

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 фазе

Катализаторы:

1. сильные кислоты (серная, фосфорная, фтористоводородная)
– кислоты Бренстеда
2. Апротонные кислоты (хлорид алюминия, фторид бора)
– кислоты Льюиса



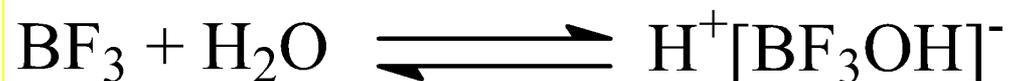
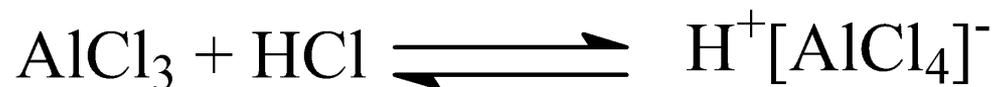
При взаимодействии кислот Льюиса с кислотами Бренстеда образуются очень сильные кислоты – «сверхкислоты»



«сверхкислоты» существуют только в безводной среде

Кислоты Льюиса с протонсодержащими соединениями дают

комплексы – доноры H^+



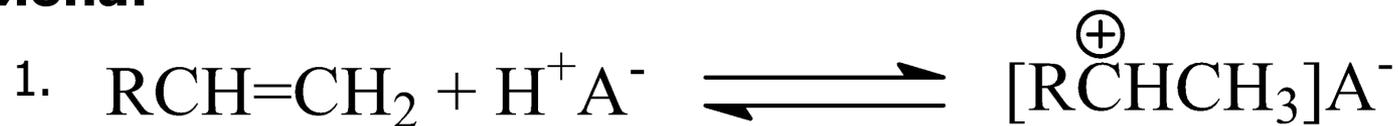
Реакции полимеризации, алкилирования и изомеризации

в жидкой фазе

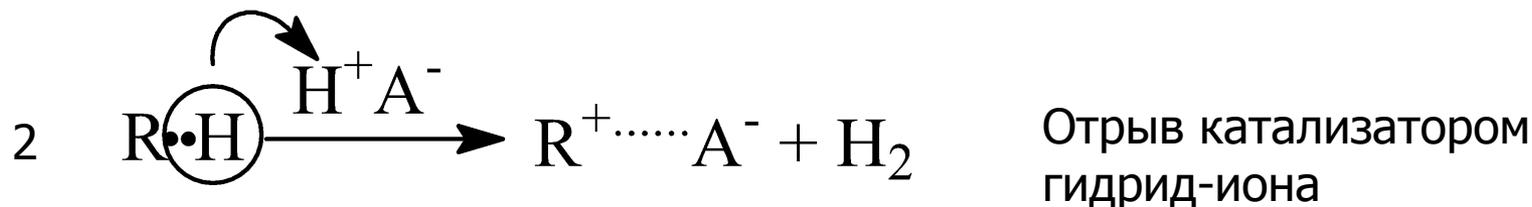
в присут. Кислых катализаторов

протекают по ионному механизму

Образование карбкатиона:



либо



либо

3. В присутствии сверхкислот может проходить протонирование не только олефинов, но и алканов

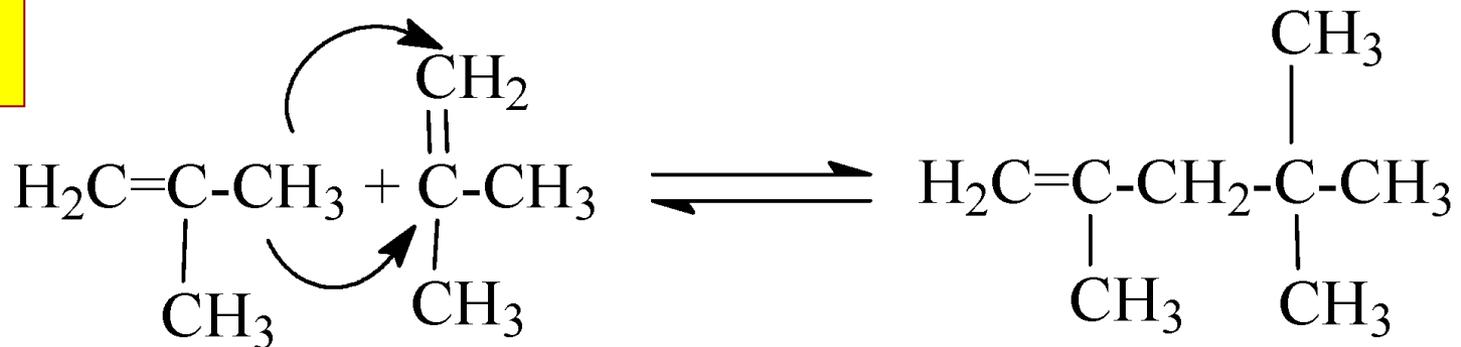


Ступенчатая полимеризация олефинов

Продукты: низкомолекулярные
полимеры

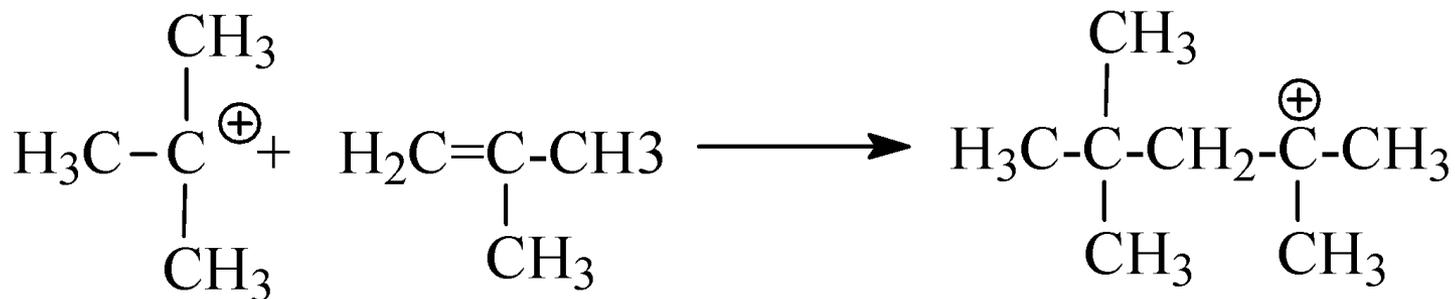
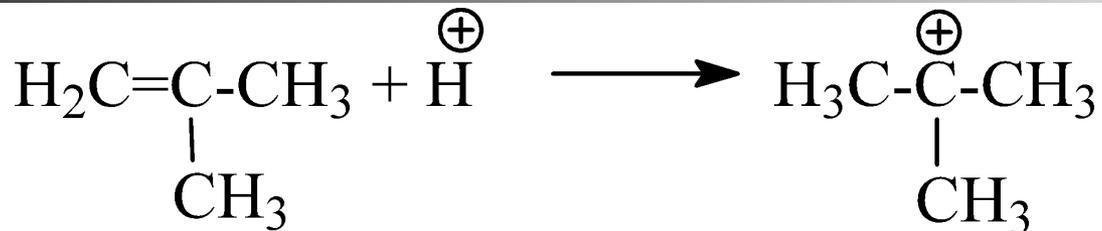
Катализаторы в пром-ти: фосфорная кислота,
цеолиты

Полимеризация
изо-бутилена



Гидрированием смеси изо-октиленов можно получить изо-
октан

Механизм ступенчатой полимеризации

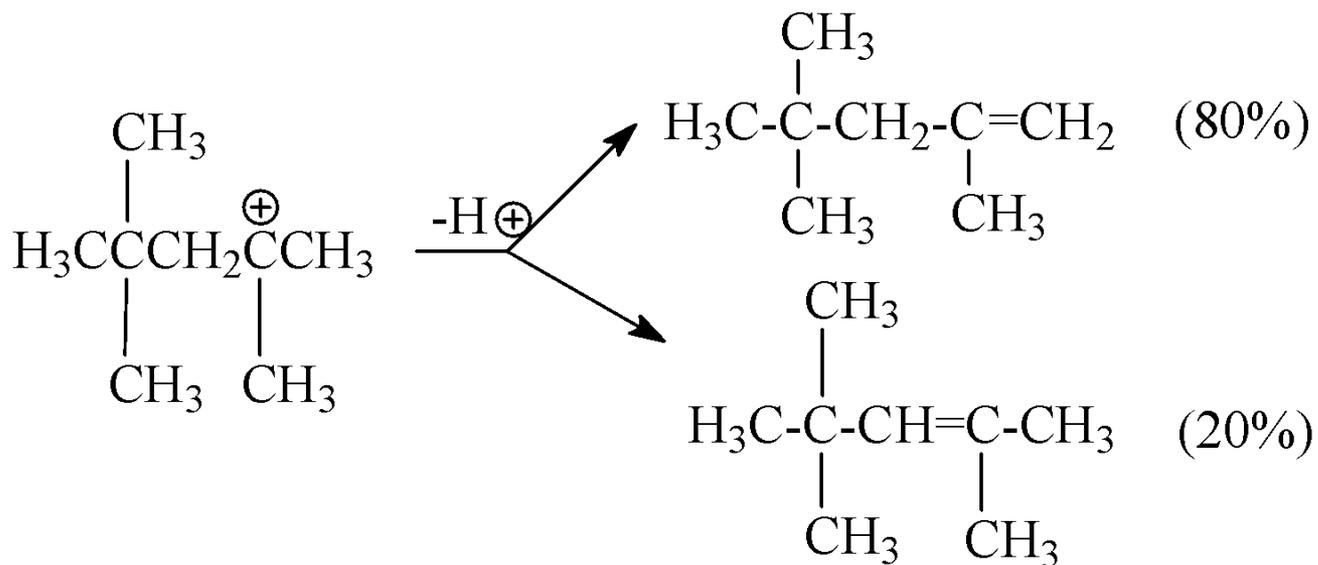


Может далее
присоединяться
к олефину
либо стабилизироваться

Стабилизаци

я

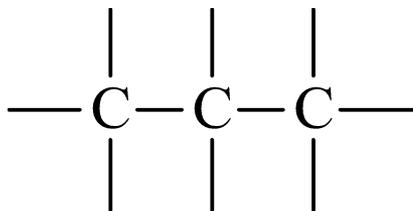
за счет отщепления протона





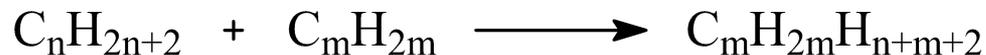
ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕМ называют процессы введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ

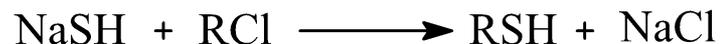


КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ПО ТИПУ СУБСТРАТА

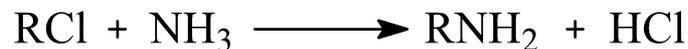
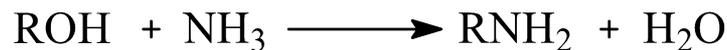
1. Алкилирование по атому углерода (**C-алкилирование**) состоит в замещении атома водорода, находящегося при углеродном атоме на алкильную группу.



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

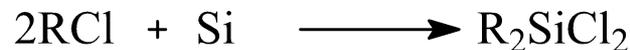


3. Алкилирование по атому азота (**N-алкилирование**) состоит в замещении атомов водорода в аммиаке или аминах на алкильные группы



4. Алкилирование по атомам других элементов (**Si-, Pb-, Al-алкилирование**).

Алкильная группа связывается непосредственно с гетероатомом



КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ПО ТИПУ И СТРОЕНИЮ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП

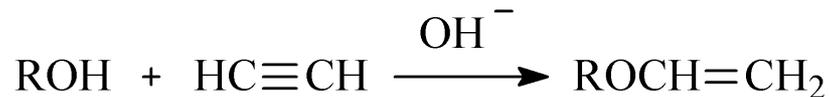
1. Циклоалкилирование



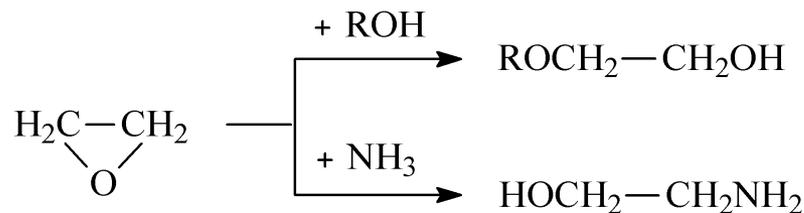
2. Арилирование



3. Винилирование, осуществляется при помощи ацетилена



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.



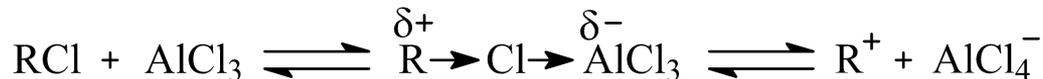
~~Реакционная способность олефинов определяется склонностью к образованию ионов карбония.~~



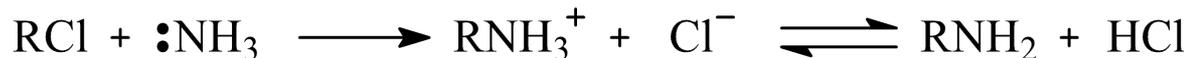
Под влиянием T , $h\nu$ и инициаторов алкилирование протекает по радикальному механизму

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

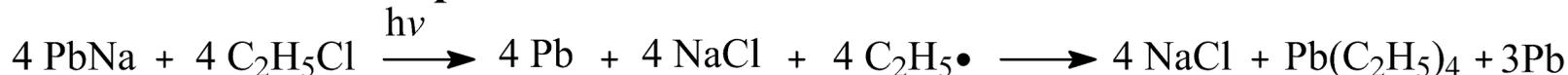
а. Электрофильное замещение (характерно для С-алкилирования)



б. Нуклеофильное замещение атома Cl



в. Свободнорадикальный механизм



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

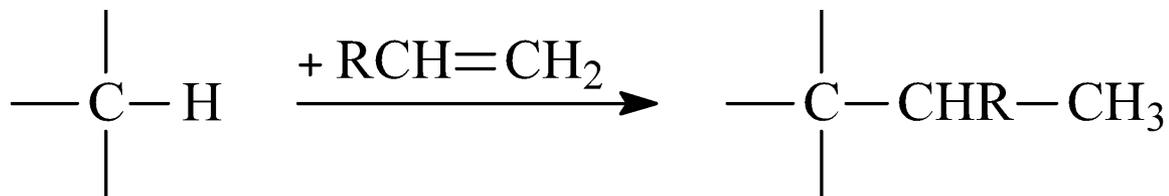
Для разрыва связи С-О требуются катализаторы кислотного типа



Алкилирование ароматических соединений в ядро



АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО АТОМУ УГЛЕРОДА

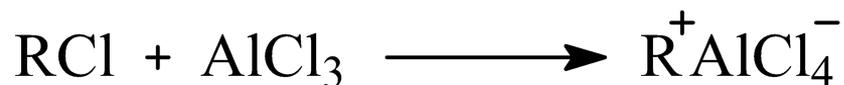


Алкилирование парафинов

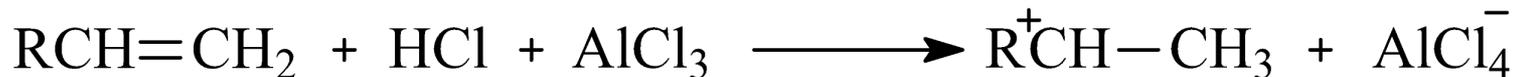
АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЯДРО

Алкилирующие агенты:

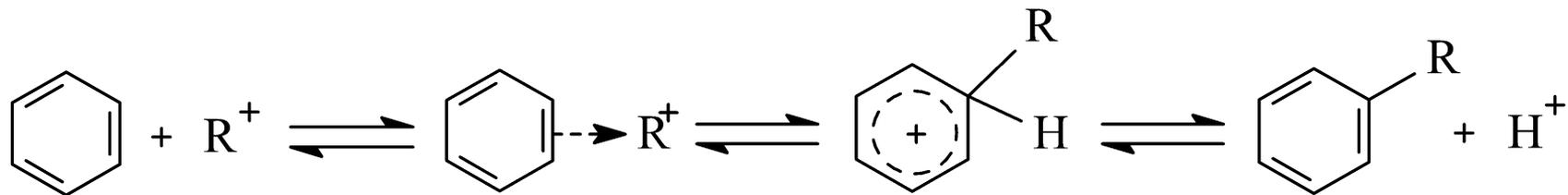
1. Хлорпроизводные (кат-р AlCl_3)

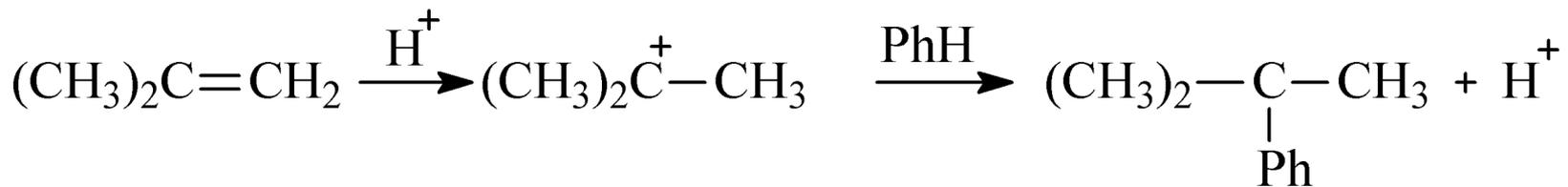
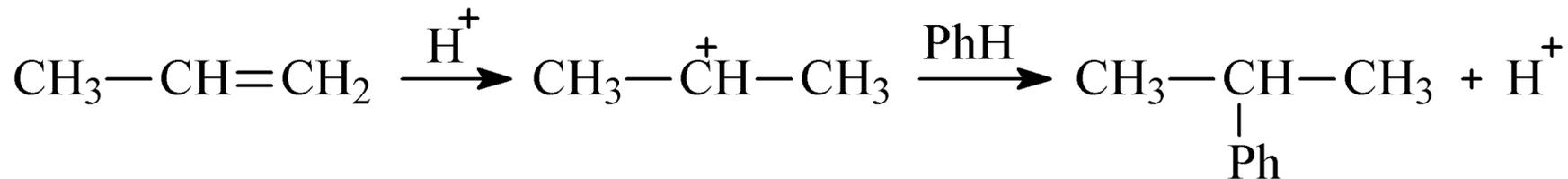
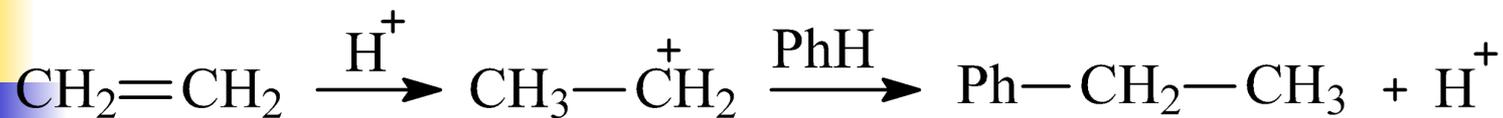


2. Олефины (кат-р H_2SO_4 , цеолиты, алюмосиликаты, HF , BrF_3)



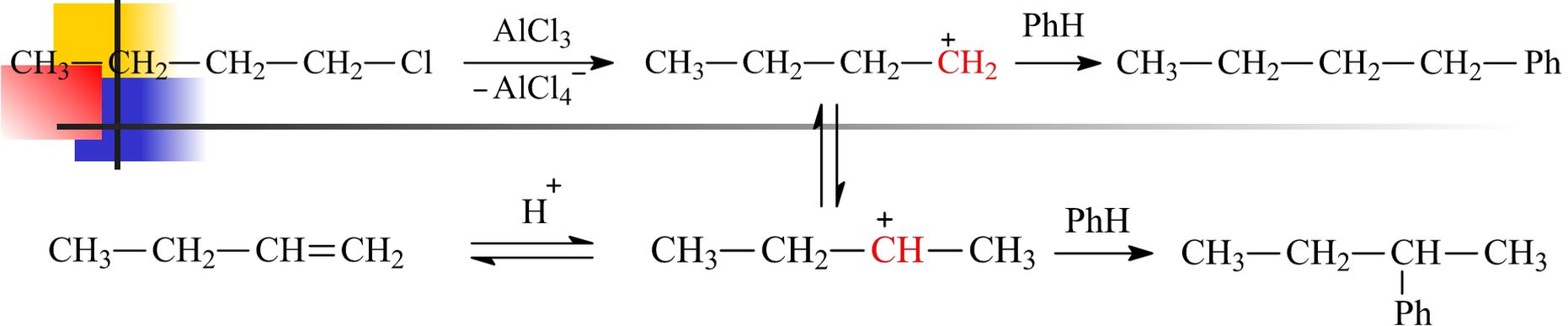
Механизм реакции алкилирования:



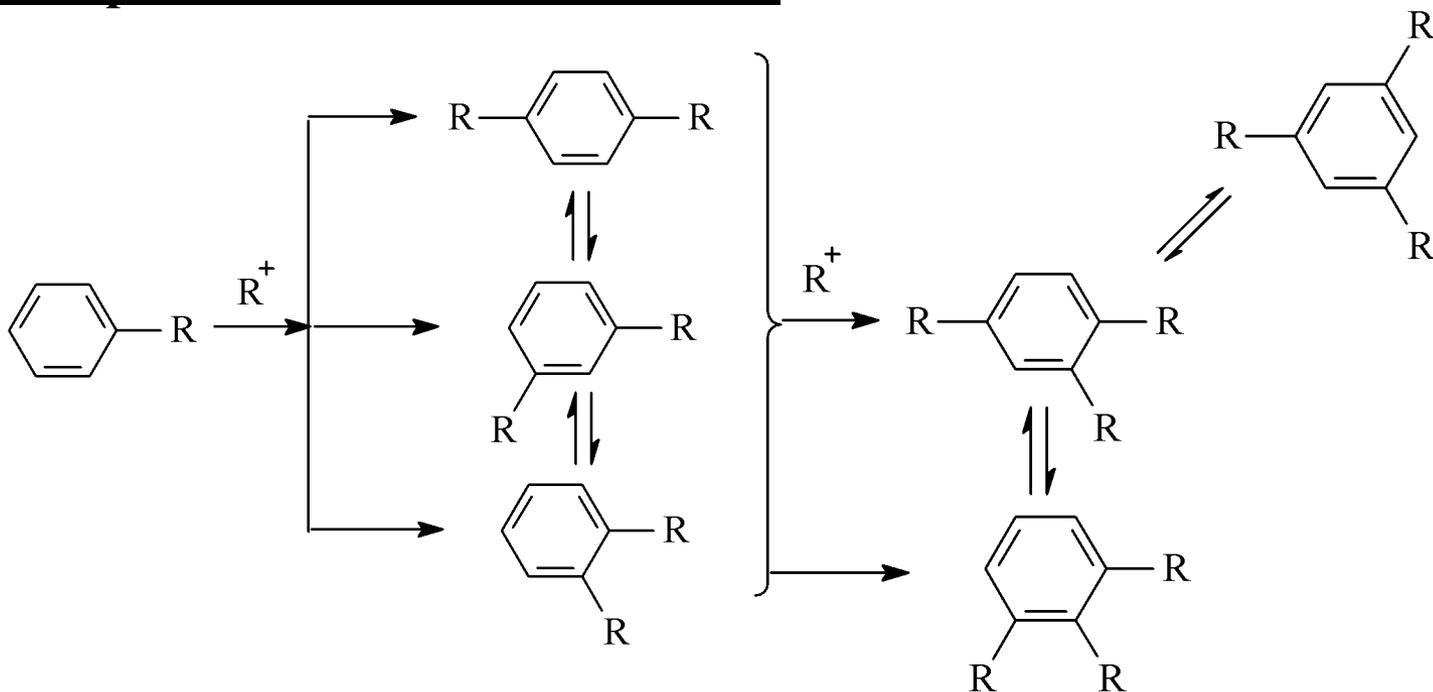


Реакции изомеризации в процессах алкилирования

Изомеризация алкильной группы:



Изомеризация гомологов бензола:



Алкилирование парафинов олефинами

Применение: синтез высокооктановых моторных топлив

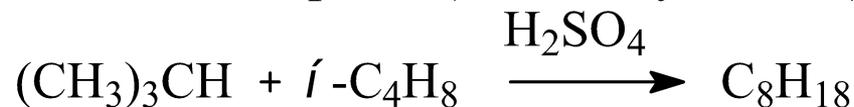
Химия процесса:



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

Сырье: изопарафины

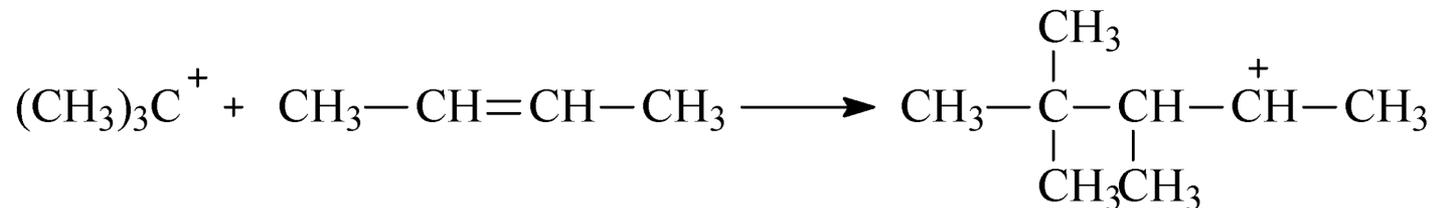
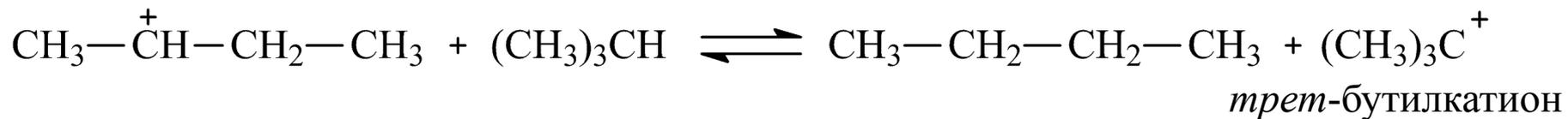
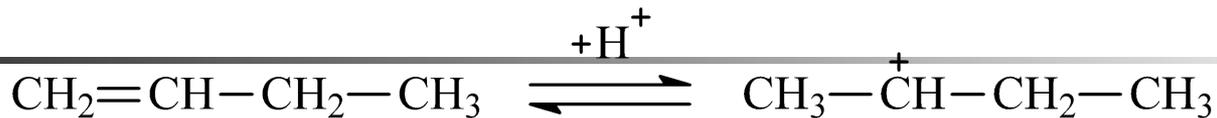
Алкилирующие агенты: олефины (чаще *n*-бутилены)

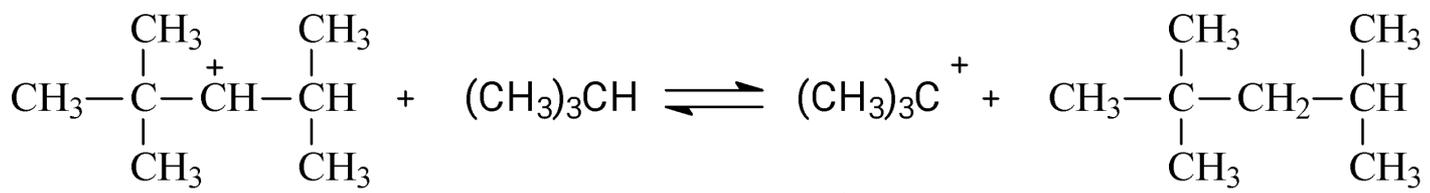
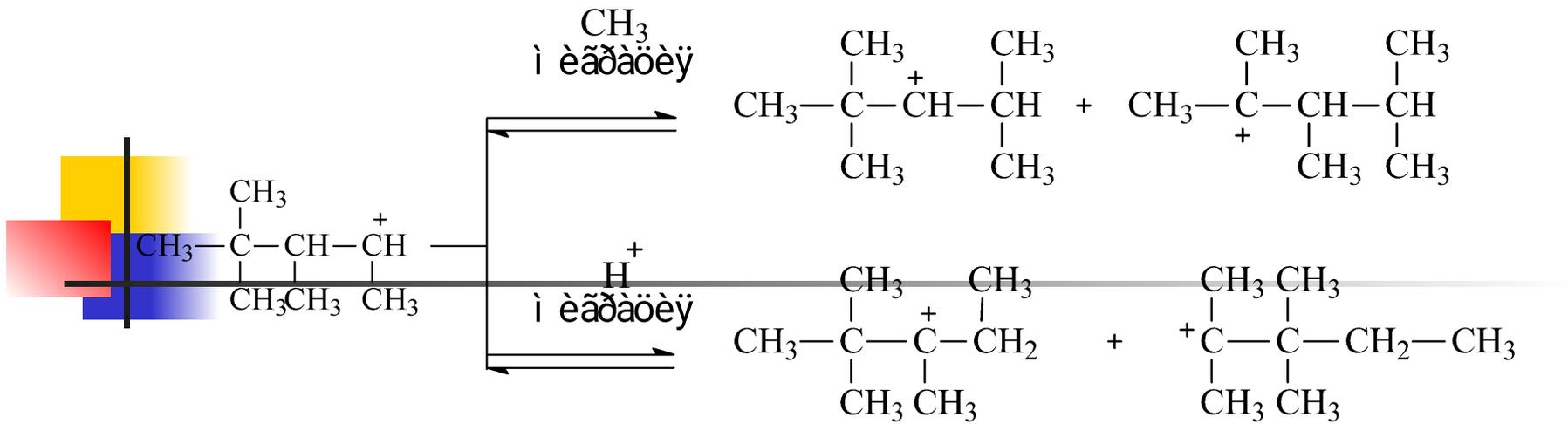


компонент моторного топлива

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

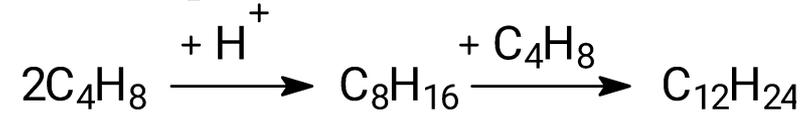
**Механизм реакции гетерогенный (электрофильное присоединение)
осложнен реакцией изомеризации**





трет-бутилкатион

Катионная полимеризация олефина:



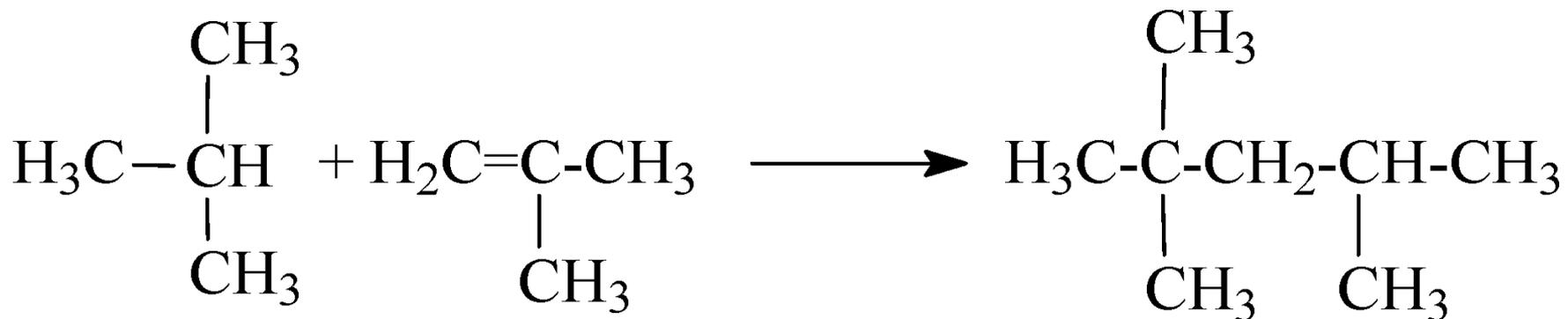
Подавление побочных процессов:

1. Избыток *изо*-парафина по отношению к олефину **4:1 – 6:1**
2. Регулирование температуры
 - H_2SO_4 0-10 °C
 - HF 20-30 °C

Алкилирование изо-алканов алкенами

Синтез изо- октана

Условия: 98-99% H_2SO_4 5-15°C,
эф. кат. HF , 25-35°C $\text{D} = 0,6$ ÷ 1 ÷ 2

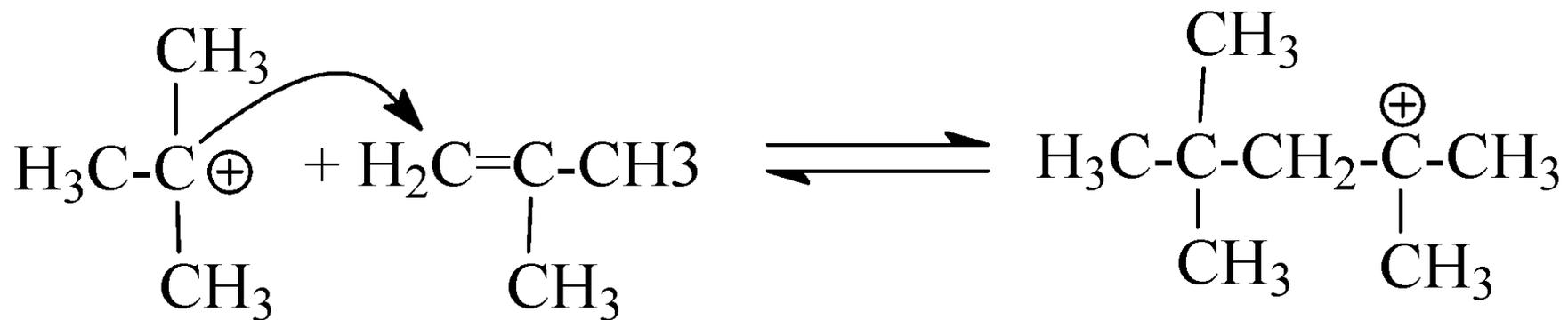
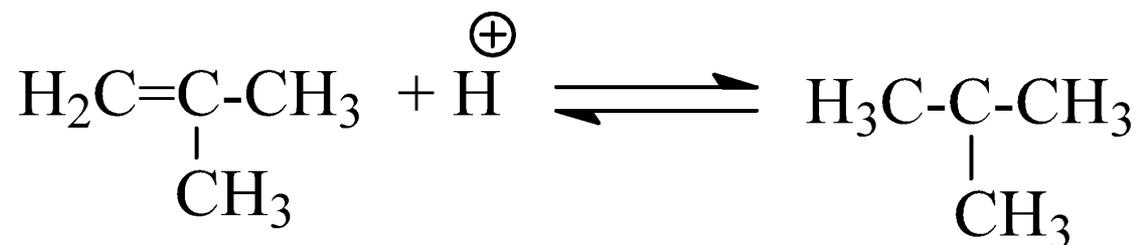


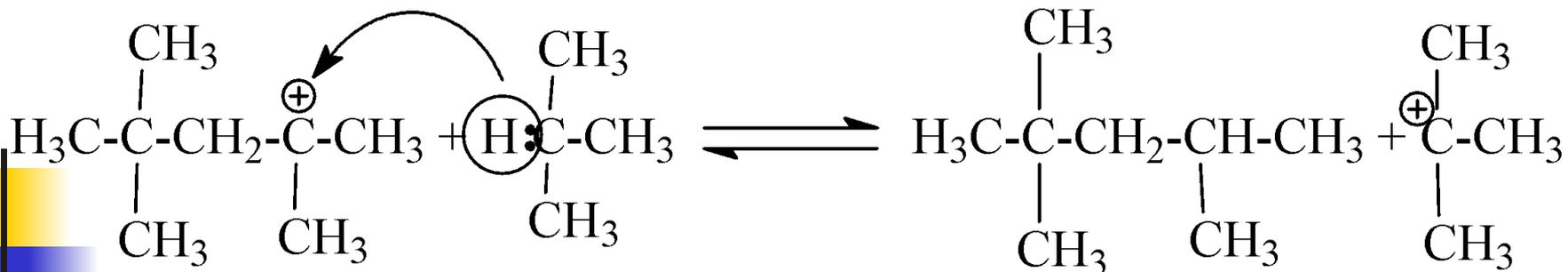
Изо-бутан

изо-бутилен

ИЗО-ОКТАН

Механизм реакции алкилирования

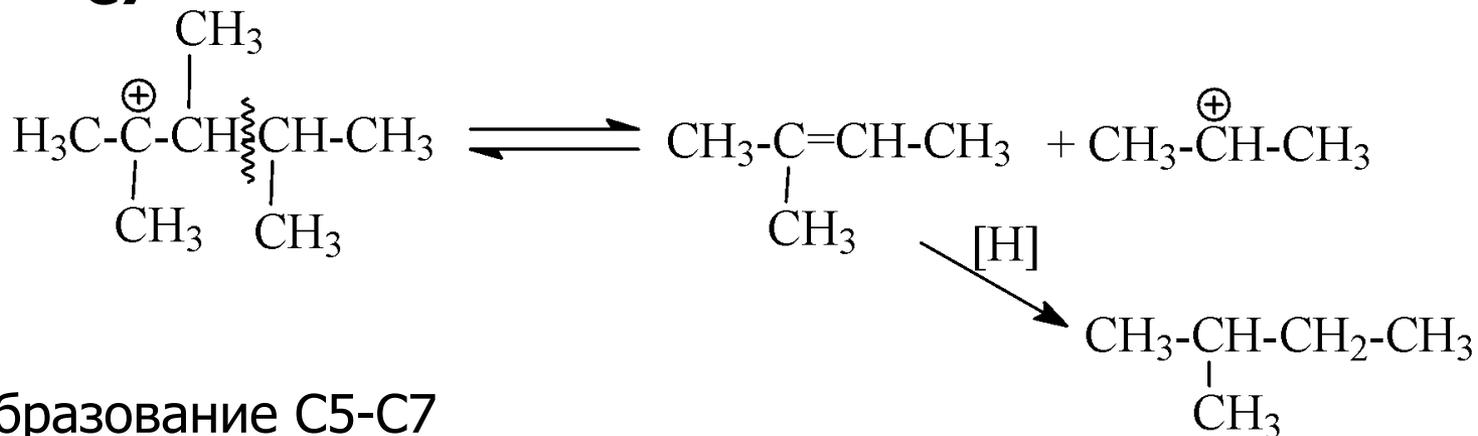




ПП: полимеризация изо-бутилена

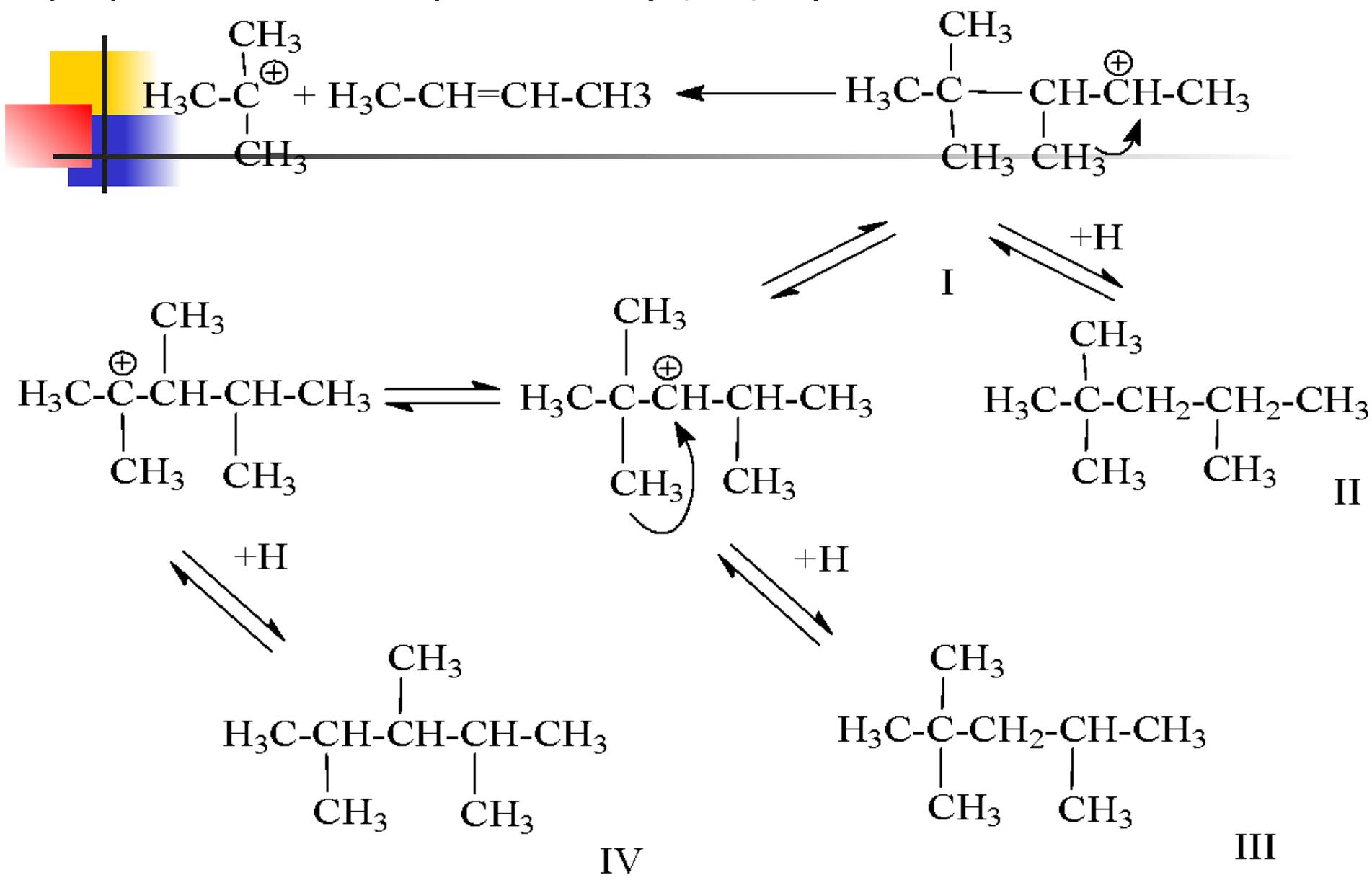
Избежать ПП: трехкратный избыток изо-бутана

ПП: другие изомеры изо-октана и изо-алкана C5-C7



Образование C5-C7

В промышленности алкилирование изо-бутана проводят смесью бутенов
 Образуется смесь изомеров октана (II, III, IV):



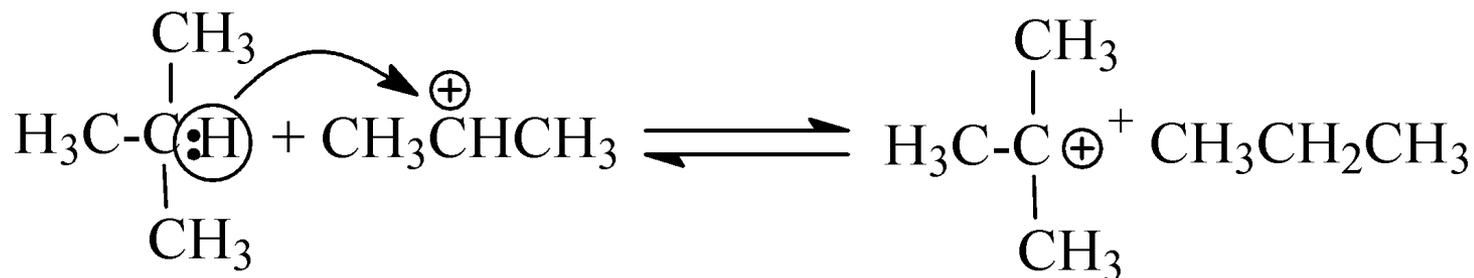
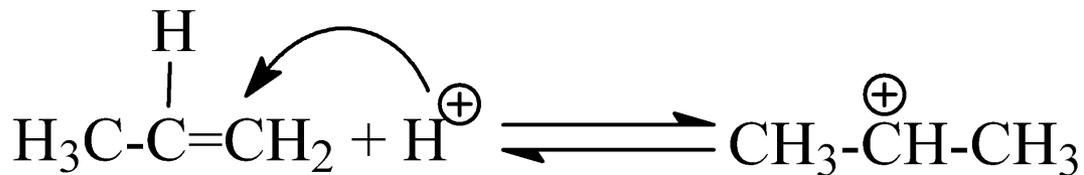
Синтез триптана, неогексана,

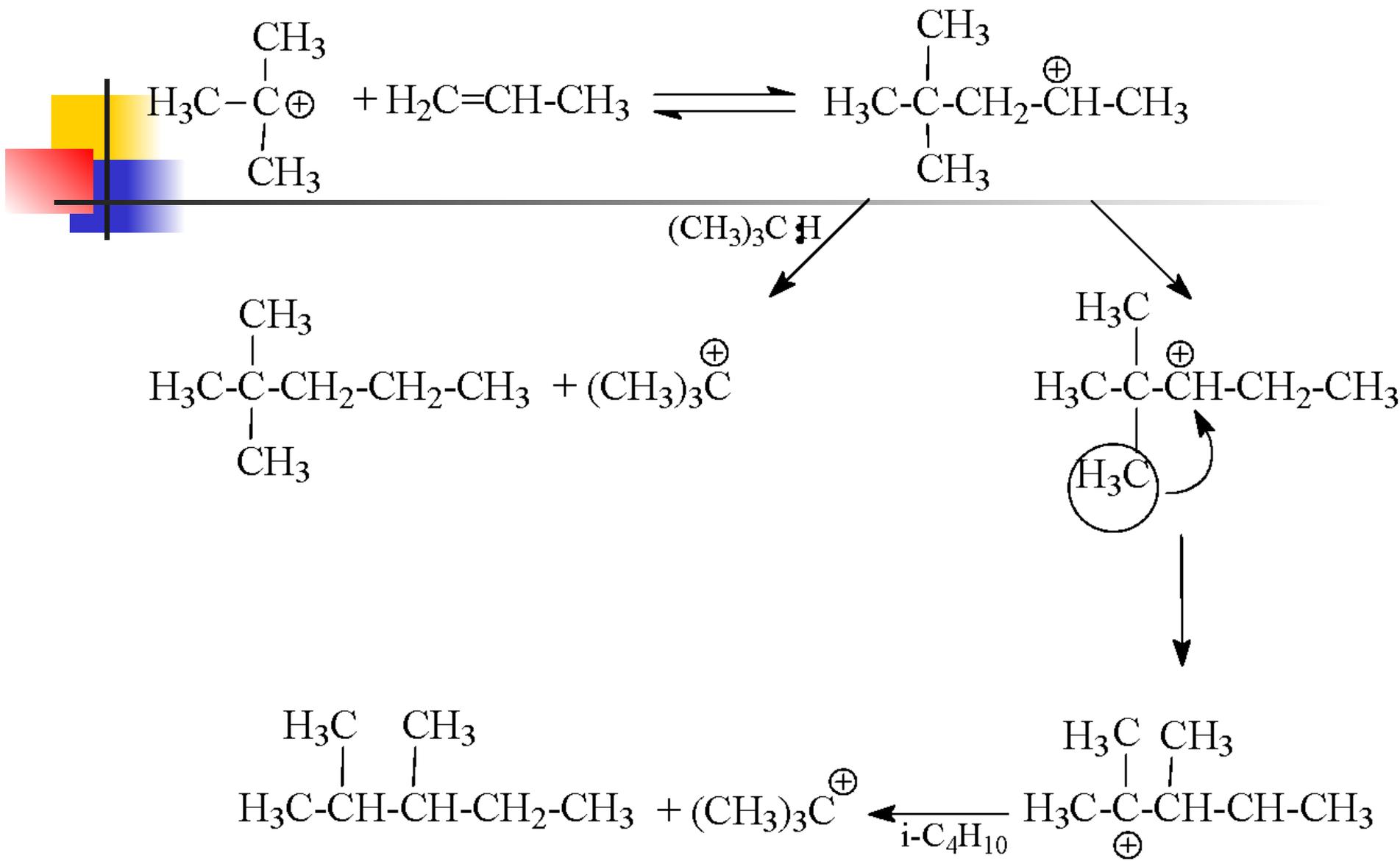
2,3- диметилбутана

Триптан (изомер гептана) – образуется при каталитическом алкилировании изобутана

пропиленом

HF, 10°C

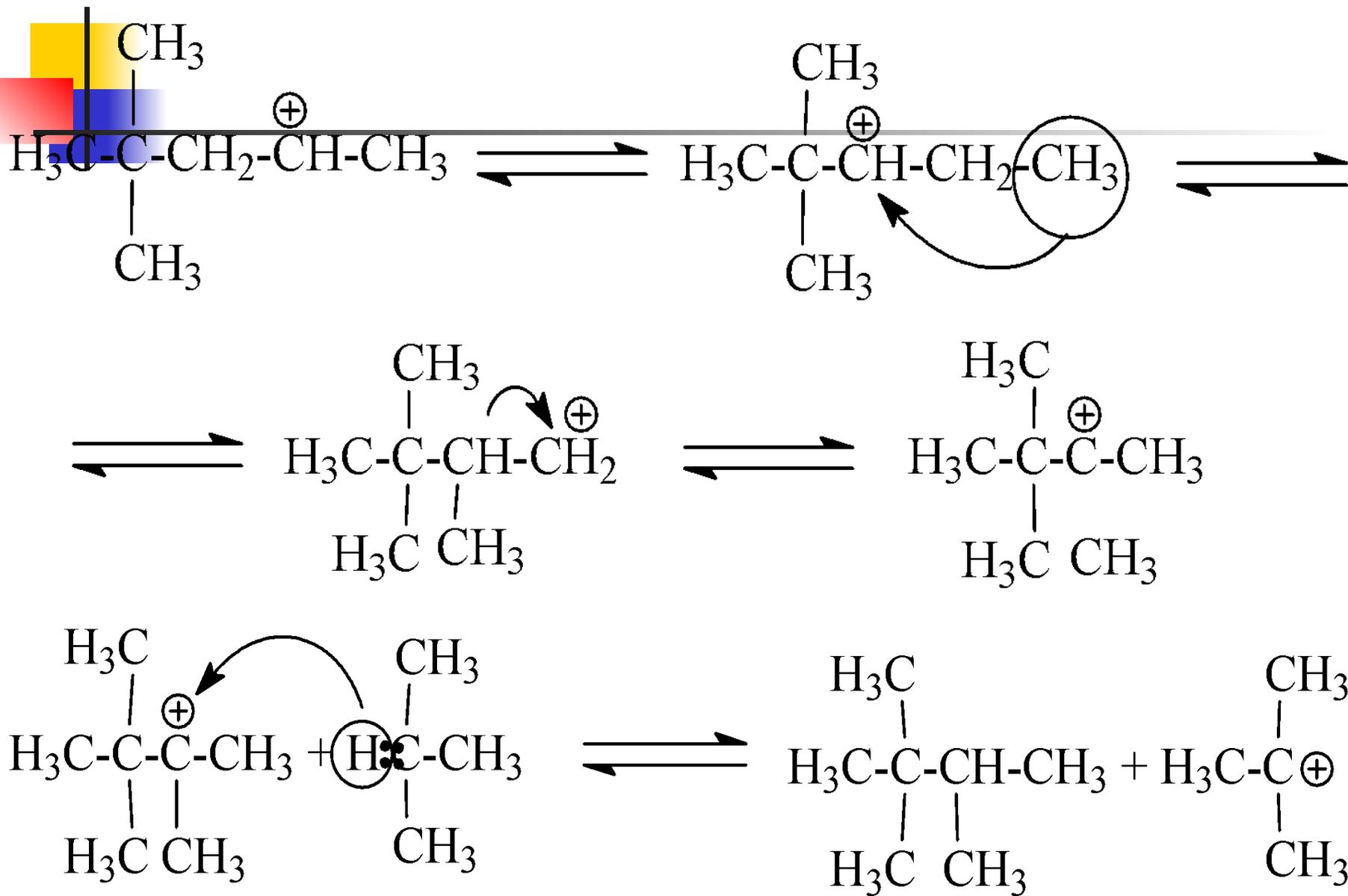




2,2- и 2,3-диметилпентаны - основные продукты реакции

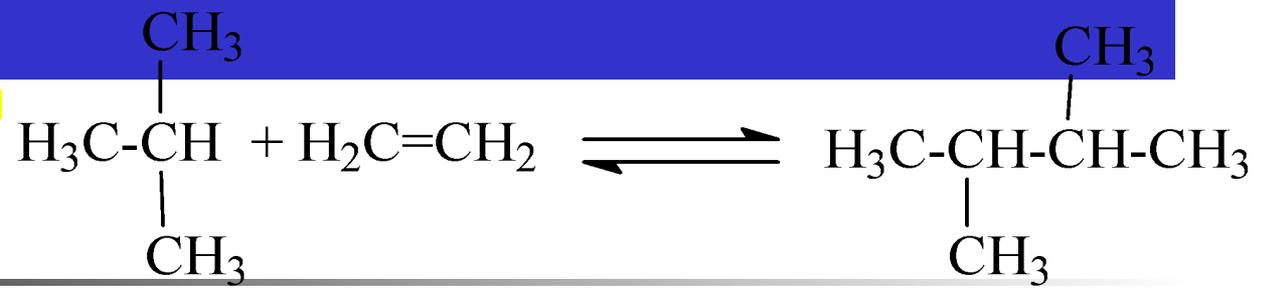
Образование триптана объясняется

схемой:

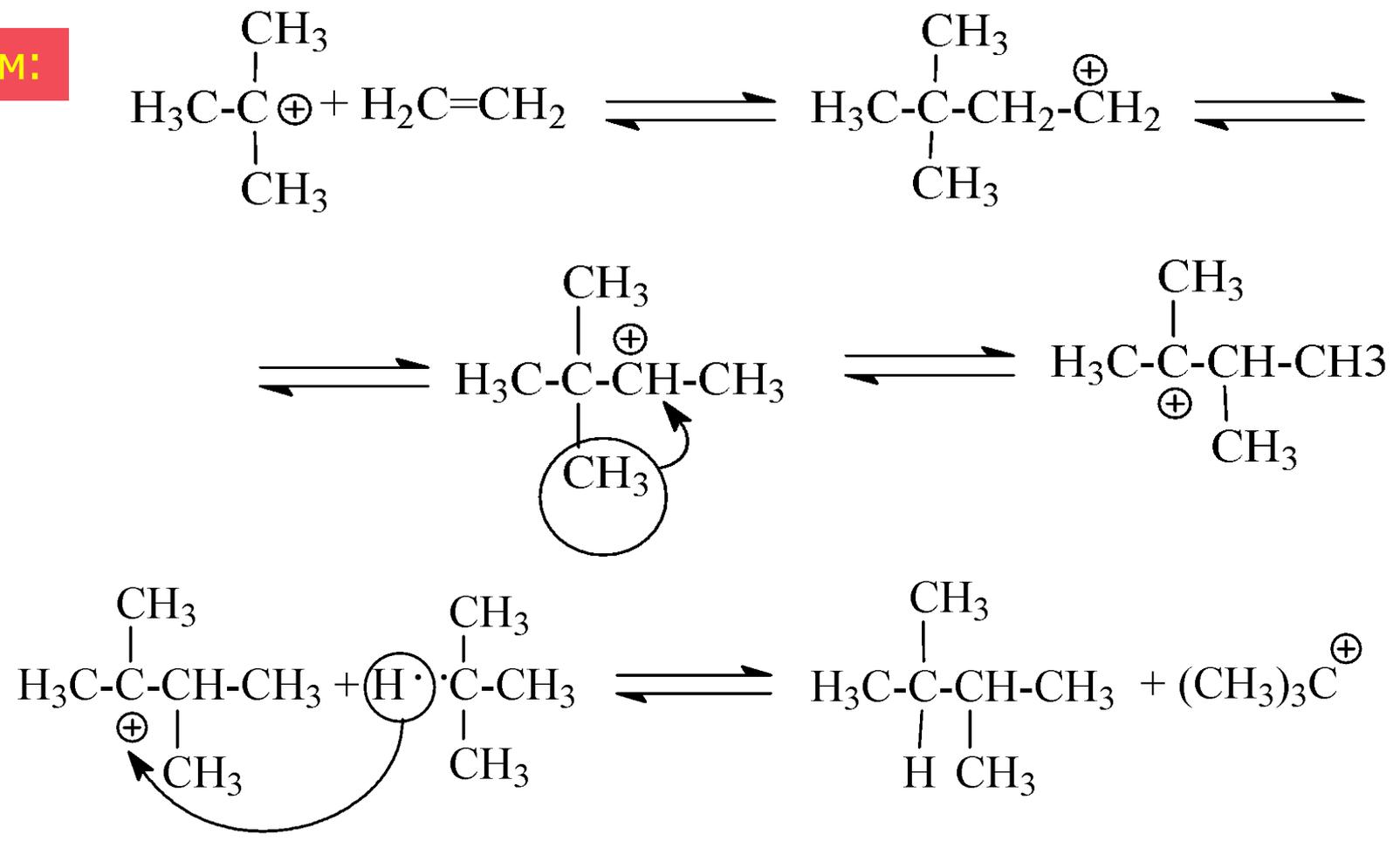


Получение 2,3- диметилбутана каталитическим алкилированием

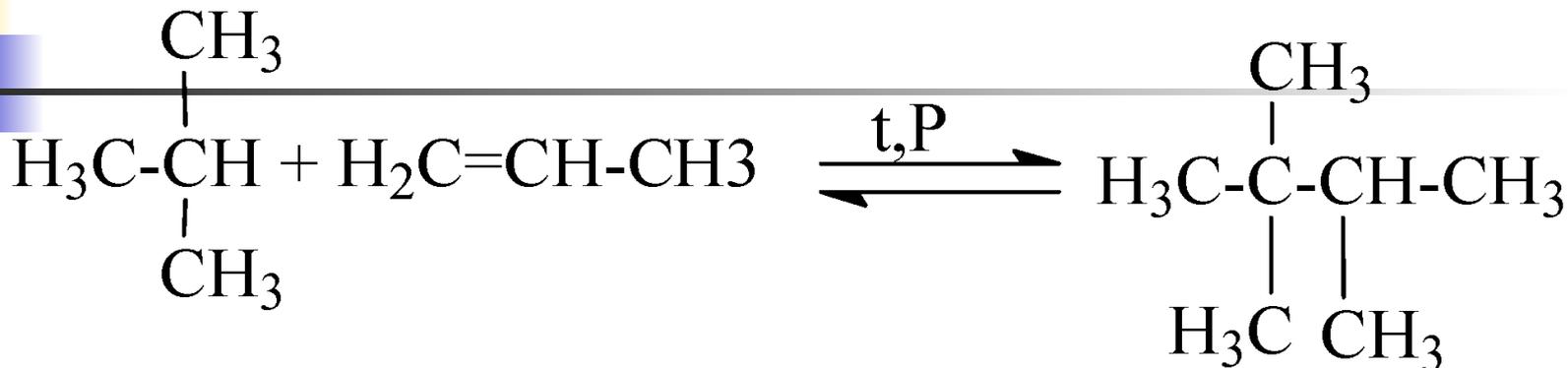
изо-бутана этиленом



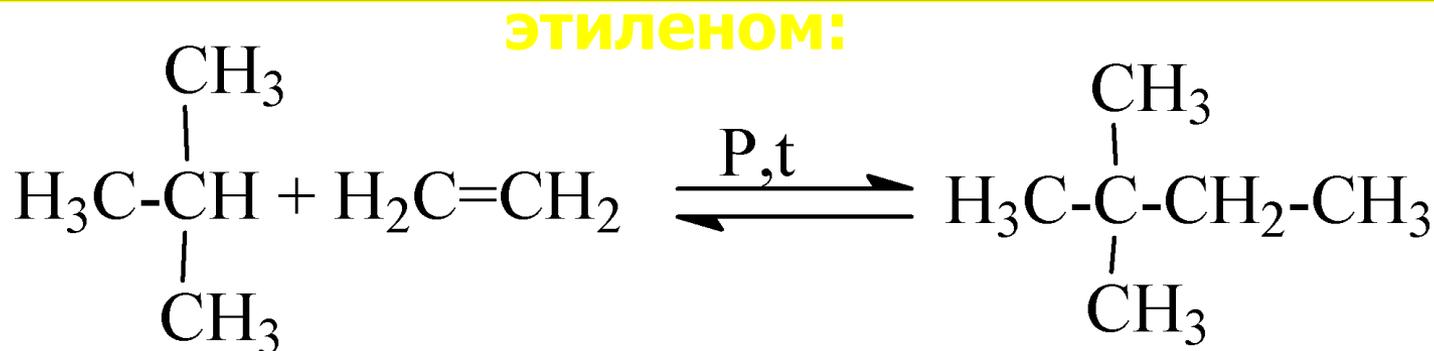
Механизм:



Триптан можно получить
термическим алкилированием зо-бутана
пропиленом:

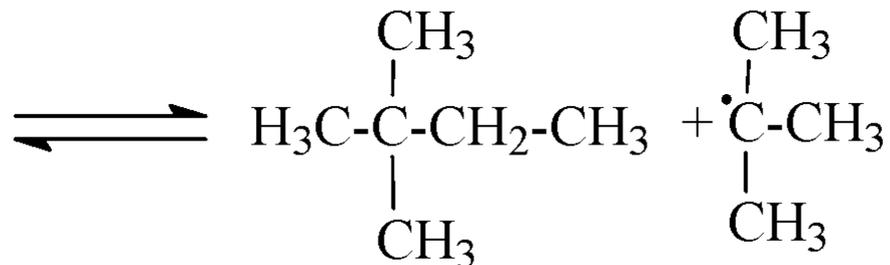
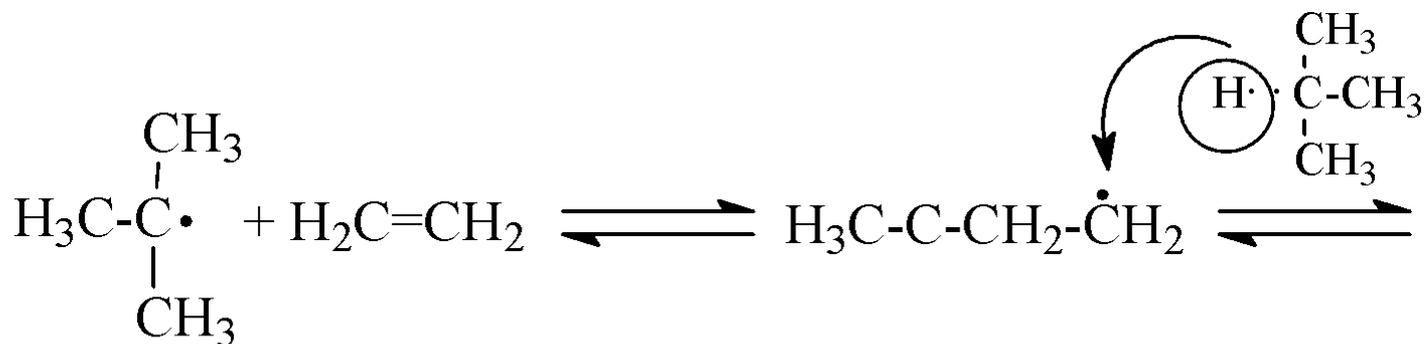
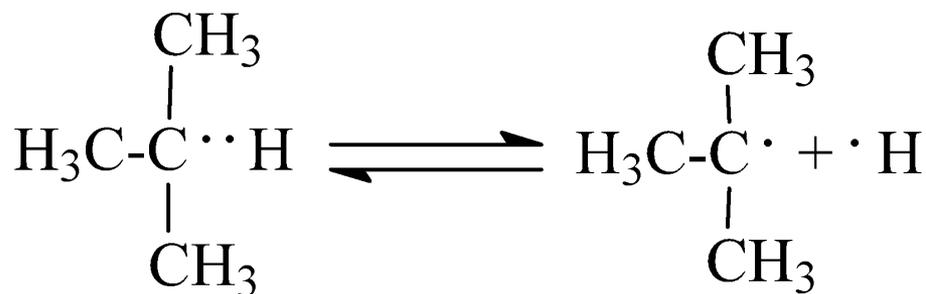


Неогексан можно получить
термическим алкилированием изо-бутана



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

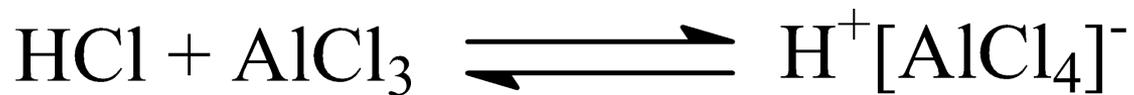
Катализаторы изомеризации в

промышленности:

AlCl_3 или Бифункциональные (Pt на цеолите или окиси Al)

HCl и олефины применяют в качестве

промоторов:



Роль олефина как промотора - в образовании карбокатиона

Низкотемпературная изомеризация

=

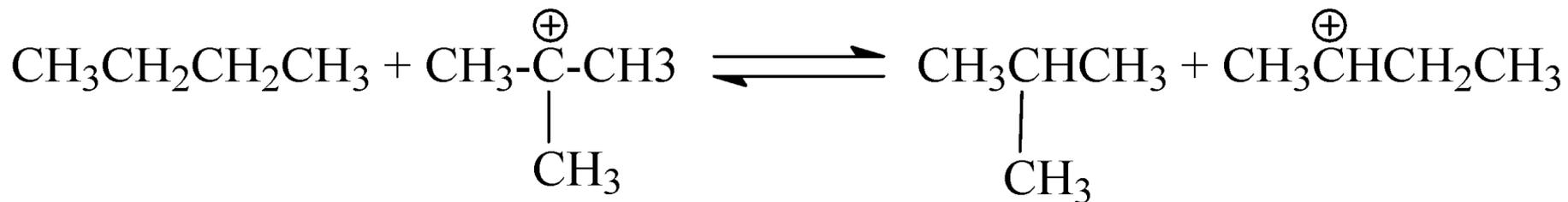
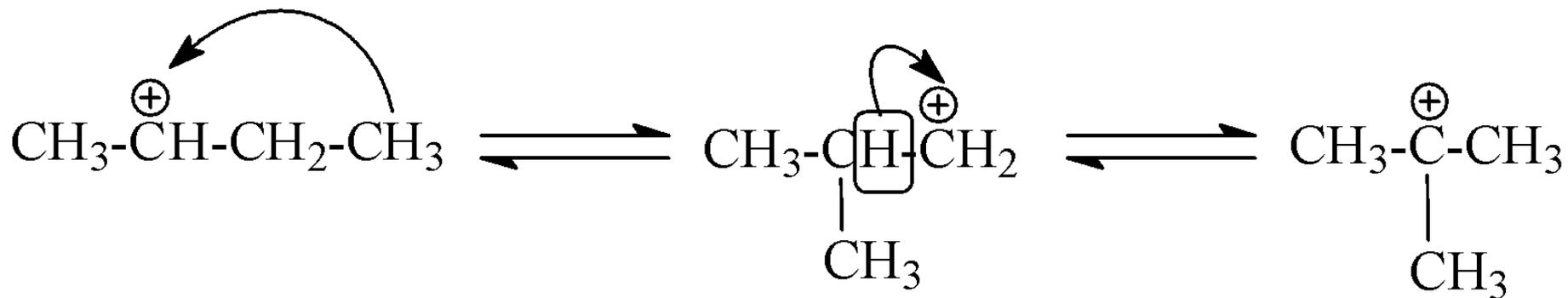
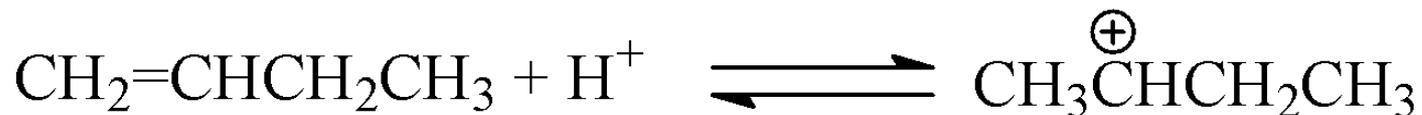
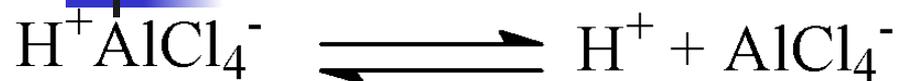
Термодинамически обеспечивается более глубокую изомеризацию и образование сильноразветвленных изо-алканов

В зависимости от условий предлагается 3 механизма изомеризации

Механизм изомеризации

(1)

В присутствии олефинов и AlCl_3



В присутствии катализаторов – сверхкислот:



в атмосфере водорода

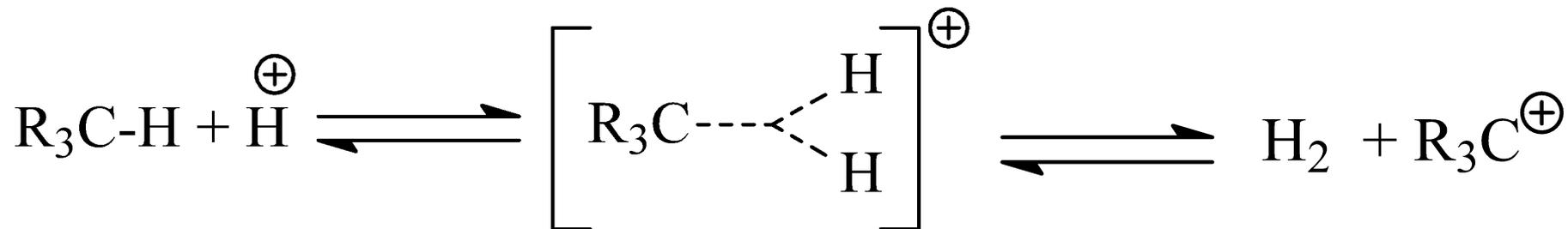
Изомеризация протекает быстро (часы), невысокие T 20-50°C

Образуются сильноразветвленные изо-алканы

Механизм изомеризации

(2)

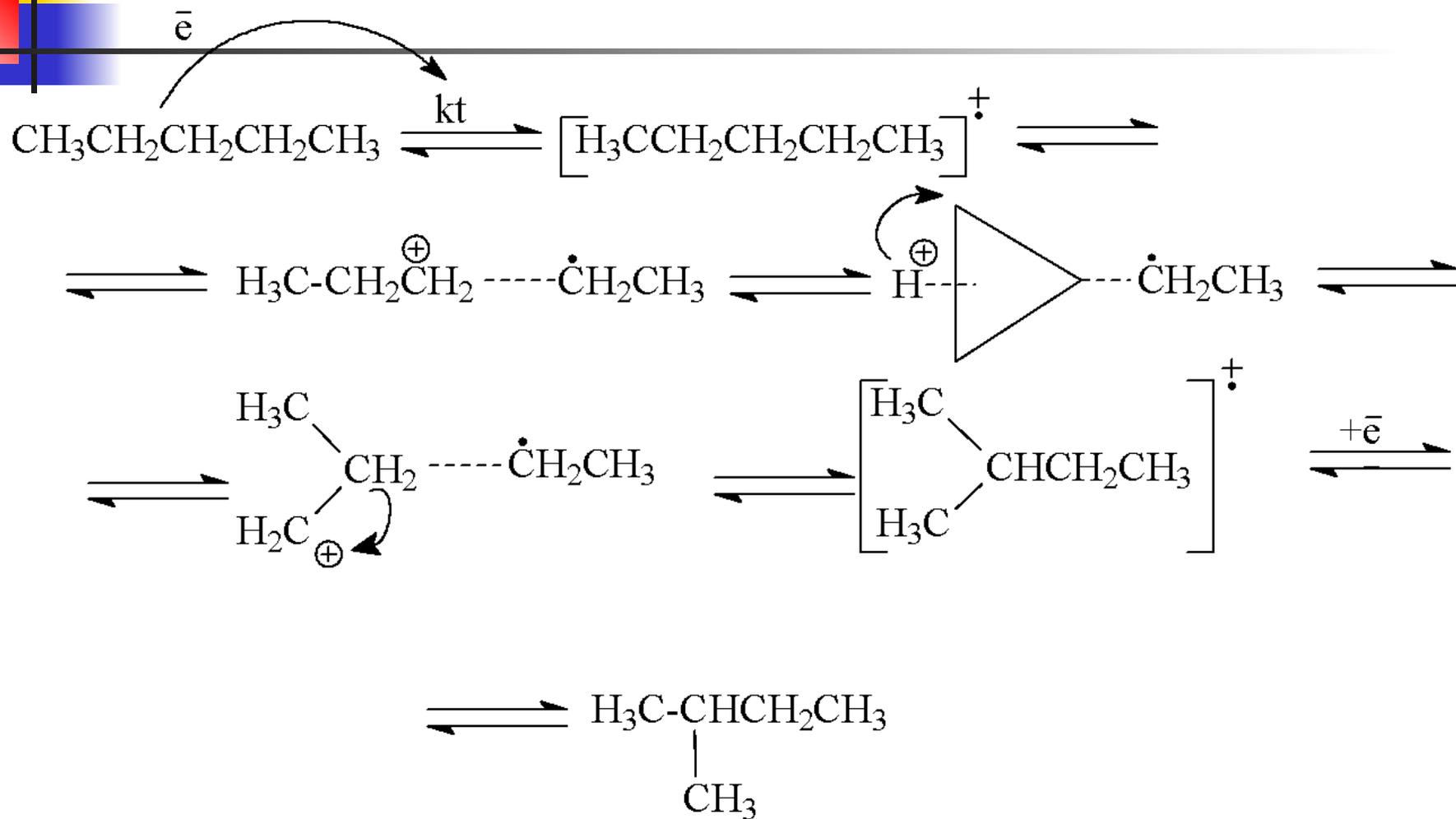
В присутствии сверхкислот



Катион-радикальный механизм изомеризации

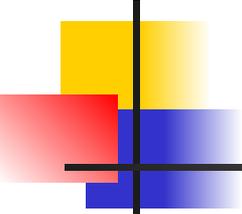
(3)

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°C
Давление водорода 2-7 МПа

Наряду с изомеризацией протекает гидрирование аренов и гидроочистка

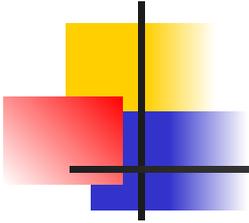
Изомеризация высш.алканов на бифункциональных катализаторах
протекает с участием дегидрирующих (Pt)
и кислотных (носитель) центров

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

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

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

Список рекомендуемой литературы



Контрольные вопросы

