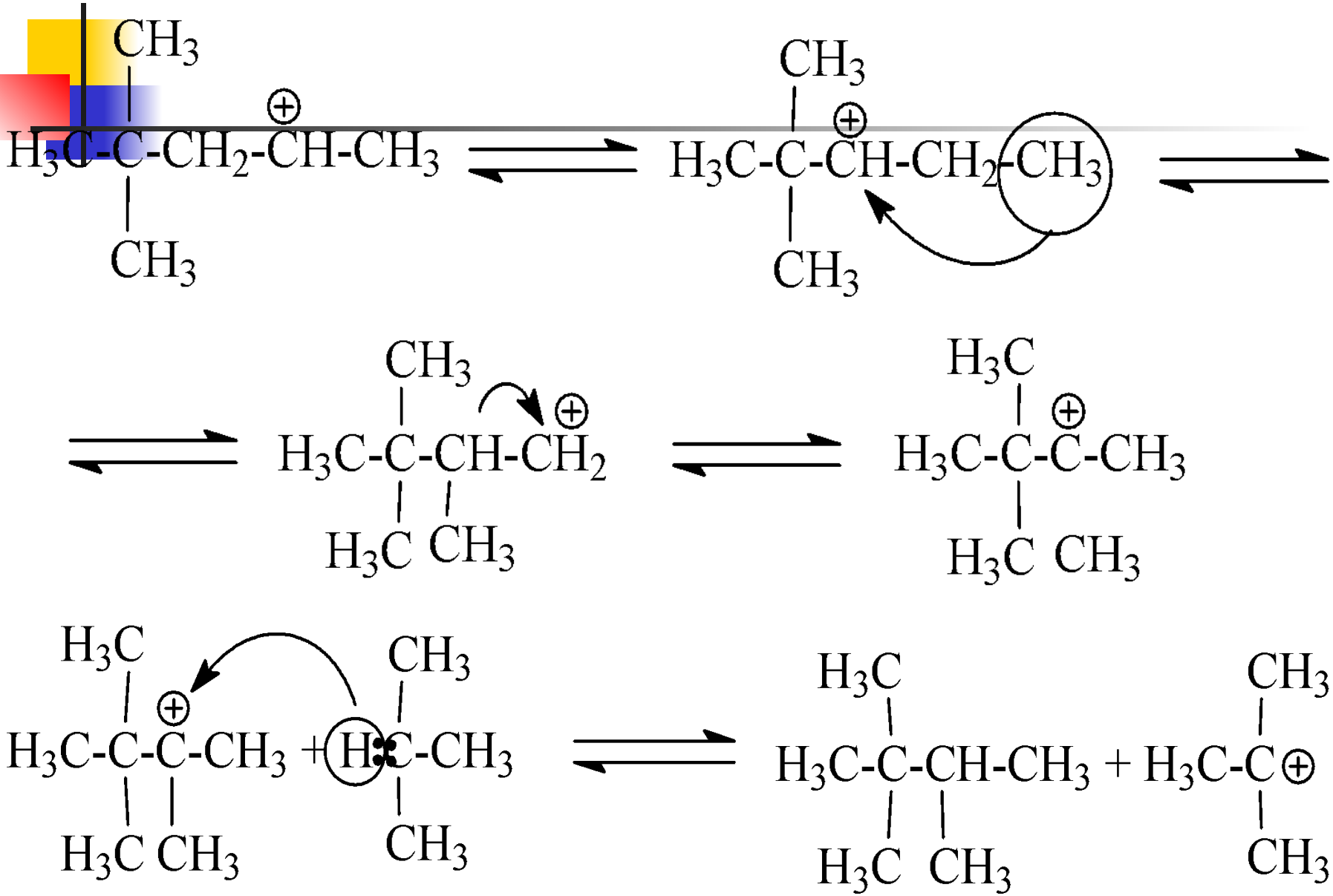
HF, 10°C èçáû òî ê èçî -áóòàí à



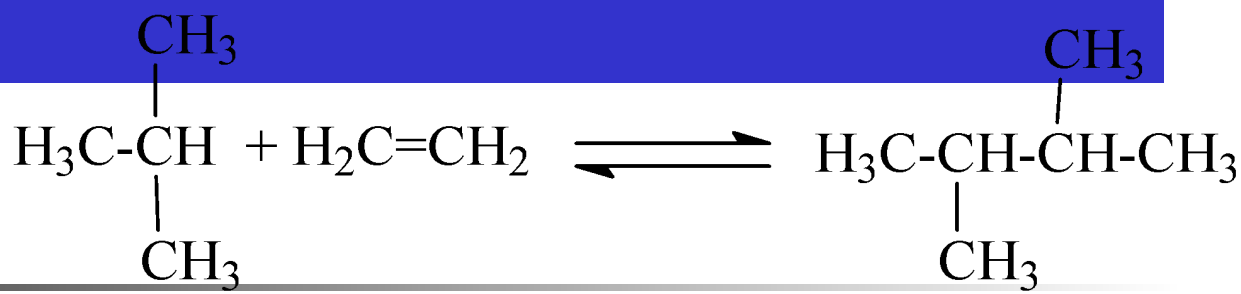


2,2- и 2,3-диметилпентаны - основные продукты реакции

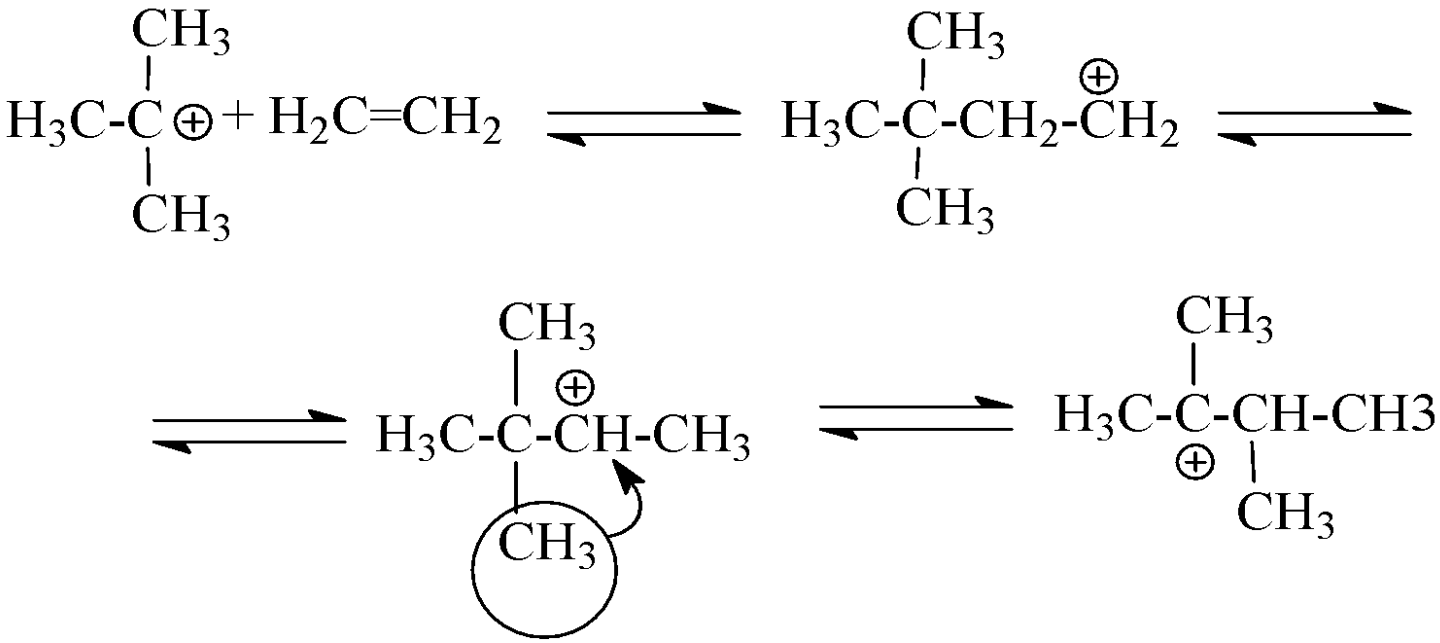
Образование триптана объясняется схемой:

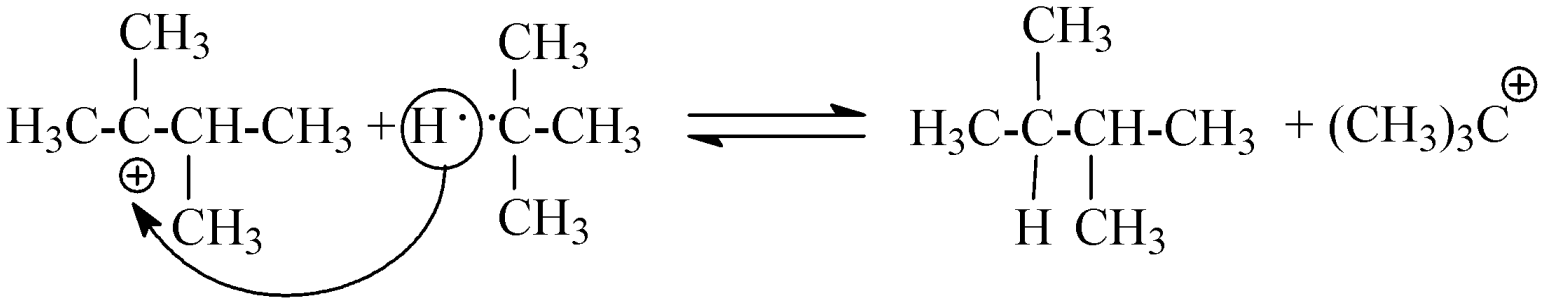


Получение 2,3- диметилбутана каталитическим алкилированием изо-бутана этиленом

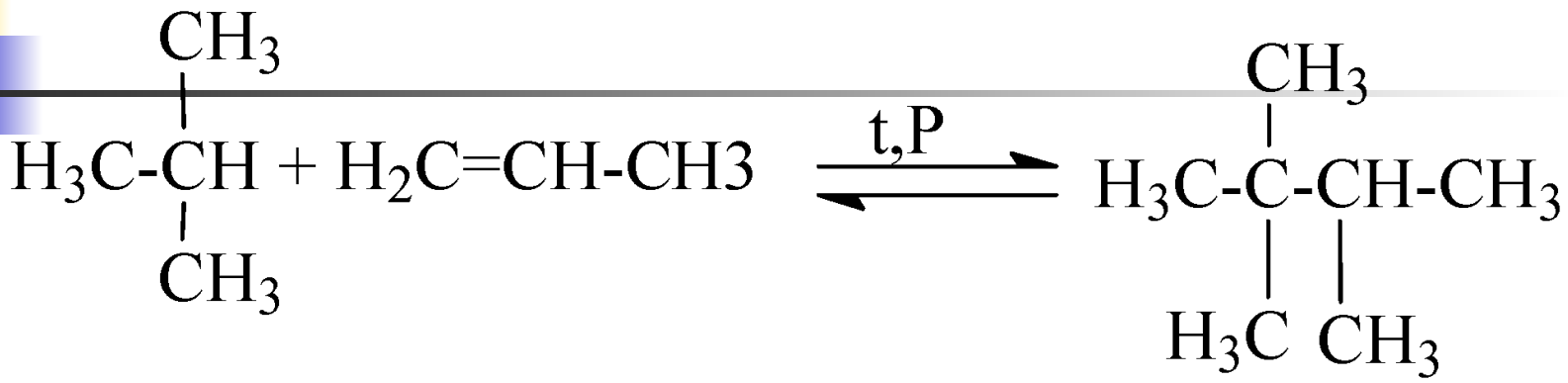


Механизм:

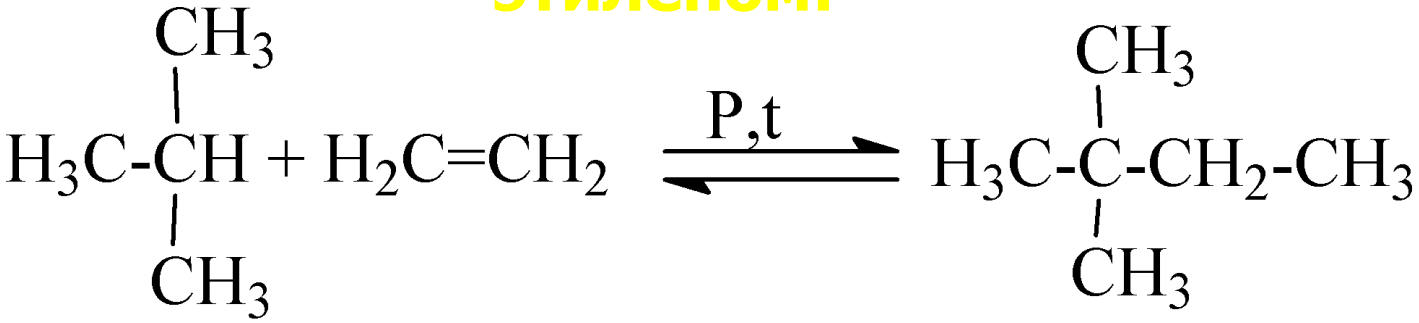




<u>*Триптан*</u> можно получить термическим алкилированием зо-бутана пропиленом:

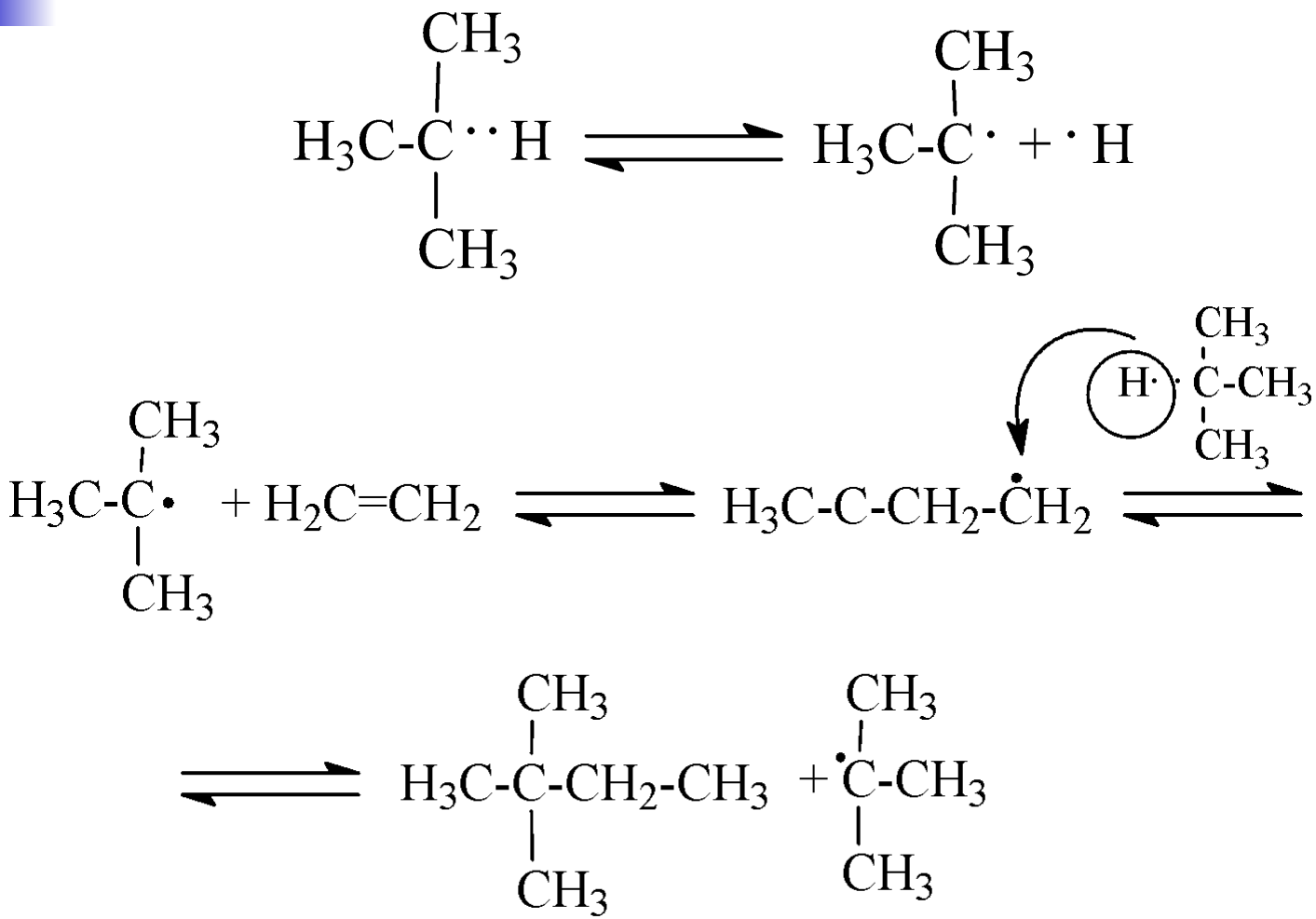


<u>*Неогексан*</u> можно получить термическим алкилированием изо-бутана этиленом:



Механизм термического алкилирования

Радикальный



Изомеризация алканов

В промышленности цель изомеризации – получение н.м. изо-алканов,

Либо низкозастывающих слаборазветвленных высших алканов

Пути использования Н.м. изо-алканов

1. н.м. изо-алканы добавляют к авт. бензинам для повышения ОкЧ
2. Сырье для получения изо-бутилена и изо-пропилена

Пути использования высших изо-алканов

1. Получают компоненты высококач. смазочных масел с высоким индексом вязкости
2. Компоненты реактивных и дизельных топлив
3. Низкозастывающие дизельные топлива

Условия изомеризации

Катализаторы изомеризации в промышленности:

$AlCl_3$ **или Бифункциональные (Pt на цеолите или окиси Al)**

HCl и олефины применяют в качестве промоторов:

$$HCl + AlCl_3 \rightleftharpoons H^+[AlCl_4]^-$$

Роль олефина как промотора - в образовании карбкатиона

Низкотемпературная изомеризация

=

Термодинамически обеспечивается более глубокую изомеризацию

и образование сильноразветвленных изо-алканов

В зависимости от условий предлагается 3 механизма изомеризации

Механизм изомеризации (1)

В присутствии олефинов и $AlCl_3$

$$H^+AlCl_4^- \rightleftharpoons H^+ + AlCl_4^-$$

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 + H^+ \rightleftharpoons CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_2CH_3$$

$$CH_3\text{-}\overset{\oplus}{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3\text{-}C(CH_3)\text{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3\text{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)\text{-}CH_3$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_3\text{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)\text{-}CH3 \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)CH_3 + CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_2CH_3$$

В присутствии катализаторов – сверхкислот:

$HF\text{-}BF_3$ $HF\text{-}SbF_5$, $HOSO_2F\text{-}SbF_5$

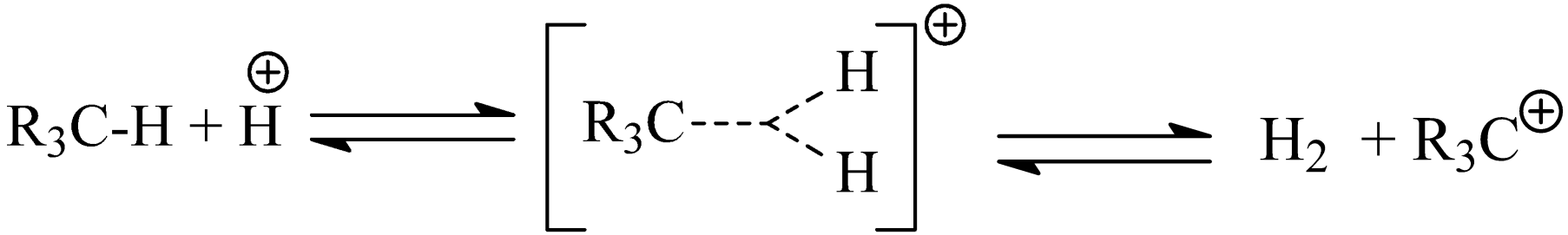
в атмосфере водорода

Изомеризация протекает быстро (часы), невысокие T 20-50°C

Образуются сильноразветвленные изо-алканы

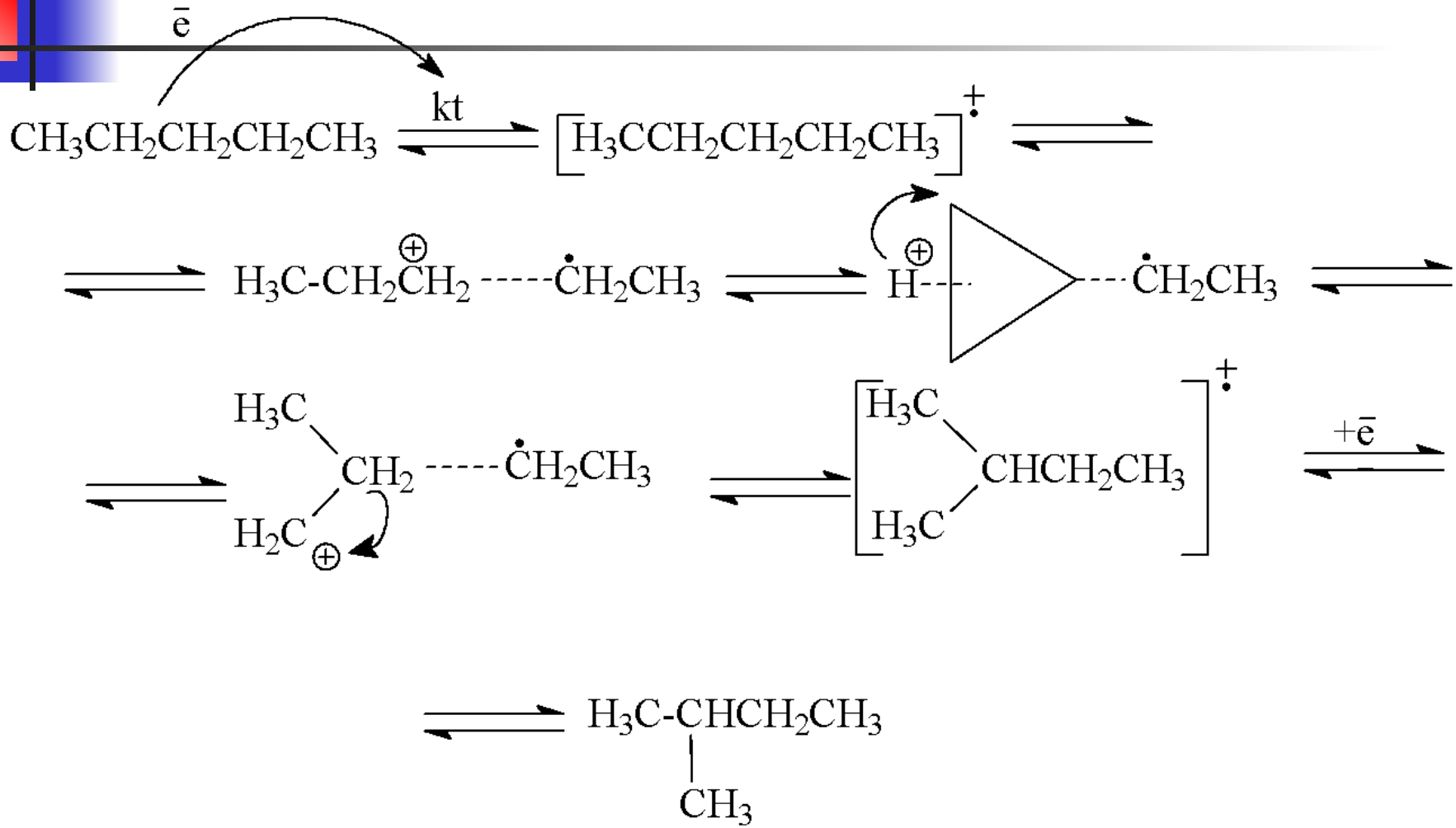
Механизм изомеризации (2)

В присутствии сверхкислот



Катион-радикальный механизм изомеризации (3)

В присутствии цеолитов



Изомеризация высших алканов

Гидроизомеризация

1. **Получают компоненты высококач. смазочных масел с высоким индексом вязкости**
2. **Компоненты реактивных и дизельных топлив**
3. **Низкозастывающие дизельные топлива**

Сырье: парафины, гачи, петролатумы, фракции прямой гонки высокопарафинистых нефтей

Условия: бифункциональные катализаторы
температура 350-470°С
Давление водорода 2-7 МПа

Наряду с изомеризацией протекает гидрирование аренов и гидроочистка

Изомеризация высш.алканов на <u>бифункциональных катализаторах</u>

протекает с участием дегидрирующих (Pt)
и кислотных (носитель) центров

П.П. – реакция крекинга
протекает в результате распада карбкатионов

Отношение (Изомеризация / Крекинг) уменьшается с ростом М.М. алкана

Для подавления П.П. реакцию проводят при возможно низких Т
и повышенных давлениях водорода

Список рекомендуемой литературы

Контрольные вопросы