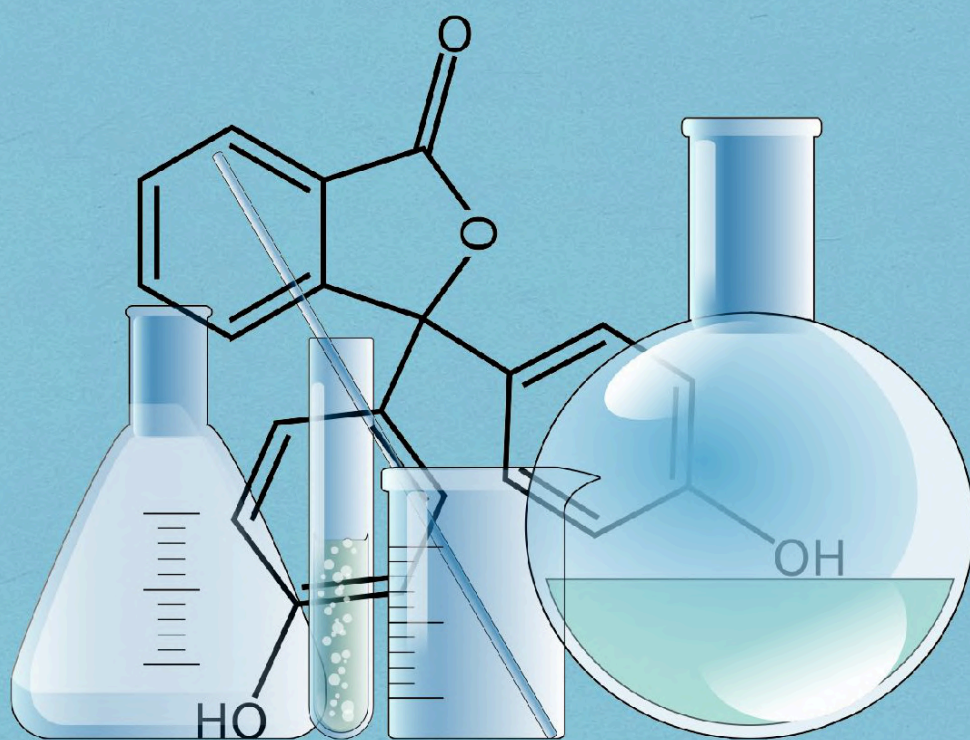




А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов

ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие



2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов

ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

*Допущено федеральным учебно-методическим
объединением в сфере высшего образования
по укрупненной группе специальностей и направлений
подготовки 18.00.00 «Химические технологии»
в качестве учебного пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по направлению
бакалавриата 18.03.01 «Химическая технология».*

Казань
Издательство КНИТУ
2019

УДК 661.7(075)
ББК 35.50/78я7
С17

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:
д-р хим. наук, проф. Р. А. Козловский
д-р хим. наук, проф. Н. И. Кольцов*

С17 **Самуилов А. Я.**
Промышленная органическая химия : учебное пособие / А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2019. – 368 с.

ISBN 978-5-7882-2733-7

Рассмотрены важнейшие процессы промышленной органической химии, такие как каталитический крекинг, алкилирование алкенов, бензола, фенолов, ароматизация высших и низших алканов, изомеризация парафинов.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука.

**УДК 661.7(075)
ББК 35.50/78я7**

ISBN 978-5-7882-2733-7

© Самуилов А. Я., Самуилов Я. Д., 2019
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Основу современных крупнотоннажных нефтехимических производств составляют такие процессы, как каталитический крекинг углеводородов, алкилирование непредельных и ароматических соединений, ароматизация высших и низших углеводородов, скелетная изомеризация алканов. Все эти процессы являются каталитическими. Их объединяет то, что они протекают с участием карбениевых ионов в качестве промежуточных продуктов. Часто на пути к образованию карбениевых ионов возникают неклассические карбониевые ионы. Для ряда регионов Российской Федерации эти процессы являются инновационными.

До настоящего времени в отечественной литературе не получили достаточного освещения вопросы механизма протекания перечисленных процессов, природы катализаторов и их принципов действия, кинетических и термодинамических закономерностей их протекания. Эти знания нужны не только для правильной эксплуатации существующих установок, но и для их совершенствования и разработки новых подходов к их практической реализации.

Упомянутые промышленные процессы не являются специфичными. Часто они сопровождаются большим количеством побочных процессов. Для практической реализации любого химического производства важно знать, каков механизм образования целевых и побочных продуктов. Эти знания являются базой для повышения селективности взаимодействий.

Настоящее пособие направлено на подробное освещение всех этих аспектов. Авторы надеются, что оно будет представлять интерес не только для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология», но и для широкого круга научных работников и специалистов в области промышленной органической химии.

Глава 1. ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

1.1. Что изучает промышленная органическая химия?

Задачей курса «Промышленная органическая химия» является всесторонняя характеристика органических реакций, которые лежат в основе крупнотоннажных промышленно реализуемых процессов.

Для понимания условий проведения тех или иных взаимодействий необходимым является знание термодинамических закономерностей реакций. Для промышленно осуществляемых процессов большое значение приобретает знание их механизма. Именно на основе знания механизма реакций можно понять, почему в ходе превращения образуются какие-либо побочные продукты. Из знания механизма взаимодействий возникают пути целенаправленного управления ходом процесса, направленные на уменьшение побочных реакций и увеличение специфичности и селективности реакций.

Знание кинетических закономерностей химических процессов является неременным условием для их промышленной реализации. Кинетические параметры реакций лежат в основе математической модели химического процесса, без которой является проблематичным его промышленное освоение.

Многие вопросы промышленной органической химии подробно рассмотрены в работах [1–6]. Для современной промышленной органической химии характерно ее инновационное развитие.

1.2. Основные инновационные направления промышленной органической химии

Под инновациями понимают нововведения в области техники, технологии, организации труда, управления. Они предполагают использование вновь появившихся результатов в различных сферах

науки, производства, которые могут привести к получению дополнительной выгоды (получение большей прибыли по сравнению с существующей, улучшение экологической обстановки, увеличение безопасности производства и т. д.).

Не следует отождествлять термины «инновации» и «наука», «творчество», «изобретение». В результате научных исследований открываются новые явления природы. Например, обнаруживаются новые направления протекания химических реакций, находятся лучшие условия осуществления тех или иных превращений, создаются новые катализаторы, обеспечивающие более высокий выход целевых продуктов и т. д. В ходе научных исследований затрачиваются средства на покупку реактивов, использование научной аппаратуры, оплату труда научных сотрудников. Результатами научных исследований могут быть отчеты, статьи в различных журналах, монографии. Научные исследования связаны с затратой средств. В ходе их проведения получают новые знания. Они сами по себе не приводят к получению дополнительной выгоды, ценности. Новые знания начинают приносить дополнительную выгоду тогда, когда их используют для создания каких-либо новых производств.

Творчество является видом деятельности, в ходе которого генерируются новые, не существовавшие ранее идеи. Сами по себе они не приносят никаких дополнительных благ. Но практическое воплощение новых идей с конкретные производства способно обеспечить получение дополнительных ценностей. Приведем следующие примеры.

В 1912 г. авторы работы [7] выдвинули идею о существовании особого типа химических связей – водородных связей. В настоящее время водородным связям посвящено очень большое количество публикаций. Целенаправленное формирование в массе полимеров водородных связей является важным методом получения материалов с высокими физико-механическими показателями [8].

В конце 1959 г. видный американский физик Р. Фейнман на заседании Американского физического общества прочитал лекцию на тему «Еще много места в самом низу» [9]. В ней Фейнман впервые выдвинул идею о возможности получения материалов с уникальными свойствами при использовании нанотехнологий. В настоящее время нанотехнологии пронизывают самые различные отрасли производства и приносят большой доход.

Изобретение является техническим решением в любой области, относящимся к продукту или способу его получения. Охранными документами результатов изобретений являются патенты. Сами по себе изобретения не приносят дополнительной пользы. Однако их практическое использование в какой-либо отрасли хозяйства способно дать существенный эффект.

Естественно, каждая отрасль промышленности имеет свои инновационные направления. Организация новых химических производств, модернизация старых предполагают выполнение принципов «зеленой химии». Целью «зеленой химии» является предотвращение загрязнения окружающей среды, создание более безопасных условий труда на химических предприятиях.

В настоящее время мировое производство товарной химической продукции исчисляется многими миллионами тонн в год. Химические реакции сопровождаются образованием не только целевых веществ, но и большого количества побочных продуктов. Наглядное представление об этом дают данные табл. 1.1.

Таблица 1.1

Соотношение побочных и целевых продуктов в различных секторах химической индустрии [10]

Сектор химической индустрии	Вес побочных продуктов / Вес целевых продуктов
Нефтепереработка	< 0.1
Основной химический синтез	$1 \div 5$
Тонкий химический синтез	$5 \div 50+$
Фармацевтика	$25 \div 100+$

Опираясь на данные табл. 1.1, не надо полагать, что нефтепереработка является наиболее благоприятной в экологическом плане отраслью. Масштабы нефтепереработки очень велики. Если в мире в 1980 г. перерабатывалось 60 млн баррелей нефти в день, то в 2017 г. эти объемы достигли 80 млн баррелей в день [11].

Бурное развитие химической индустрии приводит к существенному загрязнению окружающей среды. Реализация принципов «зеленой химии» должна предотвратить дальнейшее развитие этой тенденции. При этом может произойти увеличение себестоимости товарной

продукции. Однако эти потери перекрываются тем, что создаются условия для более здорового образа жизни. Это положение характеризует следующий пример. Для повышения октанового числа топлив долгое время использовали такие высокооктановые добавки, как тетраэтилсвинец, N-метиланилин, метил-трет-бутиловый эфир и т. д. Соединения свинца, которые находятся в выхлопе, загрязняют окружающую среду. Они вызывают поражение практически всех органов человека и животных. Не существует какой-либо пороговой концентрации свинца, которая считалась бы безопасной. В продуктах сгорания топлива с N-метиланилином содержится N-нитрозо-N-метиланилин, который обладает канцерогенными, мутагенными, тератогенными свойствами. Относительно метил-трет-бутилового эфира указывают, что человечество за всю свою историю не придумало более страшного яда, чем это соединение. Поэтому в развитых странах мира использование всех этих добавок в топливе запрещено. Топлива с высокими октановыми числами в настоящее время получают за счет целенаправленного изменения химической структуры углеводородов. Это приводит к удорожанию. Однако использование таких топлив не воздействует пагубно на окружающую среду, людей.

«Зеленая химия» является мощным стимулом инновационного развития химической индустрии. В работе [12] приводятся следующие направления развития технологии химических производств, которые основаны на использовании принципов «зеленой химии»:

1. Лучше предотвращать образование выбросов и побочных продуктов, чем заниматься их утилизацией, очисткой или уничтожением.
2. Стратегия синтеза должна быть выбрана таким образом, чтобы все материалы, используемые в процессе синтеза, в максимальной степени вошли в состав продукта.
3. Должны применяться такие синтетические методы, которые используют и производят вещества с максимально низкой токсичностью по отношению к человеку и окружающей среде.
4. Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы сохранить их функциональную эффективность при снижении токсичности.
5. Использование вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) по возможности должно быть сведено к минимуму (нулю).

6. Энергетические расходы должны быть пересмотрены с точки зрения их экономии и воздействия на окружающую среду и минимизированы. По возможности химические процессы должны проводиться при низких температурах и давлениях.

7. Сырье для получения продукта должно быть возобновляемым, а не исчерпаемым, если это экономически целесообразно и технически возможно.

8. Вспомогательные стадии получения производных (защита функциональных групп, введение блокирующих заместителей, временные модификации физических и химических процессов) должны быть по возможности исключены.

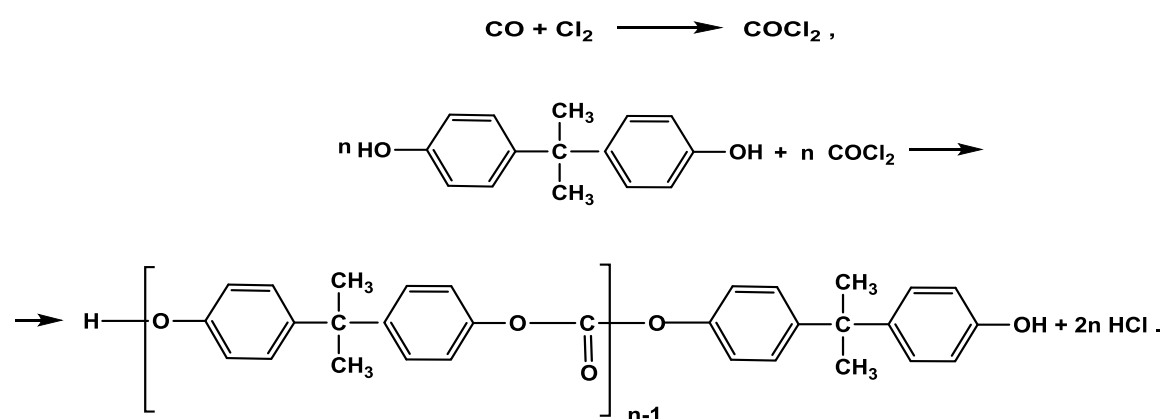
9. Каталитические системы и процессы во всех случаях лучше, чем стехиометрические.

10. Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы по окончании их функционального использования они не накапливались в окружающей среде, а разрушались до безвредных продуктов.

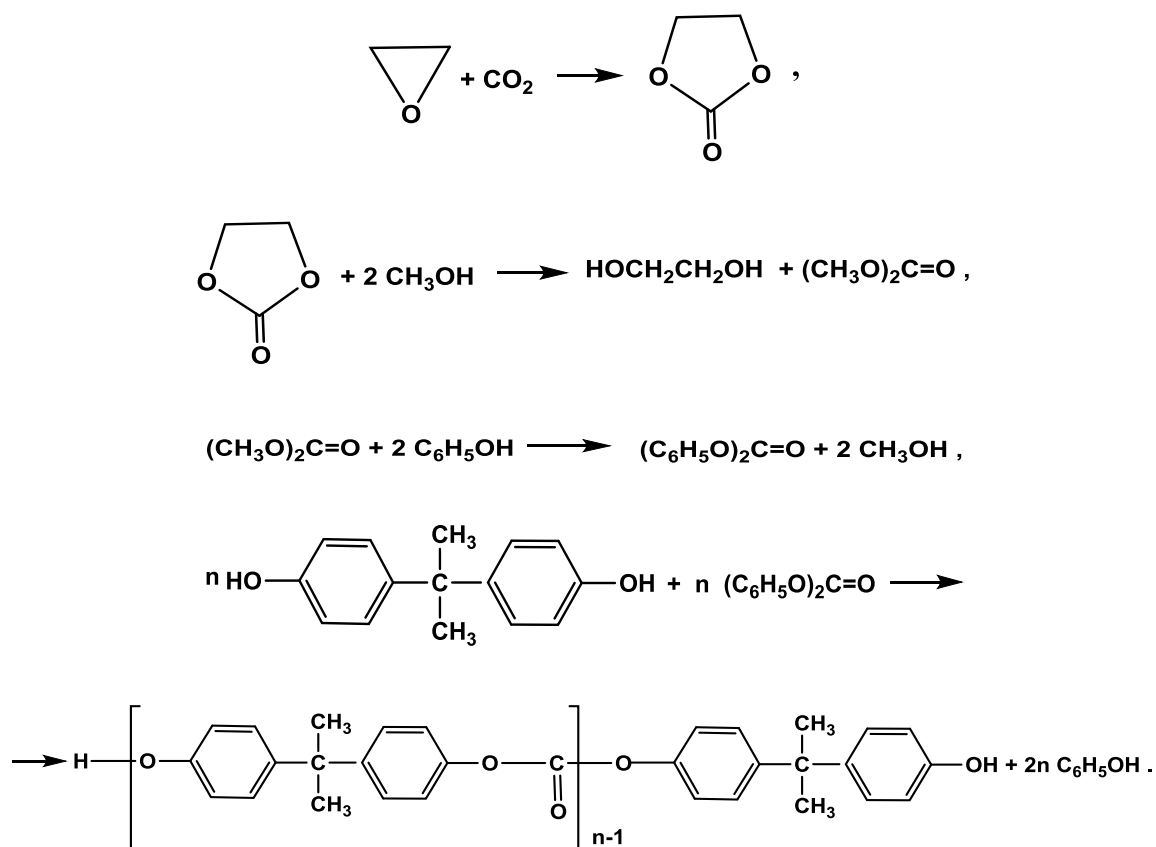
11. Вещества и их агрегатное состояние в химических процессах должны выбираться таким образом, чтобы минимизировать вероятность непредвиденных случаев, включая утечки, взрывы и пожары.

12. Нужны аналитические методы контроля в реальном режиме времени с целью предотвращения образования вредных веществ.

Проблемам «зеленой химии» в настоящее время посвящено большое количество литературы, в которой подробно рассматриваются все ее аспекты [13–19]. Как пример применения принципов «зеленой химии» приведем развитие технологии получения поликарбонатов. Первоначально их получали используя следующую цепь превращений [20]:

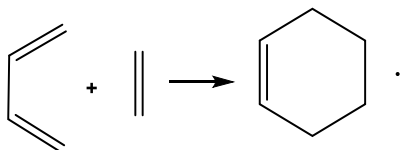


Оксид углерода, хлор, фосген относятся к высокотоксичным веществам. В ходе взаимодействия бисфенола А с фосгеном выделяется большое количество хлористого водорода, который необходимо утилизировать. Эти недостатки фосгенной технологии получения поликарбонатов стимулировали поиски альтернативных путей их получения. В результате была разработана технология, подробный анализ которой приведен в работе [21], основанная на следующих превращениях:



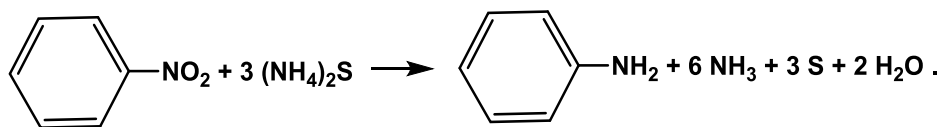
Данная технология не использует никаких высокотоксичных соединений, сравнимых с фосгеном. Достоинством этого подхода является его безотходность. Выделяющийся в ходе переэтерификации диметилкарбоната фенолом метанол используется для получения диметилкарбоната. Выделяющийся в ходе получения поликарбоната фенол используется для получения дифенилкарбоната. Образующийся в ходе переэтерификации этиленкарбоната метанолом этиленгликоль обладает спектральной степенью чистоты, что обуславливает его высокую стоимость. Взаимодействие бисфенола А с дифенилкарбонатом проводят в отсутствии растворителей. Технология основана на утилизации углекислого газа.

Как пример реакции, когда реагенты полностью входят в состав продуктов приведем реакцию Дильса–Альдера:

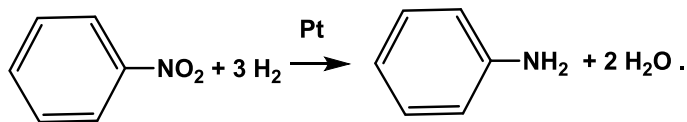


В ходе этого взаимодействия все атомы молекул реагентов входят в состав конечного продукта – циклогексена. Отметим, что миллионы тонн ароматических соединений, получаемых ежегодно синтетически, обязаны своим происхождением реакции Дильса–Альдера.

В качестве другого примера приведем получение анилина из нитробензола. В 1842 г. Н. Н. Зинин открыл, что при действии сульфида аммония на нитробензол образуется анилин:



Значимость этого открытия немецкий химик А. В. Гофман охарактеризовал следующими словами: «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то имя его и тогда осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии». В ходе этого взаимодействия из 4 молекул реагентов образуются одна молекула анилина и 11 молекул побочных продуктов. В настоящее время для получения анилина из нитробензола используют каталитическое восстановление молекулярным водородом:



Эта реакция может быть проведена при небольшом давлении водорода (3–5 атм) и при комнатной температуре. В ходе последнего процесса также участвуют 4 молекулы реагентов, однако в качестве продуктов на одну молекулу анилина приходится только две молекулы побочного продукта – совершенно безвредной воды. Для количественной характеристики полноты вхождения атомов молекул реагентов в состав

молекул продуктов предложено использовать два параметра – *E*-фактор и атомную эффективность [22].

E-фактор вычисляется в соответствии с выражением

$$E = \frac{\text{Масса побочных продуктов}}{\text{Масса целевого продукта}}.$$

Чем меньше величина *E*-фактора, тем более экологичным является процесс. Величина *E*-фактора для реакции восстановления нитробензола сульфидом аммония составляет 2,52, а для восстановления водородом – 0,39.

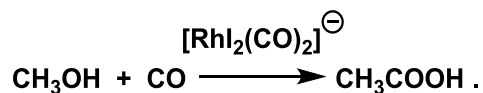
Атомная эффективность характеризует, какое количество атомов молекул реагентов входит в состав молекул продуктов. Ее вычисляют в соответствии с уравнением

$$\text{Атомная эффективность} = \frac{\text{Количество атомов в продукте}}{\text{Количество атомов в реагентах}} 100 \ \%.$$

Чем больше атомная эффективность, тем в большей степени используются атомы в молекулах реагентов для образования молекул целевого продукта. Атомная эффективность для восстановления нитробензола сульфидом аммония равна 42,4 %, а для восстановления молекулярным водородом – 70,0 %.

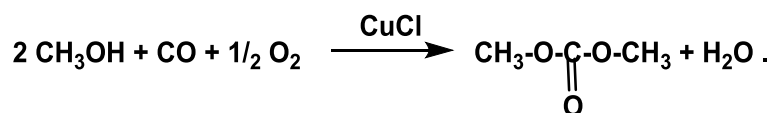
Другим примером применения принципов «зеленой химии» являются каталитические превращения на основе оксида углерода. Катализ долгое время определяли как явление изменения скоростей реакций под действием веществ, которые в ходе реакции остаются неизменными и не входят в состав продуктов. Данное определение далеко не полностью отражает возможности каталитических реакций. В настоящее время под термином «катализ» часто понимают явление ускорения скоростей реакций. Если же катализаторы вызывают замедление скоростей реакций, то в этом случае используют термин «ингибирование». На сегодняшний день реализовано множество направлений реакций, которые в отсутствие катализаторов вообще не протекают. Роль катализаторов в современной химии уже не сводится только к явлению изменения скоростей реакций. Катализаторы являются важнейшим средством, обеспечивающим протекание взаимодействия по тому или иному направлению.

Одним из важнейших способов получения уксусной кислоты, мировое производство которой превысило в 2016 г. 12 млн т, является взаимодействие метанола и оксида углерода в присутствии родийсодержащих катализаторов при 150–200 °С и давлении 30–40 атм [23]:



Атомная эффективность в этом каталитическом процессе достигает 100 %.

В присутствии соединений меди и кислорода метанол и оксид углерода образуют диметилкарбонат, нетоксичное соединение, используемое в бесфосгенных способах получения изоцианатов и поликарбонатов [24]:

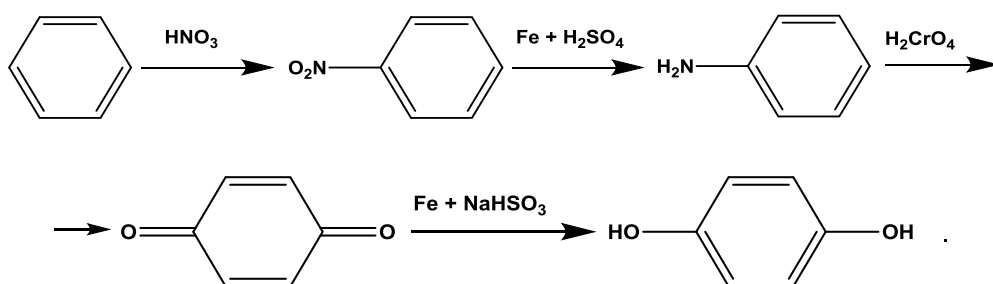


Атомная эффективность этого процесса равна 80 %. В виде побочного продукта образуется безвредная вода. Примечательной особенностью приведенных реакций является то, что они полностью основаны на синтез-газе.

Важность катализа в современной жизни общества можно оценить из того факта, что в развитых странах мира (США, Япония, Германия) треть валового национального продукта производится в сфере использования каталитических химических технологий.

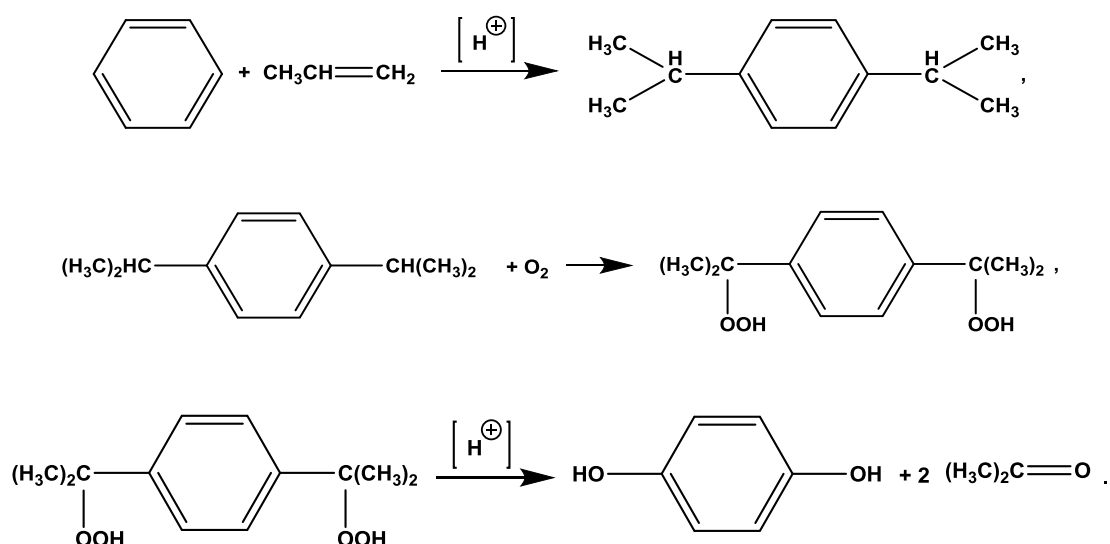
Эффективность использования каталитических химических технологий иллюстрирует также следующий пример.

Один из исторически первых способов производства гидрохинона, соединения, используемого как антиоксидант для стабилизации каучуков, ингибитор полимеризации виниловых мономеров, мономер для получения полимеров, основывался на следующей цепи превращений:



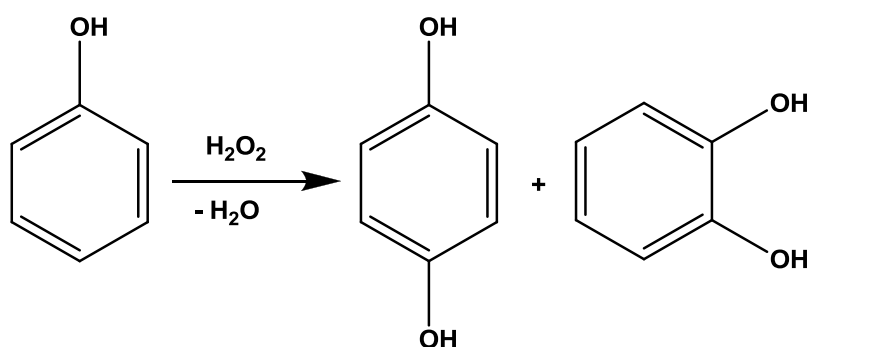
Эта многостадийная схема требовала использования большого количества оборудования, и она приводила к образованию 10 т неорганических солей на 1 т целевого продукта.

В дальнейшем производство гидрохинона было усовершенствовано. Оно включало получение п-диизопропилбензола, его окисление кислородом до бис-гидропероксида, кислотнокатализируемый распад бис-гидропероксида с образованием гидрохинона и ацетона:



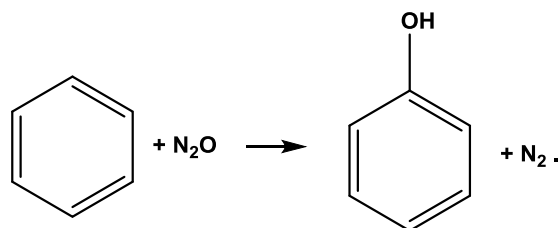
В данном процессе все стадии являются каталитическими. Эта схема позволила резко сократить количество отходов до 1 т на 1 т гидрохинона.

Новый процесс получения гидрохинона был разработан фирмой Enichem (Италия) – каталитическое ионное гидроксилирование фенола пероксидом водорода в присутствии гетерогенного катализатора – силиката титана:



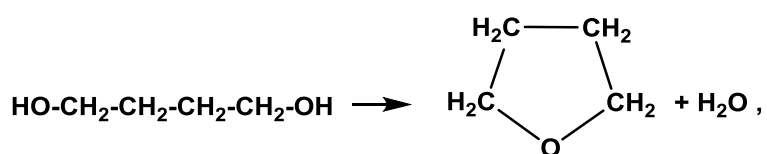
В ходе этого процесса получают два ценных продукта – гидрохинон и пирокатехин. В качестве побочного продукта в этом процессе образуется только вода. Отметим, что одна из современных технологий

получения фенола основана на окислении бензола закисью азота в присутствии цеолитов как катализаторов:

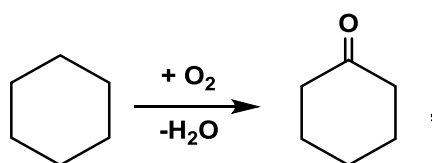


Процесс проводится при 400–500 °С. Время контакта составляет 1–2 с. За этот промежуток времени 97–98 % бензола превращаются в фенол. Важной особенностью этого процесса является использование закиси азота, которая в настоящее время в мире образуется в количестве 10 млн т в год как побочный не утилизируемый продукт. Практически все это количество закиси азота выбрасывается в атмосферу. Парниковый эффект закиси азота в 100 раз превосходит эффект углекислого газа. В этой технологии закись азота превращается в ценный реагент. В ходе процесса закись азота превращается в молекулярный азот, который является основным компонентом воздуха.

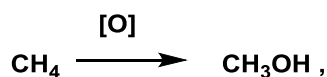
Рассмотрению ряда важных новых каталитических процессов в органической химии посвящена работа [25]. Многие химические превращения проводятся в растворах. Разделение растворителей и продуктов реакций, регенерация растворителей сопровождаются их частичной потерей. В настоящее время начали использоваться растворители, такие как сверхкритический углекислый газ [26–28], сверхкритическая вода [29] и т. д. Эти растворители являются экологически чистыми. Сверхкритическая вода как растворитель успешно использована в дегидратации бутандиола-1,4 в тетрагидрофуран:



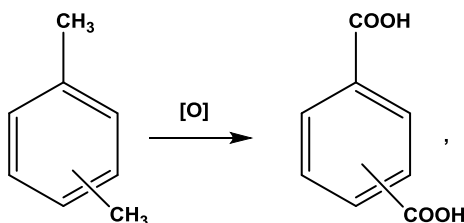
в окислении циклогексана в циклогексанон:



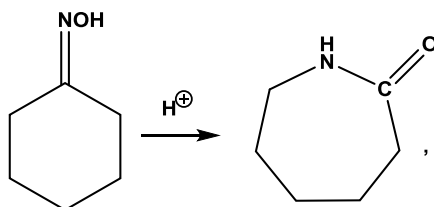
метана в метанол:



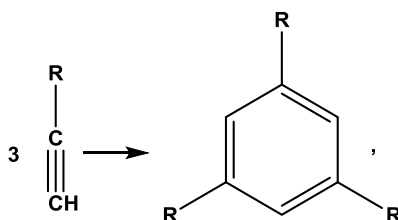
ксилолов во фталевые кислоты:



в бекмановской перегруппировке оксима циклогексанона в ϵ -капролактам:



циклотримеризации ацетиленов в производные бензола:



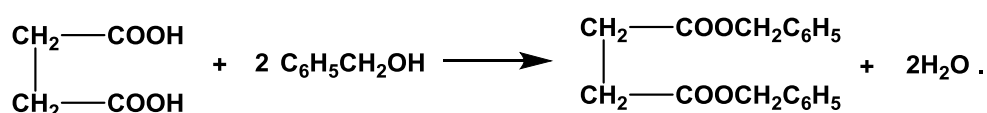
и т. д. [29] Успешно развиваются безрастворные методы получения органических соединений [30]

Другим важным направлением инновационной промышленной органической химии является использование новых физических принципов в функционировании производств. Среди этих направлений укажем на микроволновые технологии [31–33], сонохимию [34–36], механохимию [37], мембранные технологии [38, 39] и др.

Микроволновые технологии основаны на том, что при облучении химических соединений электромагнитными волнами определенной частоты можно вызвать их переход с одного вращательного уровня на другой. Эти переходы сопровождаются возбуждением и колебательных уров-

ней. Возбуждение колебательных уровней увеличивает амплитуду колебаний атомов в молекуле. Это приводит к ослаблению прочности химических связей между атомами в молекуле. В ходе реакции приходится тратить меньше энергии на разрушение связей. Поэтому такие возбужденные молекулы обладают повышенной реакционной способностью. Описанное выше явление получило название нетермического эффекта микроволнового облучения. Важным достоинством микроволновых технологий является то, что энергия микроволн расходуется только на разогрев молекул реакционной среды (вращательных, колебательных температур) не тратится на разогрев аппаратуры. Это позволяет снизить энергетические затраты на проведение химического процесса.

Микроволновое облучение позволяет ускорить протекание многих реакций. Примером может служить получение дибензилового эфира янтарной кислоты, используемого как пластификатора полимерных материалов:



На рис. 1.1 приведен характер изменения кислотного числа при проведении этой реакции в термических условиях и при микроволновом облучении [40].

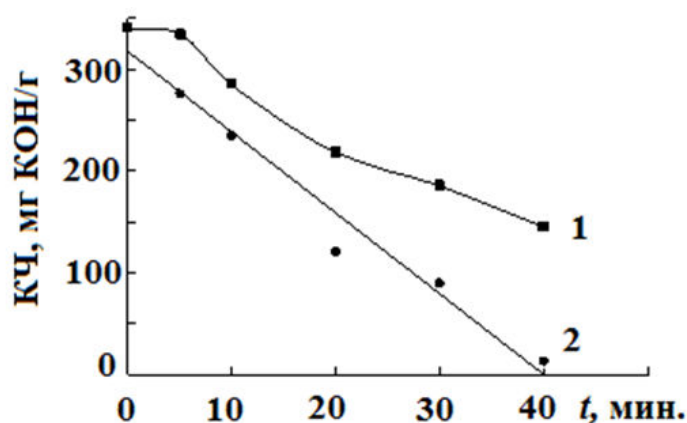
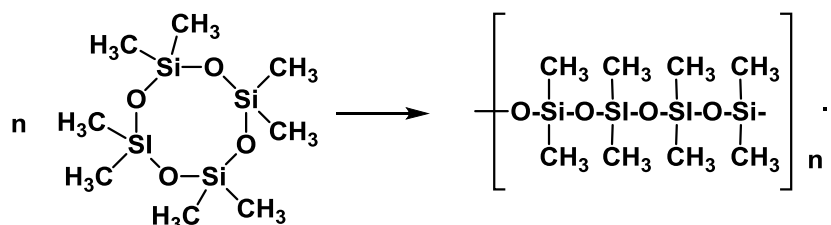


Рис. 1.1. Зависимость изменения кислотного числа (КЧ) от времени (t) в реакции янтарной кислоты с бензиловым спиртом: 1 – Термические условия, 2 – микроволновое облучение. Соотношение начальных концентраций янтарной кислоты и бензилового спирта (моль) 1:2,2. 180 °С [40]

Как следует из данных, приведенных на рис. 1.1, при микроволновом облучении через 40 мин реакция практически протекает нацело. В термических же условиях за это время кислотное число уменьшается только на 53 %.

Другим примером может служить полимеризация с раскрытием цикла октаметилциклотетрасилоксана (D_4):



На рис. 1.2 приведены кинетические кривые полимеризации D_4 в термических условиях и при микроволновом облучении [41].

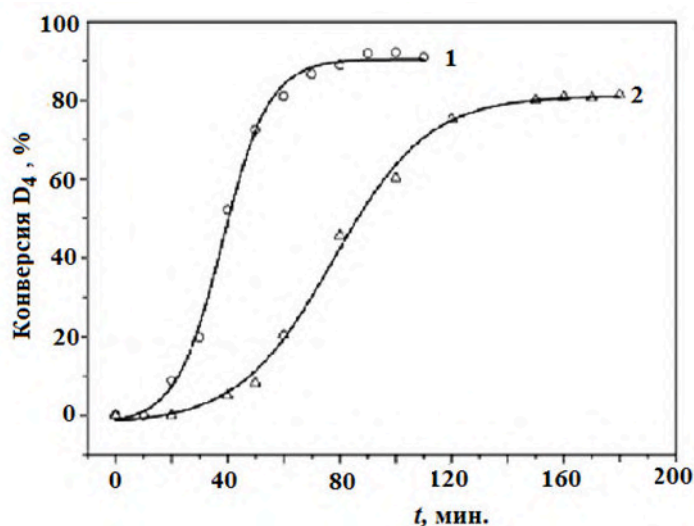


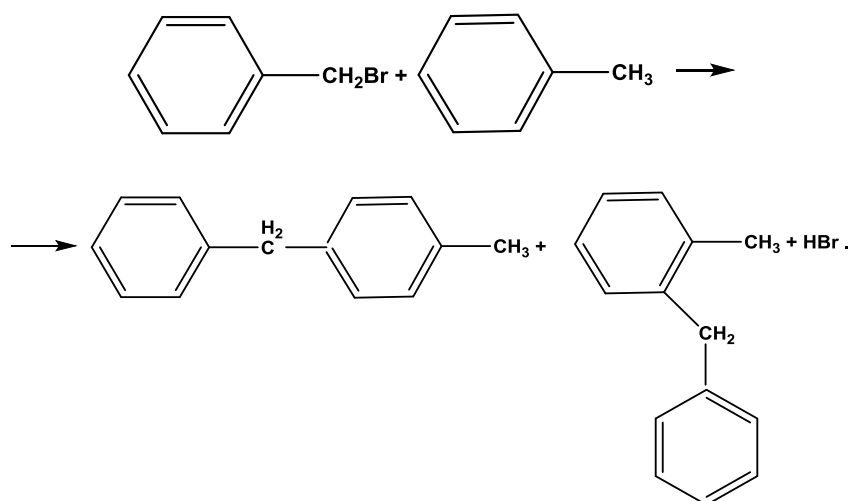
Рис. 1.2. Кинетические кривые конверсии D_4 при микроволновом облучении (1) и термической полимеризации (2) [41] 130 °C

Данные рис. 1.2 указывают на то, что полимеризация D_4 при микроволновом облучении протекает значительно быстрее, чем в термических условиях. Авторы работы [41] отмечают, что при микроволновом облучении полимеризация становится менее равновесной, чем в термических условиях.

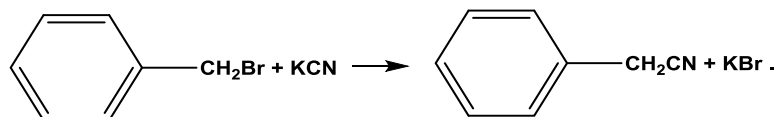
Сонохимия (звукохимия, ультразвуковая интенсификация химических реакций) основана на том, что при облучении реакционной

смеси ультразвуком в ней образуются пузырьки, диаметр которых не превышает 0,1 мм. В этих пузырьках могут оказаться молекулы реагирующих веществ. Возникающие пузырьки имеют ограниченное время жизни. Они быстро схлопываются. Данный процесс сопровождается резким возрастанием давления в объеме бывшего пузырька – оно достигает тысяч атмосфер. Одновременно в этом локальном объеме происходит рост температуры. Эти эффекты способствуют быстрому взаимодействию молекул реакционной смеси, если они находились в кавитационном пузырьке.

Отметим, что одни и те же реагенты в термических условиях и при облучении ультразвуком могут взаимодействовать совершенно по разным направлениям. Так, например, смесь бензилбромида, толуола, цианистого калия и оксида алюминия при механическом перемешивании при 50 °С приводит к образованию *o*- и *n*-бензилтолуолов с выходом 75 % [42]:



При облучении ультразвуком (25 кГц, 200 Вт) при той же температуре с выходом 71 % образуется бензилцианид [42]:



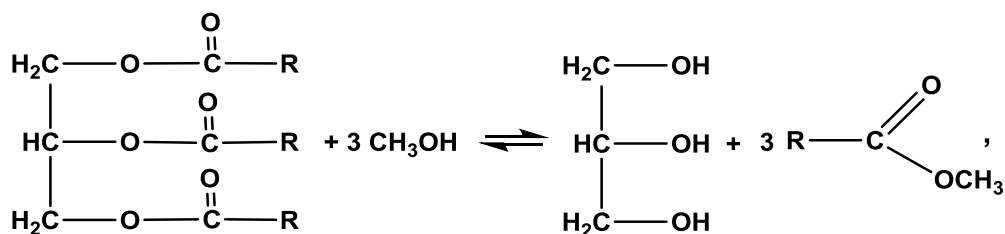
Эмульсионную полимеризацию акрилатов проводят, как правило, в присутствии радикальных инициаторов. Как показано в работе [43], при применении ультразвука эмульсионная полимеризация метилметакрилата, бутилакрилата успешно осуществляется в присутствии хло-

рида додецилтриметиламмония без использования радикальных инициаторов. При 30 °С за 80 мин при облучении ультразвуком (20 кГц) образуются устойчивые латексы с диаметром полимерных частиц 40–150 нм и молекулярной массой 10^6 Д [43] Авторы полагают, что при облучении ультразвуком происходил гомолиз воды:



Образовавшиеся гидроксил-радикалы и атомы водорода в дальнейшем иницируют процесс полимеризации акрилатов [43].

В работе [44] использовали комбинацию микроволнового и ультразвукового излучения для проведения переэтерификации растительных масел метанолом (производство биодизеля):



где R – высшие углеводородные радикалы.

Схема установки проведения процесса переэтерификации растительных масел метанолом приведена на рис. 1.3.

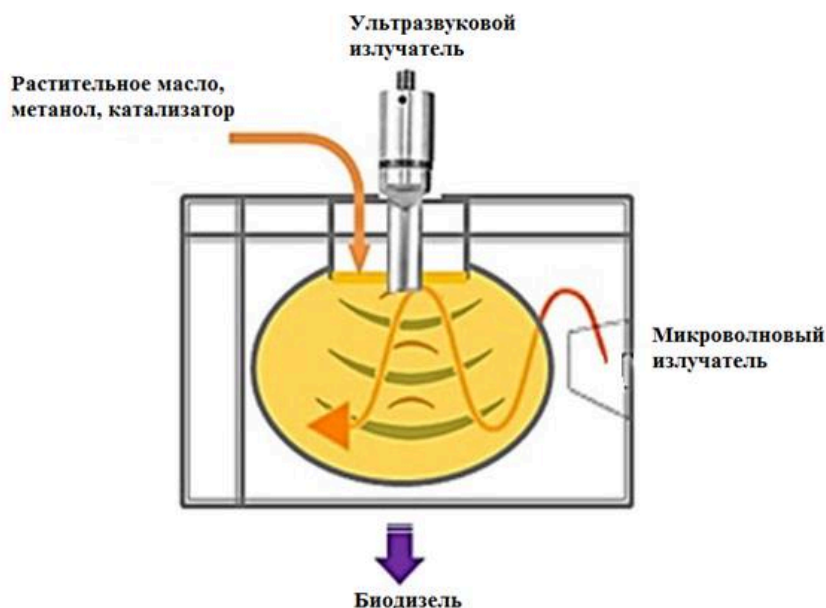


Рис. 1.3. Схема установки для переэтерификации растительных масел метанолом при облучении микроволнами и ультразвуком [44]

Оптимальное соотношение растительных масел и метанола составляло 1:6 (моль). В качестве катализатора использовали 0.75 % едкого натра. На рис. 1.4 приведена зависимость выхода биодизеля в зависимости от времени микроволновой и ультразвуковой обработки.

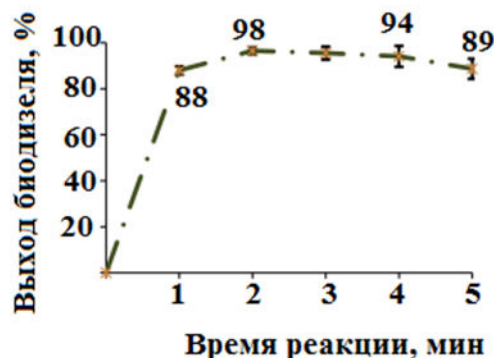


Рис. 1.4. Зависимость выхода биодизеля от времени микроволновой и ультразвуковой обработки [44]

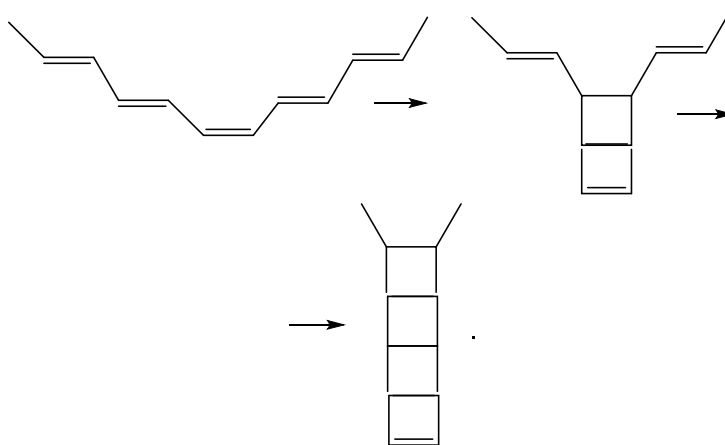
Как следует из данных рис. 1.4, комбинация микроволнового и ультразвукового излучений позволяет провести перэтерификацию растительных масел метанолом с практически количественным выходом за 2 мин.

Существенное возрастание скоростей реакций изоцианатов со спиртами при облучении ультразвуком отмечено в работе [45] Большое количество органических реакций, протекающих в отсутствии катализаторов, при облучении ультразвуком описано в работе [46]

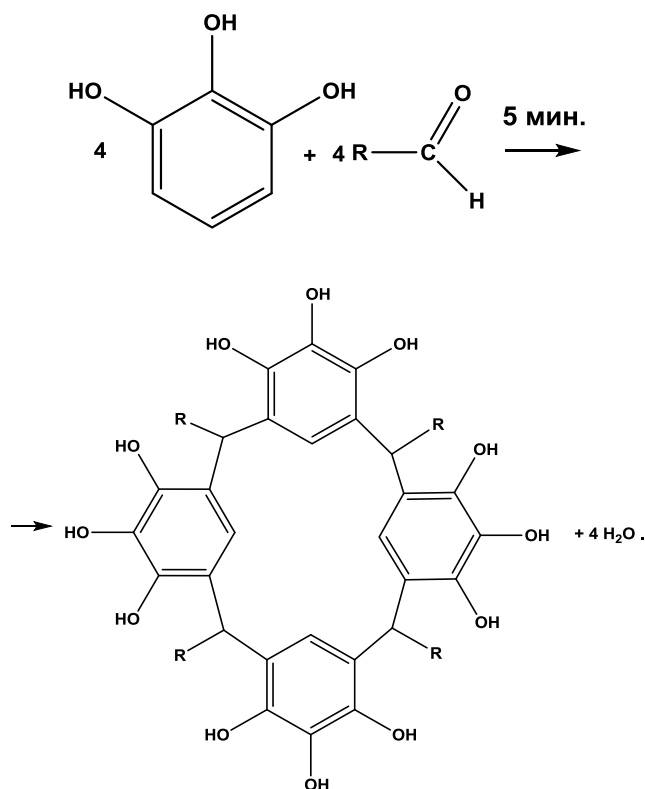
Механохимия ставит своей целью проведение химических взаимодействий между твердыми телами. Возможность проведения подобных реакций предполагал еще великий русский химик Д. И. Менделеев. Он указывал, что для осуществления взаимодействий между твердыми веществами необходимо «сколь возможно мелко измельчить и перемешать их между собой». Термин «механохимия» впервые был введен российским и немецким специалистом в области физической химии, лауреатом Нобелевской премии В. Ф. Оствальдом в 1891 г.

При истирании порошков под давлением в локальных участках происходит столь существенное выделение тепла, что оно намного превышает энтальпию плавления и сублимации. В таком состоянии из атомов молекул возможно формирование новых молекул. Вопросами механохимии в России интенсивно занимается Институт твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Механические нагрузки, прилагаемые к твердым телам, включая полимерные материалы, вызывают еще ряд явлений, которые обуславливают возможность их необычного реагирования. Так, например, полиацетилен способен образовывать полимеры с циклобутеновыми и циклобутановыми циклами [47]:

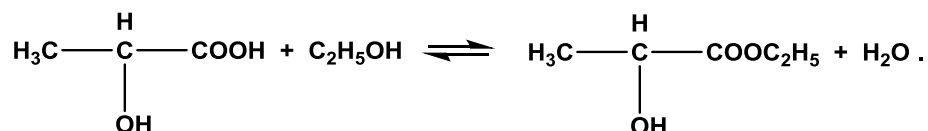


В работе [48] показано, что при катализе *n*-толуолсульфокислотой в механохимических условиях альдегиды легко конденсируются с пирогаллолом в отсутствие растворителей, без нагревания, образуя макроциклические соединения – пирогалло [4] арены:



Механохимические превращения осуществляют без использования растворителей. Это приводит к исчезновению стадий отделения продуктов реакции от растворителей, их регенерации [49]

Принципы мембранных технологий основаны на разделении смесей веществ на индивидуальные компоненты при пропускании их через мембраны с избирательной проницаемостью. Мембранные технологии используются не только для очистки веществ, но и для сдвига положения равновесия в реагирующих системах за счет избирательного удаления одного из продуктов реакций. Так, например, при этерификации молочной (α -оксипропионовой) кислоты этиловым спиртом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты как катализатора (3 % мас. относительно молочной кислоты), при мольном соотношении этанол:молочная кислота 2:1, при 70 °С равновесный выход этиллактата, достигаемый через 7 ч, составляет 65 % [50]:



При удалении воды из реакционной смеси при использовании проницаемой только для воды мембраны в этих же условиях равновесный выход через 4 ч достигает 95 % [50].

Процессы дегидрирования широко распространены в технологиях промышленной органической химии. На них основано производство ряда важных мономеров. В частности, дегидрированием пропана получают пропилен, мономер для получения полипропилена, этиленпропиленового каучука, окиси пропилена. Дегидрирование пропана:



является эндотермической реакцией. Равновесие этого процесса смещено в левую сторону, что приводит к низкому выходу пропилена. Удаление водорода из реакционной зоны позволило бы сместить положение равновесия в сторону продуктов и тем самым увеличить выход пропилена. В работе [51] разработана мембранная технология дегидрирования пропана. В ней использованы мембраны из цеолитов, способных

избирательно пропускать молекулярный водород. На рис. 1.5 приведена схема узла дегидрирования пропана с использованием мембранной технологии.

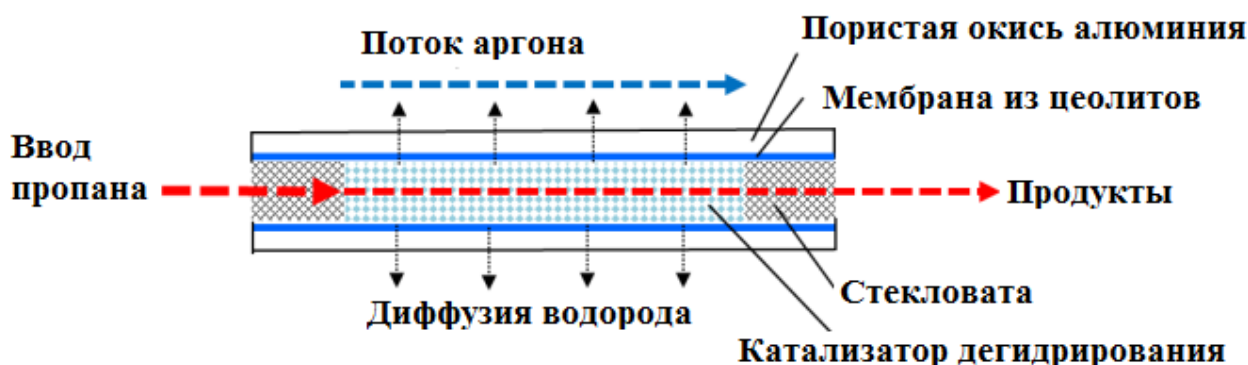


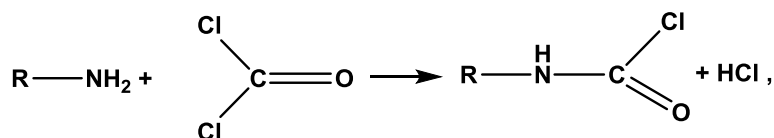
Рис. 1.5. Схема узла дегидрирования пропана с использованием мембранной технологии [51]

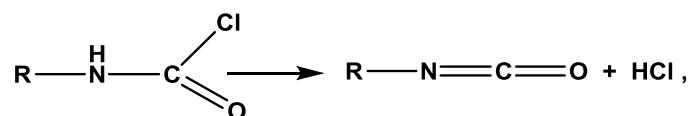
Использование мембранной технологии позволяет при 600 °С достичь степени конверсии пропана в 65–75 % при селективности по пропилену 80 % [51]. Обзор химических процессов, реализованных с использованием мембранных технологий, приведен в работе [52].

Контрольные вопросы

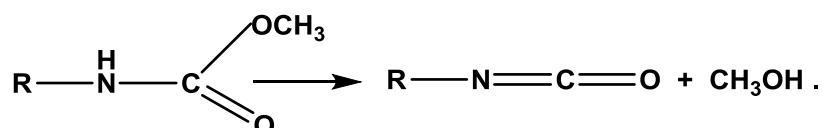
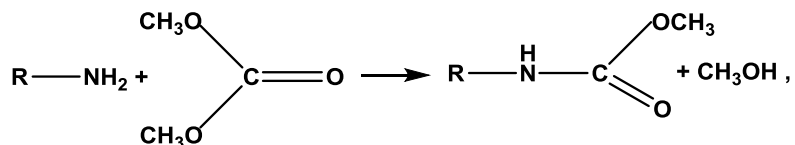
1. В чем заключается отличие предметов «Промышленная органическая химия» и «Органическая химия»?
2. В чем заключается отличие терминов «инновация», «изобретение», «наука», «творчество»?
3. Какие цели преследует «зеленая химия»?
4. Сопоставьте с позиций «зеленой химии» следующие две схемы получения изоцианатов:

фосгенный





и бесфосгенный:

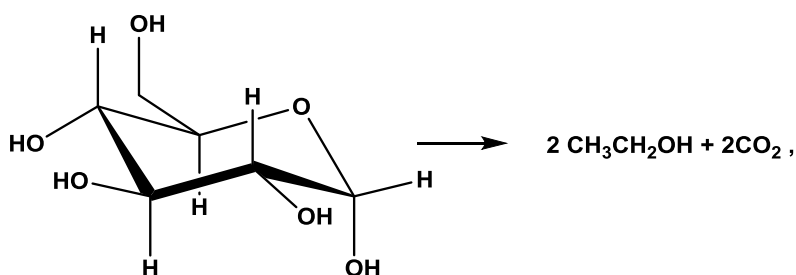


Какой из этих методов в большей степени отвечает требованиям «зеленой химии»?

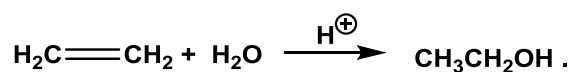
5. Что понимают под термином «атомная эффективность»?

6. Высокомолекулярные соединения можно получать методами полимеризации или поликонденсации. В каком процессе атомная эффективность выше?

7. Этиловый спирт получают либо микробиологическим сбраживанием глюкозы (пищевой, гидролизный спирт):



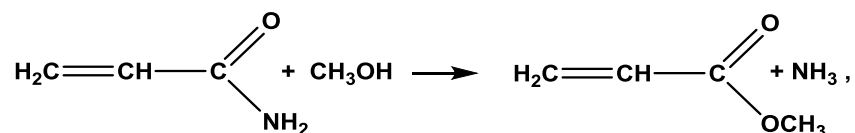
либо гидратацией этилена (синтетический спирт):



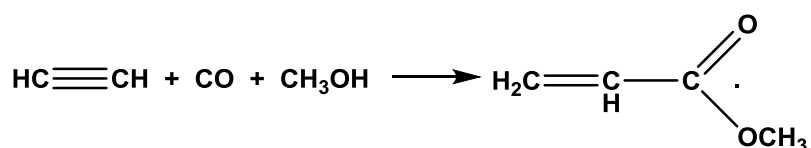
Какой из этих процессов в большей степени соответствует принципам «зеленой химии»?

8. Что характеризует *E*-фактор?

9. Метилакрилат, важный мономер для получения полимеров, получают либо метанолизом акриламида:



либо метоксикарбонилированием ацетилена в присутствии ацетата палладия:



Вычислите величину *E*-фактора для этих двух процессов.

10. Жак-Иву Кусто, французскому исследователю Мирового океана, принадлежит фраза: «Земной шар напоминает одиноко несущийся в космическом пространстве автомобиль без выхлопной трубы». Что подчеркивал этими словами Кусто?

11. В 1997 г. в Киото (Япония) было заключено международное соглашение, получившее название Киотского протокола. Это соглашение было направлено на сокращение выбросов парниковых газов. Что понимают под парниковыми газами? В чем заключается их роль в формировании климата Земли?

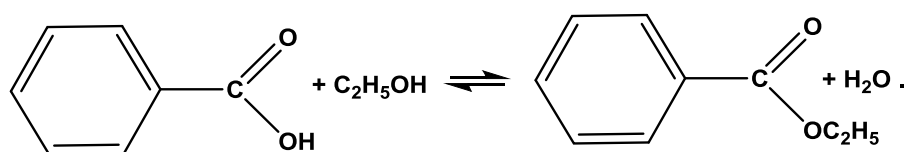
12. Основной сферой потребления платины является автомобилестроение. Где и для чего используется платина в этой отрасли промышленности?

13. В настоящее время в качестве растворителя в процессах синтеза, экстракции привлекает внимание жидкий и сверхкритический углекислый газ. В чем заключается привлекательность этого растворителя?

14. В настоящее время в качестве альтернативного топлива в различных энергетических установках рассматривается водород (водородная энергетика). В чем преимущество водорода по сравнению с традиционными видами топлива (каменный уголь, бензин, природный газ)?

15. В чем заключается использование микроволнового нагрева в химических процессах по сравнению с традиционными видами нагрева?

16. Как будет влиять микроволновое излучение на протекание этерификации бензойной кислоты этиловым спиртом?



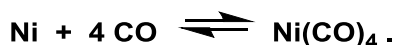
Ответ аргументируйте.

17. Метилловые эфиры высших жирных кислот (биодизель) используются в качестве дизельного топлива. В чем преимущество биодизеля по сравнению с нефтехимическим дизельным топливом?

18. Какие методы могут быть использованы для интенсификации переэтерификации растительных масел низшими спиртами (производство биодизеля)?

19. На каких принципах основаны механохимические превращения?

20. Никелевый лист остается неизменным в атмосфере оксида углерода. Никелевая пыль образует в атмосфере тетракарбонил никеля:



Объясните поведение никеля в этих двух процессах.

21. Мрамор (карбонат кальция, CaCO_3) многими годами способен оставаться в неизменном виде, что обуславливает его широкое применение в строительстве. При измельчении мрамора на вибромельнице

при комнатной температуре в течение 20 ч мрамор на 14 % разлагается на оксид кальция и диоксид углерода:



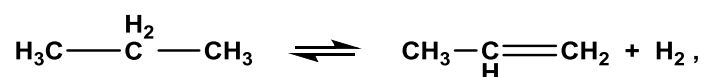
Объясните различие в устойчивости монолитного и размельченного мрамора.

22. Каталитическая активность окислов никеля, цинка в химических процессах увеличивается по мере увеличения степени размола. Чем обусловлено наблюдаемое явление?

23. В чем заключается сущность мембранных технологий, используемых в химических процессах?

24. Трансформация глюкозы в этиловый спирт под действием микроорганизмов ингибируется самим спиртом. Какими методами можно было бы увеличить выход спирта в этих процессах?

25. Дегидрирование пропана до пропилена:



при 550 °С в присутствии палладиевых катализаторов приводит к равновесному выходу пропилена, равному 32 %. При проведении же дегидрирования пропана на мембранах из сплава *Pd-Ru*, проницаемых для водорода, выход пропилена достигает 70 %. Чем обусловлено наблюдаемое различие?

Глава 2. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ

Вся промышленная органическая химия основана на использовании низших углеводородов. Этилен используется в большом количестве процессов: получение полиэтилена, этиленпропиленового каучука, высших α -олефинов, этилбензола (исходное сырье для получения стирола), бутена-1, окиси этилена, этиленгликоля и т. д. Далеко не полный список продуктов, получаемых на основе этилена, приведен на рис. 2.1.

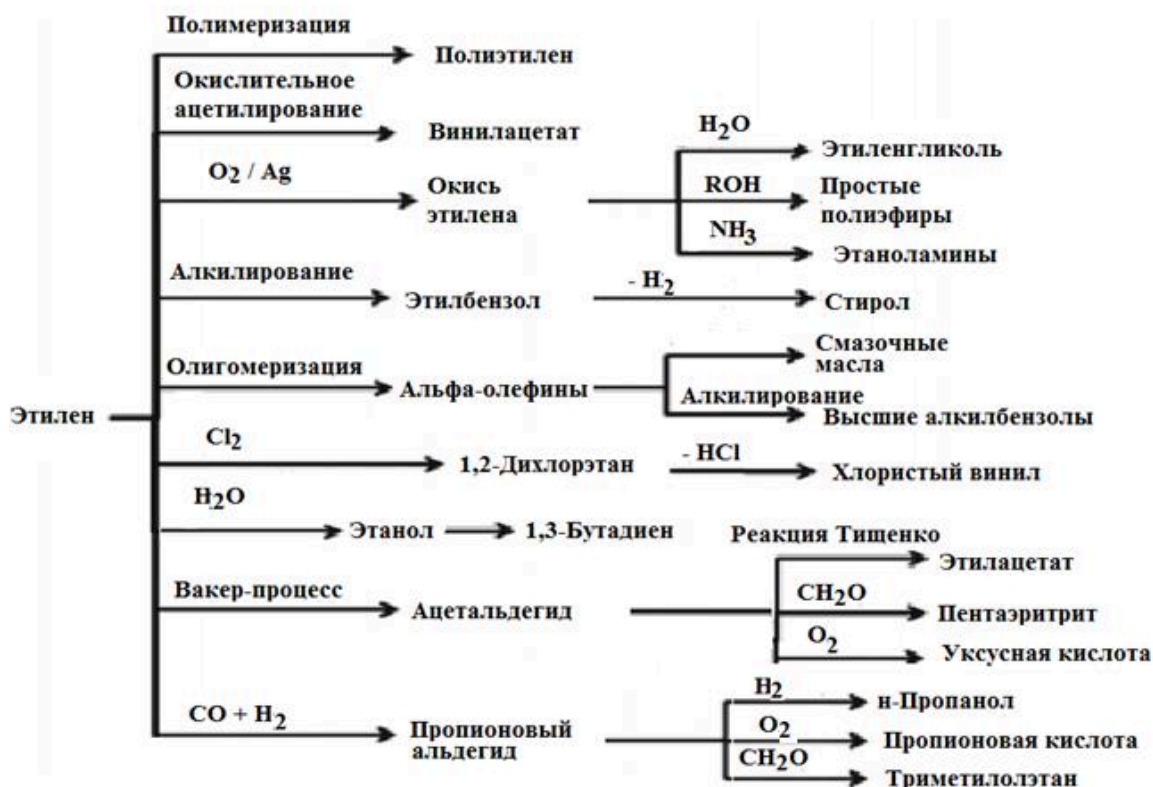


Рис. 2.1. Пути образования промышленных крупнотоннажных продуктов из этилена

Точно также большие сферы использования имеет пропилен (рис. 2.3). Он является исходным продуктом для получения полипропилена, на его основе получают каучуки, изопропилбензол (исходное соединение для синтеза фенола и ацетона). Тримеры и тетрамеры пропилена используют при получении поверхностно-активных веществ, пропилен применяется для получения высокооктановых топлив. На основе пропилена получают окись пропилена, которая используется для полу-

чения пропиленгликоля, простых полиэфиров. Изменение объемов потребления пропилена иллюстрируют данные рис. 2.2. Мировое потребление пропилена в 2017 г. достигло 106 млн т. В России его производство составляет около 2 млн т в год.

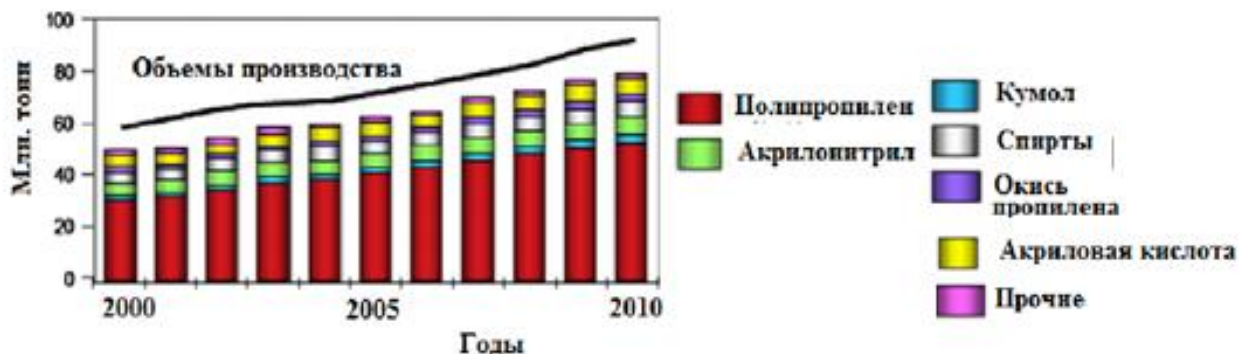


Рис. 2.1. Изменение объемов производства и потребления пропилена в 2000–2010 гг. [1]

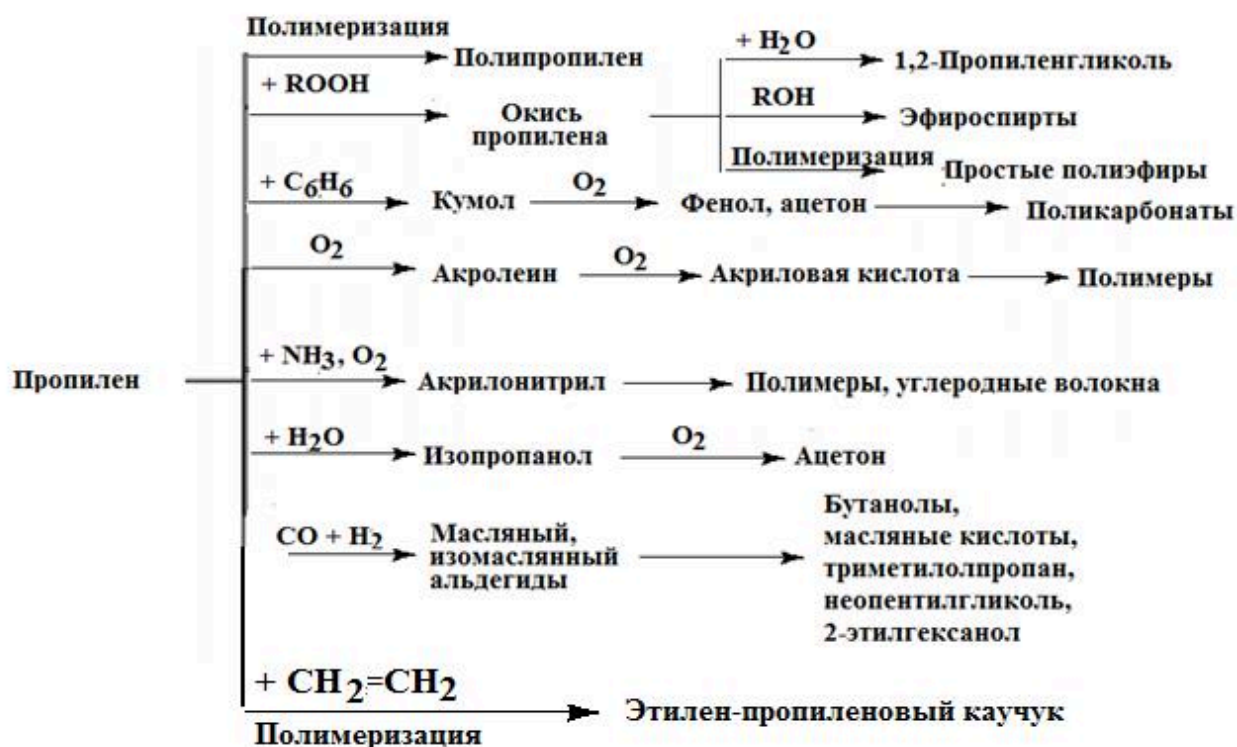


Рис. 2.3. Пути образования промышленных крупнотоннажных продуктов из пропилена

Очень широки сферы использования простейшего ароматического углеводорода – бензола. В промышленной органической химии на его

основе получают алкилпроизводные бензола, анилин, который лежит в основе большого количества красителей, лекарственных веществ. Без бензола невозможным было бы получение капрона, поликарбонатов, многих полиуретанов.

В качестве сырья для получения всех низших углеводородов в настоящее время используют нефть, природный и попутные газы. Однако в этих источниках сырья нет указанных углеводородов. Нефть, являющаяся пока основной сырьевой базой, представляет собой смесь высших углеводородов и продуктов их циклизации – смол и асфальтенов. Поэтому встает задача превращения высших углеводородов, содержащихся в нефти, в низшие углеводороды. Без осуществления этого процесса вообще невозможно развивать промышленный органический синтез.

Проблема получения низших углеводородов из высших в промышленности решается двумя методами.

Первый подход основан на процессе пиролиза (термическом крекинге) углеводородов. Процесс пиролиза основан на том, что при высоких температурах высшие углеводороды расщепляются на гамму продуктов, среди которых преобладают низшие углеводороды. Исторически это был первый процесс, который осуществлялся в очень больших масштабах. В Республике Татарстан процесс пиролиза освоен на ПАО «Нижекамскнефтехим» и ПАО «Казаньоргсинтез».

Хотя пиролиз углеводородов позволяет решить поставленную изначальную задачу, тем не менее в настоящее время этот процесс является устаревшим. Пиролиз углеводородов сопровождается интенсивным образованием тяжелых смол и кокса, который представляет собой смесь различных аллотропных форм углерода и высоко ароматизированных полициклических углеводородов. В результате пиролиза углеводородов от 6 до 40 % исходных соединений превращаются в эти побочные продукты [2]. Кокс приходится выжигать из труб пиролиза. В процессе пиролиза происходит не только существенная бесполезная потеря ценного сырья. Выделяющийся углекислый газ, образующийся в ходе выжигания кокса, загрязняет окружающую среду, способствуя развитию парникового эффекта.

Второй подход основан на каталитическом разложении высших углеводородов на низшие. Он получил название *каталитического крекинга*. Катализаторами в этом процессе являются синтетические алюмосиликаты, которые проявляют кислотные свойства. В процессе

каталитического крекинга удается до 95 % (и даже до 99 %) углеводородов превратить в полезные продукты. Процесс каталитического крекинга протекает с гораздо более высокой скоростью, чем пиролиз. Поэтому процесс каталитического крекинга проводят при более низких температурах (450–500 °С) по сравнению с пиролизом (до 1000 °С). Это обстоятельство уменьшает энергетические затраты на осуществление процесса каталитического крекинга. Важной особенностью каталитического крекинга является то, что в продуктах его преобладают разветвленные углеводороды. Они в дальнейшем используются для получения высокооктановых бензинов. Другим важным достоинством каталитического крекинга является то, что часть сырья в ходе этого процесса превращается в ароматические углеводороды. Наглядное представление о высказанных преимуществах каталитического крекинга дают данные табл. 2.1, в которой представлены результаты работы [3] по селективности образования различных продуктов при каталитическом крекинге гексена-1.

Отмеченные достоинства рассматриваемого процесса приводят к тому, что химические производства, которые в своей основе используют в качестве сырья продукты каталитического крекинга, всегда будут иметь преимущество перед производствами, где сырье получают с установок пиролиза [4]

Таблица 2.1

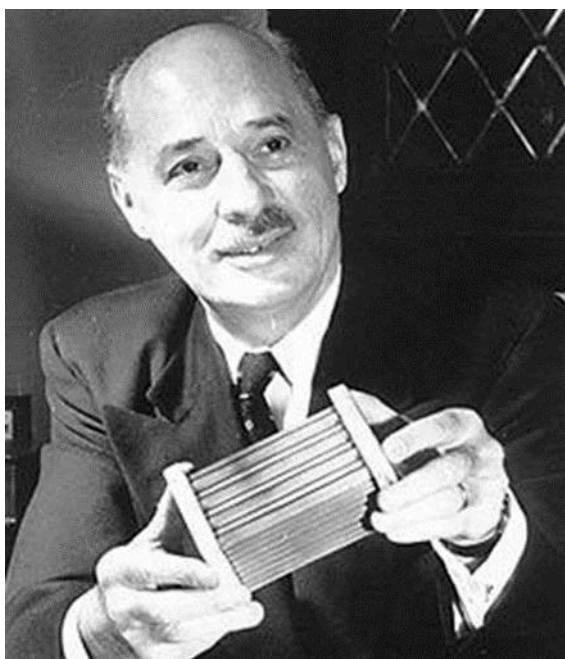
**Селективность образования различных классов соединений при каталитическом крекинге гексена-1 на цеолитах марок ZSM [3] 370 °С. Давление 0,5 МПа. Объемная скорость 2 ч⁻¹.
Конверсия гексена-1–99,9 %**

Селективность	Цеолит			
	ZSM-5	ZSM-11A	ZSM-5B	ZSM-5C
н-Парафины	4,4	2,2	3,7	3,8
Изо-парафины	18,2	10,2	11,4	15,3
Циклопарафины	3,1	2,7	4,2	3,0
Олефины	3,5	1,7	1,8	2,7
Ароматические соединения	70,8	83,2	78,9	75,2

Исторически процесс пиролиза промышленно был освоен первым. Однако в настоящее время во вновь вводимых производствах по переработке нефти доля установок каталитического крекинга преобладает над установками пиролиза. По данным на 2013 г., в мире почти 50 % углеводородов нефти перерабатывалось на установках каталитического крекинга [5].

2.1. К истории промышленного освоения каталитического крекинга

История разработки технологии каталитического крекинга углеводородов неразрывно связана с именем Э. Гудри. Эжен Гудри (1892–1962) (Eugene Jules Houdry) родился во Франции. В годы Первой мировой войны – лейтенант французского танкового корпуса. Открыл способ каталитического крекинга углеводородов с использованием в качестве катализаторов алюмосиликатов. Разработал метод получения бу-



тадиена дегидрированием бутана. Нашел методы каталитического дожигания жидких топлив с целью увеличения эффективности энергоустановок.

В 1922 г. инженер-механик Э. Гудри и фармацевт Е. А. Прюдом в созданной ими лаборатории под Парижем разработали каталитический процесс превращения бурого угля в бензин. Автомобильный транспорт в те годы уже существовал. Для него требовалось топливо. Нефтехимия же в эти годы делала только первые шаги. Созданная ими установка могла перерабатывать 60 т бурого угля в сутки в бензин. В дальнейшем в связи с развитием нефтехимии от этого процесса отказались. Однако уже в настоящее время к этим работам возвращаются в ряде стран (технология coal-to-liquid, CTL), что вызвано повышенной ценой нефти [6, 7]. Процесс переработки бурого угля сопровождался образованием выс-

ших углеводородов – масел. Гудри пытался разработать методы получения из них бензина. Им было обнаружено, что это удастся при их нагревании в присутствии фуллеровой земли, составной частью которой являются алюмосиликаты. Важным достижением Гудри является то, что он показал, что этот процесс успешно протекает и с углеводородами нефти.

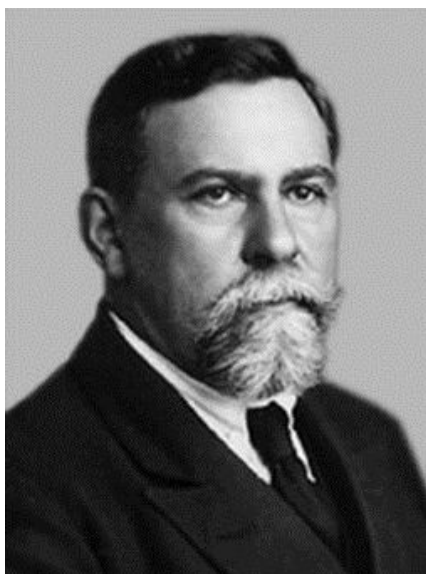
В 1930 г. Гудри был приглашен компанией Vacuum Oil Company (США) для развития исследований в этой области. В 1933 г. Гудри была введена в строй установка по переработке 200 баррелей в сутки минеральных масел. В США это были годы экономической депрессии, фирма испытывала большие финансовые трудности. Гудри было разрешено развивать свои работы в любой другой компании. Ученый начал налаживать связи со многими фирмами США.

Гудри начал сотрудничать с компаниями Socony-Vacuum joined и Sun Oil Company (США). В 1936 г. компания Socony-Vacuum joined ввела в строй опытную установку каталитического крекинга по переработке минерального масла по технологии Гудри мощностью 2000 бар в сутки. В 1937 г. компания Sun Oil запустила установку по технологии Гудри в Пенсильвании мощностью 12 000 баррелей в сутки. Отметим, что в аппаратах Гудри использовался неподвижный или перемешивающийся слой катализатора.

Процесс каталитического крекинга, разработанный Гудри, получил широкую известность. В 1940 г. в США различными компаниями перерабатывалось уже 140 000 баррелей углеводородного сырья в сутки. Высокооктановый бензин, получаемый с установок каталитического крекинга, являлся важнейшим топливом в армии США в годы Второй мировой войны. Около 1 млн т высокооктанового бензина для авиации по ленд-лизу США в эти годы поставили в СССР.

В 1938 г. к процессу каталитического крекинга активный интерес проявила американская компания Standard Oil. Этой компанией была предпринята попытка купить лицензии на патенты у Э. Гудри. Однако он запросил за них 50 млн долларов, что посчитали возмутительным, поскольку было известно, что затраты Гудри на разработку его вариантов каталитического крекинга не превышали 11 млн долларов. Standard Oil поставила цель разработки такого варианта каталитического крекинга, который не посягал бы на патенты Гудри. Затраты на новый вариант каталитического крекинга оценивались в 15 млн долларов. Для решения этой задачи был создан консорциум, включающий нефтяные компании Standard Oil, Anglo-Iranian Oil, Texas Oil, Dutch Shell, инженерные

конструкторские компании M.W. Kellogg, Universal Oil Products и немецкую химическую компанию I. G. Farben. Этот консорциум получил название Catalytic Research Associates (CRA). В разработке нового варианта каталитического крекинга были сосредоточены усилия около 1000 научных исследователей в самых разных странах мира. Полагают, что такая концентрация усилий научных кадров впоследствии наблюдалась только при решении проблем «атомного» Манхеттенского проекта [8]. Большие усилия в решении поставленной цели приложила компания Universal Oil Products (UOP), в которой главным химиком был В. Н. Ипатьев.



В. Н. Ипатьев (1867–1952) родился в Москве и получил военное образование (окончил артиллерийское училище). Проявлял большой интерес к естественным наукам, что привело его к тому, что он стал химиком-органиком. Основные научные интересы В. Н. Ипатьева были сосредоточены в исследовании каталитических процессов, применении высоких давлений для интенсификации химических реакций. Много Ипатьев работал в области военной химии. Генерал-лейтенант с 1914 г., действительный член Петербургской академии наук с 1916 г. Развитие химической промышленности после Октябрьской революции (1917 г.) в СССР во мно-

гом обязано ему. Пользовался большим авторитетом у В. И. Ленина, однако оставался убежденным монархистом, чего не скрывал. Был избран действительным членом АН СССР, в 1927 г. награжден премией имени В. И. Ленина. Это обстоятельство послужило причиной того, что Нобелевский комитет в 1927 г. не присудил ему премии (заголовки в зарубежных газетах – «ученый, продавшийся большевикам»). В 1930 г. выехал на лечение в Германию, откуда не вернулся обратно (в СССР начались аресты его коллег). Переехал в США, где стал директором научно-исследовательской лаборатории Universal Oil Products (UOP). Ипатьев придал этой фирме такой импульс развития, что UOP до настоящего времени является ведущей в мире фирмой в области разработки новых химических технологий. Эффективность работы Ипатьева подчеркивается тем фактом, что он получил свыше 300 патентов. Похоронен В. Н. Ипатьев (1952 г.) в Чикаго.

Именно эта компания разработала и изготовила аппараты для нового варианта каталитического крекинга, на которых другие участники вели исследования.

В рамках данного консорциума была разработана технология каталитического крекинга с использованием кипящего слоя катализатора. При этом были решены сложнейшие технологические проблемы, возникшие в ходе работы над новым проектом. 25 мая 1942 г. в США была запущена первая установка каталитического крекинга с кипящим слоем катализатора, которая перерабатывала более 17 тыс. баррелей углеводородов в сутки. Дальнейшее развитие каталитического крекинга привело к разработке лифт-реакторов и реакторов с ультракоротким временем контакта.

2.2. Какие продукты образуются в процессе каталитического крекинга?

Для понимания синтетических возможностей каталитического крекинга в табл. 2.2 приведены выходы различных углеводородов, полученных при каталитическом крекинге нормального гексадекана ($C_{16}H_{34}$) при 500 °С на алюмосиликатноциркониевым катализаторе (моль на 100 молей гексадекана) [9]. Распределение продуктов практически не меняется в интервале конверсии гексадекана от 11 до 68 %.

Таблица 2.2

**Выход различных продуктов при каталитическом крекинге гексадекана. 500 °С. Конверсия гексадекана 24 %.
Количество исходного соединения 100 молей [9]**

Соединение	Содержание соединения (моль)
Водород	12
CH_4	5
C_2	12
C_3	97
C_4	102
C_5	64

Соединение	Содержание соединения (моль)
C ₆	50
C ₇	8
C ₈	8
C ₉	3
C ₁₀	3
C ₁₁	2
C ₁₂	2
C ₁₃	2
C ₁₄	1
Высшие	Не обнаружены

Всего из 100 молей гексадекана получается 359 молей низших углеводородов и 12 молей водорода. Таким образом, каталитический крекинг позволяет расщепить высшие углеводороды на низшие. При этом получается широкая гамма углеводородов. Среди продуктов каталитического крекинга в незначительном количестве присутствует водород (3,23 % моль.). В таком же количестве образуются углеводороды фракции C₂ (этан, этилен). В большом количестве образуются углеводороды фракции C₃ (пропан, пропилен) – 26,0 % моль и фракции C₄ (бутан, изобутан, бутен-1, цис- и транс-бутены-2, изобутилен) – 27,5 % моль. В дальнейшем с увеличением количества атомов углерода в образующихся новых молекулах наблюдается уменьшение их содержания в продуктах каталитического крекинга.

Среди продуктов расщепления высших углеводородов в каталитическом крекинге преобладают соединения с разветвленной углеродной цепью, а во фракциях, начиная с C₆, содержатся ощутимые количества ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы). Во фракциях, начиная с C₁₀, содержатся соединения нафталинового ряда.

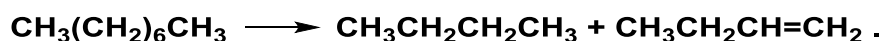
Образование ароматических соединений в процессе каталитического крекинга повышает его синтетическую ценность, так как ароматические углеводороды в природных источниках содержатся в незначительном количестве. Процесс каталитического крекинга приводит к образованию сложной смеси углеводородов. Эта смесь углеводородов

в дальнейшем разделяется на индивидуальные соединения на большом количестве ректификационных колонн. Выделяемые при этом индивидуальные соединения являются основой для многих нефтехимических синтезов.

2.3. Термодинамика процессов каталитического крекинга

Знание термодинамики процесса позволяет оценить, при каких температурах целесообразно его проводить. Термохимия реакции позволяет узнать, сопровождается ли превращение выделением или поглощением тепла. Отметим, термодинамические закономерности сложных процессов не зависят от пути их протекания. Они определяются только состоянием начальных реагентов и конечных продуктов. Термодинамика каталитических и некаталитических реакций не отличаются друг от друга.

Рассмотрим изменение свободной энергии Гиббса для реакции, моделирующей каталитический крекинг. В качестве такой рассмотрим распад нормального октана на нормальный бутан и бутен-1:



В табл. 2.3 приведены свободные энергии Гиббса образования участников рассматриваемого процесса [10], изменения свободной энергии Гиббса в ходе реакции, константы равновесия превращения. Константы равновесия химических реакций связаны с изменениями свободных энергий взаимодействий выражением

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}.$$

Положительные величины свободных энергий реакций соответствуют малым величинам констант равновесия, отрицательные – большим.

Таблица 2.3

Свободные энергии Гиббса образования (ΔG^0_f) *n*-октана, бутана, бутена-1 [10], изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0_{p-iii}) (ккал/моль) и константы равновесия (K_p) для процесса распада *n*-октана на *n*-бутан и бутен-1

Температура, °К	ΔG^0_f , C ₈ H ₁₈	ΔG^0_f , C ₄ H ₁₀	ΔG^0_f , C ₄ H ₈	ΔG^0_{p-iii}	K_p
298	3,92	-4,10	17,04	9,022	$2,29 \cdot 10^{-7}$
500	42,02	14,55	29,39	1,92	0,14
1000	142,58	64,50	63,08	-15,00	1950

Из приведенных в табл. 2.3 данных следует, что изменение свободной энергии Гиббса реакции становится отрицательным только при высоких температурах. Только при таких температурах равновесие реакций смещено в сторону образования продуктов реакции. Следовательно, процесс каталитического крекинга становится возможным только при повышенных температурах. При низких температурах равновесие превращения сдвинуто в сторону реагентов. Как будет показано далее, обратный процесс также имеет важное промышленное значение.

Другим важным параметром реакции является ее энтальпия. Если процесс протекает с выделением тепла, то необходимо решать задачу его отвода. Если же реакция протекает с поглощением тепла, а условия превращения требуют поддержания высокой температуры, то, наоборот, в ходе реакции необходим подвод тепла. Энтальпии реакции определяются как разница сумм энтальпий образования продуктов реакции и сумм энтальпий образования реагентов. В табл. 2.4 приведены энтальпии образования участников рассматриваемого процесса и энтальпии реакции.

Таблица 2.4

Энтальпии образования (ΔH^0_f) *n*-октана, *n*-бутана, бутена-1 [10] и энтальпии реакции (ΔH^0_{p-iii}) (ккал/моль) при разных температурах для реакции распада *n*-октана на *n*-бутан и бутен-1

Температура, °К	ΔH^0_f (C ₈ H ₁₈)	ΔH^0_f (C ₄ H ₁₀)	ΔH^0_f (C ₄ H ₈)	ΔH^0_{p-iii}
298	-49,82	-30,15	-0,03	19,64
500	-55,50	-33,51	-2,70	19,29
1000	-61,29	-37,25	-5,54	18,50

Из приведенных в табл. 2.4 данных видно, что каталитический крекинг является эндотермической реакцией. Изменение температуры практически не влияет на величину теплового эффекта реакции. Каталитический крекинг возможен только при повышенных температурах. Протекание процесса каталитического крекинга будет сопровождаться понижением температуры. Поэтому для успешного осуществления процесса каталитического крекинга необходим подвод тепла извне.

Линейные углеводороды в условиях каталитического крекинга могут расщепляться с разрывом различных связей углерод-углерод. В табл. 2.5 приведены термодинамические параметры распада *n*-декана с образованием различных соединений.

Таблица 2.5

Свободные энергии (ΔG), энтальпии (ΔH) и константы равновесия (K_p) распада *n*-декана с образованием различных соединений в газовой фазе. 700 К. Для вычислений использованы термодинамические данные работы [10]

Реакция	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	K_p
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	-1,14	21,84	2,28
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-5,13	18,86	40,50
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-4,97	18,88	36,08
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-5,14	18,91	40,79

Как следует из данных табл. 2.5, в длинноцепочных линейных углеводородах разрушение внутренних углерод-углеродных связей с позиций термодинамики является более благоприятным, чем разрыв связей C-C на периферии молекулы.

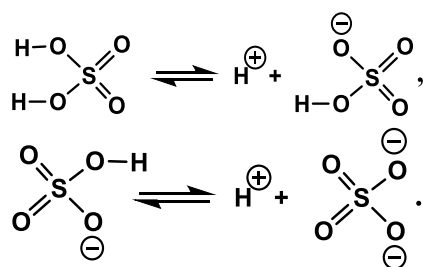
Каталитический крекинг является катализируемой кислотами реакцией. Необычность этого процесса заключается в том, что, как правило, всегда предполагается, что для предельных углеводородов характерны лишь радикальные превращения. Ионные реакции с участием предельных углеводородов в учебниках по курсу органической химии обычно не рассматриваются. Тем временем, именно на ионных превращениях основан такой крупнотоннажный процесс, как каталитический крекинг.

Обсуждая катализируемые кислотами и основаниями реакции необходимо понимать, какие соединения называются *кислотами* и *основаниями*.

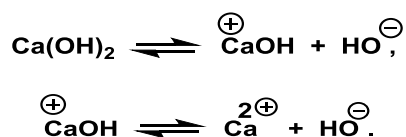
2.4. Какие соединения относятся к классу кислот и оснований?

Понятия о кислотах и основаниях в химии претерпели определенную эволюцию [11, 12]. Одним из первых определений кислот и оснований являются определения, данные Аррениусом.

По Аррениусу, кислотами называются такие соединения, которые в водных растворах диссоциируют с образованием протона и аниона кислотного остатка, например:



К основаниям относят соединения, которые диссоциируют в воде с образованием аниона гидроксила и катиона металла, например:



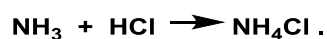
Сванте Август Аррениус (1859–1927) – известный шведский химик. С детства проявлял склонность к естественным наукам, математике. В 1876 г. поступил в Упсальский университет. Окончив его, переехал в Стокгольм, в Шведскую королевскую академию наук, где вел работы по электропроводности водных растворов различных химических соединений. К 1884 г. разработал основные положения *теории электролитической диссоциа-*

ции. В 1884 г. он представил эти материалы для защиты докторской диссертации (150 стр.) в Упсальском университете. Ученый совет университета рассмотрел представленные материалы и дал им крайне низкую оценку. Она не давала возможность Аррениусу вести преподавательскую деятельность. Историки отмечают, что убежденный в своих выводах, Аррениус разослал материалы своих исследований ведущим химикам Европы. Многие из них поддержали выводы Аррениуса. Например, известный немецкий химик Вильгельм Оствальд даже приглашал его на работу к себе в Рижский университет.

Значимость теории электролитической диссоциации подчеркивается тем фактом, что в 1903 г. Аррениусу за открытие этого явления была присуждена Нобелевская премия с формулировкой «как факт признания особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии». С 1895 г. Аррениус профессор Стокгольмского университета, а с 1897 г. – его ректор. В 1905 г. вышел в отставку и был назначен директором физико-химического Нобелевского института в Стокгольме. На этом посту он находился до конца жизни. Аррениус являлся членом многих академий наук, был выбран в 1926 г. почетным членом АН СССР.

Определения, данные Аррениусом, акцентируют внимание на характере поведения химических соединений при их растворении в воде. Все химические соединения по тому, что с ними происходит при растворении в воде, делятся на неэлектролиты и электролиты. Неэлектролиты при их растворении в воде сохраняют целостность своих молекул, и их растворы не проводят электрический ток. Электролиты при растворении в воде распадаются на ионы. Растворы электролитов проводят электрический ток. Носителями электрического тока в растворах электролитов являются ионы.

Дальнейшее развитие химии шло по пути широкого использования неводных растворителей. В неводных растворителях часто явление распада соединений на ионы не происходило. Реакции стали проводить в газовой фазе. Самопроизвольный распад химических соединений на ионы в газовой фазе практически исключен. Генерация ионов в газовой фазе осуществляется только при использовании специальных методов [13]. Однако превращения, которые можно было отнести к кислотно-основным взаимодействиям, в неводных растворителях в газовой фазе тем не менее протекали. Например, в газовой фазе аммиак и хлористый водород реагируют с образованием белого дыма, состоящего из кристалликов хлористого аммония:



Хлористый аммоний является солью. С образованием солей реагируют кислоты и основания Аррениуса. Однако в газовой фазе хлористый водород не диссоциирует на ионы. Аммиак вообще не содержит гидроксильной группы. Встает вопрос, является ли это взаимодействие кислотно-основным? Накопление подобного типа экспериментальных наблюдений потребовало дать новое определение кислотам и основаниям. Это было сделано независимо друг от друга датским физико-химиком Бренстедом и английским химиком Лаури.

Датский физикохимик Йоханнес Николаус Бренстед (1879–1947) в 1897 г. поступил в Копенгагенский университет и 1902 г. стал магистром. В 1908 г. защитил докторскую диссертацию. С 1908 по 1930 гг. был профессором Копенгагенского университета. С 1930 г. до конца жизни был директором физико-химического института Высшей технической школы в Копенгагене. Основные работы Бренстеда посвящены изучению кислотно-основного катализа. Бренстед установил соотноше-



ние между каталитической активностью кислот и их силой (уравнение Бренстеда). В 1923–1929 гг. сформулировал основные положения протонной теории кислот, которая впоследствии получила его имя (протонная теория кислот и оснований Бренстеда).



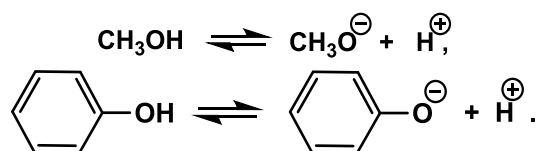
Томас-Мартин Лаури (Lowry) (1874-1936) в пятнадцатилетнем возрасте окончил Центральный технический колледж в Лондоне. С 1904 г. Лаури преподавал химические дисциплины в Вестминстерском педагогическом институте. С 1920 г. стал профессором Кембриджского университета. Основные работы Лаури посвящены изучению оптической активности органических соединений. Является одним из авторов протонной теории кислот и оснований. Первым ввел эту теорию в учебные курсы для студентов.

Бренстед и Лаури являются авторами *протонной (протолитической) теории кислот и оснований*. В соответствии с этой теорией кислотами называют такие соединения, которые могут отдать протон. Основаниями называют такие соединения, которые могут присоединить протон.

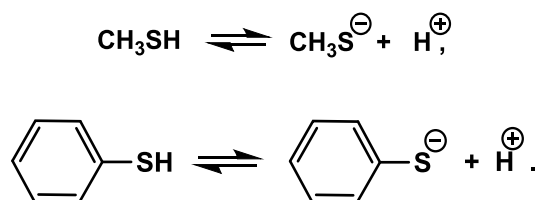
Все кислоты Аррениуса являются кислотами и в рамках представлений Бренстеда–Лаури. Такая же ситуация наблюдается и относительно оснований Аррениуса. Однако в рамках представлений Бренстеда–Лаури происходит существенное расширение классов соединений, которые попадают под определение кислот и оснований.

Протон может быть отщеплен от любого соединения, содержащего связь элемент – водород. В зависимости от того, от какого элемента отщепляется водород, различают разные кислоты. Их названия строятся указанием типа связи элемент–водород с добавлением слова «кислота» (например, *CH*-кислота, *OH*-кислота, *SH*-кислота и т. д.).

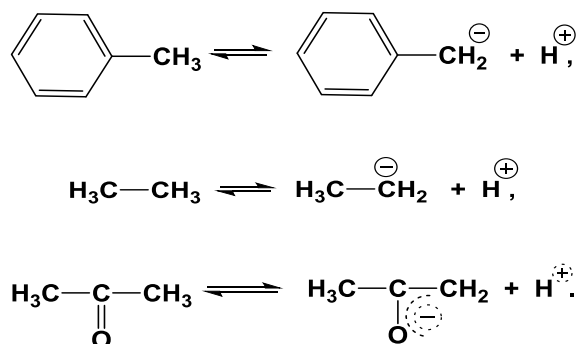
К *OH*-кислотам относятся все кислоты, содержащие связь *O-H* (уксусная, серная, фосфорная и т. д.). Но к *OH*-кислотам относятся и спирты, и фенолы, например:



Меркаптаны, тиофенолы относятся к классу *SH*-кислот:



К *CH*-кислотам относятся все предельные и ароматические углеводороды, их функционализированные производные, например:

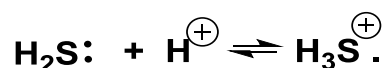
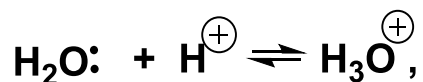
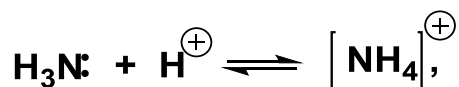
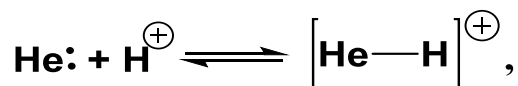


Отнесение различных соединений к кислотам Бренстеда–Лаури производится не на основании факта, что они могут диссоциировать

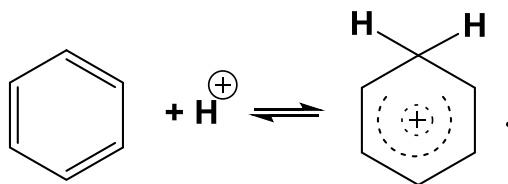
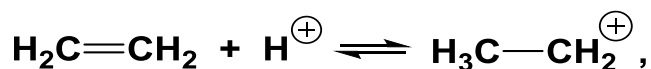
на ионы с отщеплением протона, а на основании того, что этот процесс принципиально возможен.

К основаниям Бренстеда–Лаури относятся практически все соединения, исключая катионы. При экспериментальном исследовании основности соединений оказалось, что если протон генерирован в присутствии каких-либо соединений, то он всегда присоединяется к ним. В зависимости от характера присоединения протона к химическим соединениям основания Бренстеда–Лаури подразделяются на *n*-доноры, *π*-доноры, *σ*-доноры.

В *n*-донорах центром протонирования является какая-либо неподеленная пара электронов, локализованная на одном из атомов молекулы либо на атоме. Примерами присоединения протона к *n*-донорам может служить протонирование гелия, аммиака, сероводорода и т. д.:

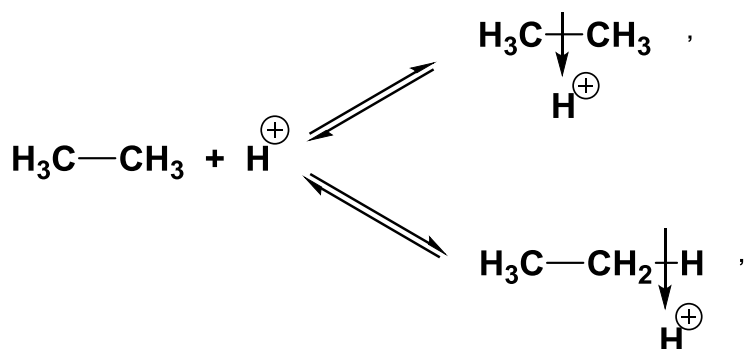


В *π*-донорах протон атакует *π*-электроны кратных связей. Примерами реакций протона с *π*-донорами могут служить взаимодействия протона с этиленом, бензолом:

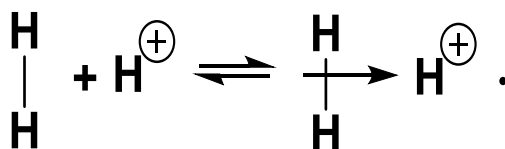


В реакциях протона с предельными углеводородами, с молекулярным водородом центром протонирования являются электроны

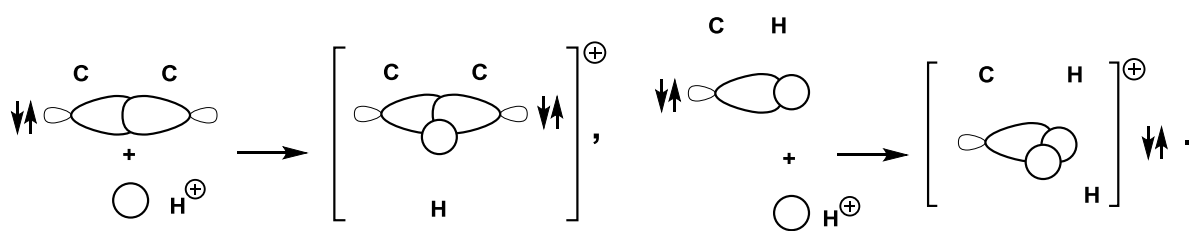
простых σ -связей. Эти соединения выступают как σ -доноры. В предельных углеводородах протонированию могут подвергаться как углерод-углеродные связи, так и углерод-водородные связи:



Протонированию подвергается молекулярный водород:



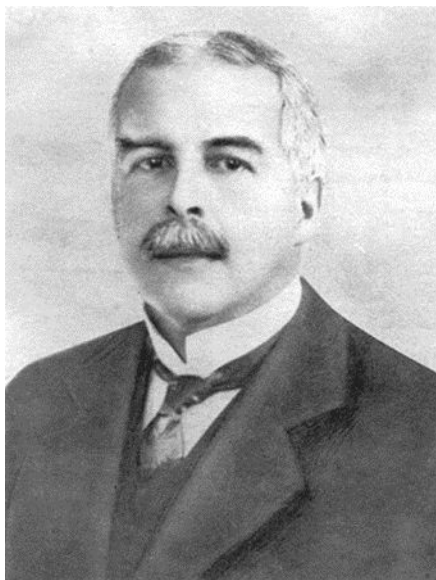
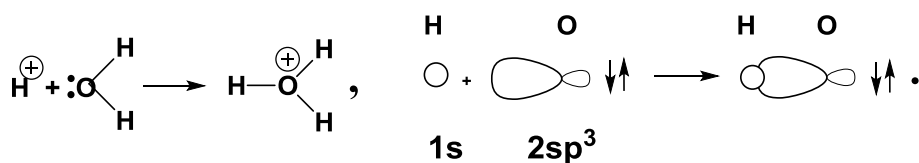
Эти взаимодействия приводят к образованию *неклассических ионов*. Взаимодействие протона с простыми связями приводит к образованию *трехцентровых двухэлектронных связей*. Формирование занятых молекулярных орбиталей при взаимодействии этана с протоном показано ниже:



В ходе этих взаимодействий σ -молекулярная орбиталь связи $\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{H}$ выступает в качестве донора электронов. Вакантная (свободная) $1s$ -атомная орбиталь является акцептором электронов. Перекрывание этих взаимодействующих орбиталей в одинаковой фазе приводит к формированию новых связывающих молекулярных орбиталей, которые охватывают три центра (атома) и на которых находятся два электрона. Ионы, получаемые при протонировании простых связей $\text{C}-\text{C}$ углеводородов называют *C -карбониевыми*

ионами, а получаемые при протонировании связей $C-H$ – H -карбониевыми ионами.

Дальнейшее расширение понятий кислот и оснований было проведено американским физико-химиком Льюисом. Льюис обратил внимание на то, как образуется химическая связь при взаимодействии протона с атомами молекулы основания. В ходе этого взаимодействия происходит смещение пары электронов с атома молекулы основания на свободную $1s$ -атомную орбиталь протона. Ниже это иллюстрируется на примере взаимодействия протона с неподеленной парой электронов атома кислорода молекулы воды:



Гильберт-Ньютон Льюис (1875–1946) в 1896 г. окончил Гарвардский университет. В 1899 г. получил докторскую степень. Работал в Массачусетском технологическом институте в Кембридже, который являлся одним из лучших вузов США. С 1912 г. Льюис стал профессором и деканом химического колледжа Калифорнийского университета в Беркли. Основные труды Льюиса посвящены вопросам химической термодинамики и теории строения вещества. Разработал электронную теорию связи, согласно которой химическая связь между атомами в молекуле образуется за счет

пары электронов. Эта ситуация может возникать либо при обобществлении валентных электронов двух атомов (по одному электрону от каждого атома), либо в результате передачи пары электронов от одного атома к другому. В 1923 г. сформулировал основные положения своей теории кислот и оснований. Льюис занимался выяснением причин возникновения цвета химических соединений. Погиб в результате случайного отравления синильной кислотой в ходе эксперимента, в котором изучалось влияние свойств среды на цветность красителей.

Новая связь $H-O$ в ходе этого взаимодействия образуется за счет перекрывания свободной $1s$ -атомной орбитали (АО) протона с занятой

двумя электронами атомной орбитали атома кислорода молекулы воды. Как линейная комбинация взаимодействующих атомных орбиталей возникает новая связывающая молекулярная орбиталь (МО). Эта МО заселена двумя электронами.

В соответствии с представлениями Льюиса сущность кислотно-основного взаимодействия заключается в том, что свободная атомная орбиталь атома молекулы одного соединения реагирует с занятой двумя электронами атомной орбиталью атома, которая входит в структуру молекулы второго соединения.

По Льюису, *кислотами* называются такие соединения, атомы молекул которых способны принять пару электронов для образования связи. *Основаниями* называют такие соединения, которые способны предоставить пару электронов для образования связи. Кислоты являются акцепторами электронов, основания – донорами электронов.

В соответствии с представлениями Льюиса все химические соединения, включая инертные газы, являются основаниями. Нет химических соединений, которые не были бы способны реагировать с протоном, простейшей кислотой Льюиса. В хлористом водороде (HCl), серной кислоте (H_2SO_4) льюисовскими кислотными центрами являются атомы хлора, серы, имеющие вакантные АО. Представления Льюиса сильно расширили классы соединений, которые могут выступать в роли кислот. Большинство элементов периодической системы Д. И. Менделеева имеют множество свободных орбиталей, которые сохраняются в их соединениях. Это обстоятельство приводит к тому, что соединения этих элементов проявляют свойства кислот Льюиса. В качестве примера рассмотрим электронное строение элементов III периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Электронное строение внешних оболочек элементов III периода периодической системы Д. И. Менделеева

<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>
$3s^1 3p^0 3d^0$	$3s^2 3p^0 3d^0$	$3s^2 3p^1 3d^0$	$3s^2 3p^2 3d^0$	$3s^2 3p^3 3d^0$	$3s^2 3p^4 3d^0$	$3s^2 3p^5 3d^0$	$3s^2 3p^6 3d^0$

Как следует из данных табл. 2.6, натрий, магний, алюминий содержат вакантные *p*- и *d*-атомные орбитали, кремний, фосфор, сера, аргон

одержат вакантные *d*-атомные орбитали. Следовательно, эти элементы и их соединения будут проявлять свойства кислот Льюиса.

2.5. Газофазная основность химических соединений

Как следует из рассмотрения термодинамики каталитического крекинга, его необходимо проводить при высоких температурах. При повышенных температурах углеводороды находятся в газовой фазе. Каталитический крекинг является катализируемым кислотами процессом. Поэтому необходимо знать, какова сила предельных углеводородов как оснований и как их основность соотносится с основностью других соединений.

Для количественной характеристики силы оснований в газовой фазе используют изменения свободной энергии Гиббса, взятых с обратным знаком (*GB*, gas basicity, газофазная основность), и энтальпии реакций, взятых с обратным знаком (*PA*, proton affinity, сродство к протону) реакции протонирования химического соединения [14, 15]:



$$-\Delta G_{p-uu} = GB,$$

$$-\Delta H_{p-uu} = PA.$$

Знание величин газофазной основности позволяет вычислить константы равновесия процессов протонирования:

$$K_p = e^{\frac{GB}{RT}}.$$

В табл. 2.7 приведены величины газофазной основности ряда химических соединений.

Таблица 2.7

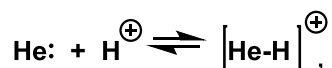
**Газофазная основность (*GB*) и сродство к протону (*PA*)
ряда химических соединений при 298 К [15]**

Соединение	<i>GB</i> , ккал/моль	<i>PA</i> , ккал/моль
1	2	3
Инертные газы		
Гелий	35,5	42,5
Неон	41,7	47,5
Алканы		
Метан	124,4	129,9
Этан	136,2	142,5
Пропан	145,2	149,5
<i>n</i> -Бутан	160,4	162,0
Алкены		
Этилен	155,7	162,6
Пропилен	172,7	179,6
Бутен-1	–	181,2
Гексен-1	185,5	192,4
Транс-бутен-2	172,1	178,5
Изобутилен	185,4	191,7
Триметилэтилен	186,4	193,3
Тетраметилэтилен	187,8	194,5
Бутадиен-1,3	–	190,0
Вода	157,7	165,1
Метанол	173,2	180,3
Этанол	178,3	185,6
Диэтиловый эфир	191,4	198,0
Уксусная кислота	179,9	187,3
Метилацетат	189,0	196,4
Азотсодержащие соединения		
Аммиак	195,7	204,0
Метиламин	206,6	214,9
Анилин	203,3	210,9
Пиридин	214,7	223,8
Хинолин	220,2	227,8
Серосодержащие соединения		
Сероводород	161,0	168,5
Этилмеркаптан	181,3	188,7
Диметилсульфид	192,5	198,6
Тиофен	187,5	194,8



Из приведенных в табл. 2.7 данных следует, что протонирование наименее основного элемента, гелия, относящегося к инертным газам, сопровождается большим выделением тепла. В химических реакциях с участием кислот Бренстеда–Лаури, гелий, как и другие инертные газы, может являться переносчиком протона.

Вычисленная из газофазной основности величина константы равновесия протонирования гелия



составляет $1.3 \cdot 10^{26}$, т. е. положение равновесия протонирования гелия нацело сдвинуто в сторону катиона HHe^+ . Все остальные соединения характеризуются бóльшей величиной основности. Из этих данных следует, что протон как кинетически независимая частица может существовать только в вакууме при полном отсутствии каких-либо других соединений. В присутствии любых соединений в газовой фазе (тем более в жидкой фазе) протон в качестве независимой частицы не может существовать. Все реакции протонирования протекают с большим выделением тепла. Для всех них характерны большие отрицательные величины изменения свободных энергий Гиббса.

Основность алканов возрастает с увеличением в них цепи C-H связей. Наблюдаемое явление связано с возрастанием электронодонорных свойств алканов с увеличением углеводородной цепи. Количественным критерием электронодонорных свойств являются потенциалы ионизации. Чем меньше их величины, тем выше электронодонорные свойства соединения. Потенциал ионизации метана составляет 12,71 эВ, этана – 11,50 эВ, пропана – 11,07 эВ, *n*-бутана – 10,63 эВ [16]. Отметим, что в соединениях одного структурного типа с уменьшением потенциалов ионизации всегда увеличивается газофазная основность.

Непредельные соединения являются продуктами каталитического крекинга. Они проявляют более высокую основность, чем предельные углеводороды. Отсюда следует, что в условиях каталитического крекинга они будут протонироваться легче, чем предельные углеводороды, что вызовет протекание дальнейших химических превращений с их участием. Это нежелательное явление. Важнейшей целью каталитического крекинга является получение непредельных соединений. Для того чтобы вторичные процессы не могли внести существенный вклад в общую



схему реакции, необходимо немедленно удалять из сферы реакции первичные продукты каталитического крекинга, что достигается сокращением времени контакта углеводородного сырья с кислым катализатором. На современных установках каталитического крекинга это время измеряется миллисекундами.

Углеводороды нефти содержат в качестве примесей кислород-, азот-, серосодержащие соединения. Содержание азотсодержащих соединений в нефти может достигать до 1,5 %, кислородсодержащих – до 3 %, серосодержащих до – 6 % [17] Встает вопрос о том, как повлияют эти соединения на процесс каталитического крекинга, если они будут содержаться в сырье.

Как следует из данных табл. 2.7, основность воды, аммиака, сероводорода, кислород-, азот-, серосодержащих органических соединений превышает основность предельных углеводородов. В основе процесса каталитического крекинга лежит взаимодействие предельных углеводородов с кислотами Бренстеда–Лаури. Тем самым запускается механизм их распада на более мелкие фрагменты. Если в сырье для каталитического крекинга будут содержаться соединения с бóльшей основностью, чем предельные углеводороды, то они будут в первую очередь взаимодействовать с кислотами Бренстеда–Лаури. В этих условиях эффективность процесса каталитического крекинга будет резко понижаться. Отсюда следует важный в технологическом отношении вывод. Для процесса каталитического крекинга сырье должно пройти стадии подготовки, из него должны быть удалены указанные выше соединения. Углеводородное сырье для каталитического крекинга обязательно проходит стадии осушки и гидроочистки. Гидроочистка представляет собой каталитическое восстановление примесей в углеводородном сырье молекулярным водородом. В результате этого процесса органические соединения серы, азота, кислорода, хлора, содержащиеся в сырье, превращаются в сероводород, аммиак, воду, хлористый водород, которые отделяются от углеводородного сырья. Отметим, что в ходе гидроочистки происходит и восстановление непредельных соединений, которые содержатся в углеводородном сырье, до алканов. Особые проблемы в процессе гидроочистки встают с утилизацией сероводорода. Он относится к высокотоксичным соединениям, вызывающим паралич дыхательных органов. Предельная допустимая норма сероводорода в воздухе составляет 0,01 мг/л. При высоких концентрациях его возможна моментальная смерть. Утилизация сероводорода ведется превращением его в элементную серу (процесс Клауса) [18]. Это двухстадийный процесс. На первой



стадии сероводород при повышенных температурах (до 1350 °С) окисляется до сернистого ангидрида:



На второй стадии сернистый ангидрид взаимодействует с сероводородом в присутствии катализаторов с образованием элементарной серы и воды:



Эта стадия проводится при более низких температурах (250–300 °С). Образовавшаяся элементарная сера является нетоксичным соединением для человека.

Таким образом, анализ основности соединений приводит к пониманию важных технологических особенностей практического осуществления процесса каталитического крекинга. Сырье для каталитического крекинга должно быть высушено, подвергнуто гидроочистке. Образовавшийся сероводород должен быть превращен в элементарную серу.

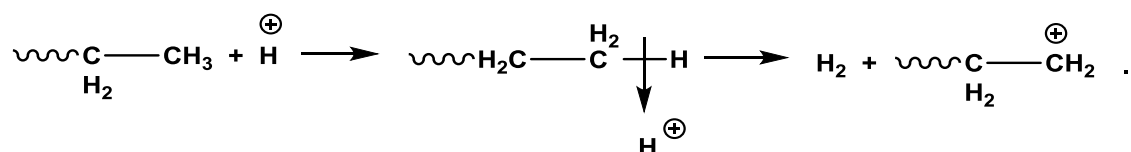
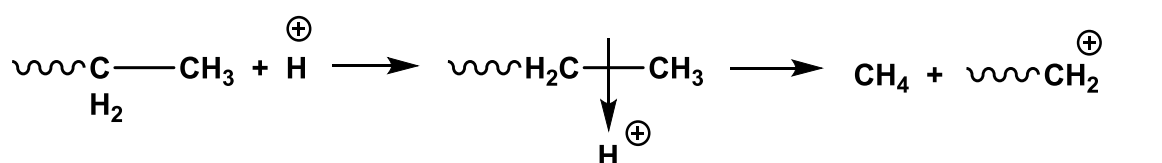
2.6. Механизм каталитического крекинга

Существуют несколько уровней понимания термина «механизм химической реакции». Наиболее полное определение формулируется следующим образом. Под механизмом реакции понимают характеристику пути реакции, которая описывает геометрические, электронные, термодинамические характеристики реагентов, переходных состояний, продуктов и интермедиатов реакций. В настоящее время существует лишь ограниченное количество примеров химических превращений, где удалось описать процесс взаимодействия в соответствии с приведенным выше определением. В нашем курсе под механизмом реакций мы будем понимать стадии, через которые развивается процесс взаимодействия. Механизм каталитического крекинга подробно рассмотрен в работах [19–24].

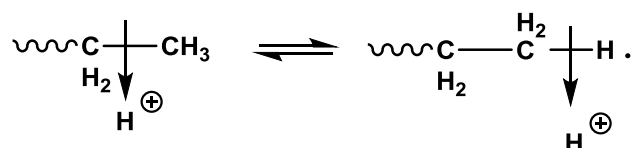


2.6.1. Генерация первичных карбениевых ионов в процессе каталитического крекинга

Как уже указывалось выше, каталитический крекинг является кислотно-катализируемой реакцией. Протоны катализаторов, представляющих собой кислоты Бренстеда–Лаури, могут атаковать как любую углерод-углеродную связь, так и любую углерод-водородную связь молекул предельных углеводородов. При этом на первой стадии образуются *карбениевые ионы*, которые, отщепляя либо молекулу предельного углеводорода, либо молекулу водорода, дают первичные *карбениевые ионы*:



C- и *H*-карбениевые ионы находятся в равновесии друг с другом:



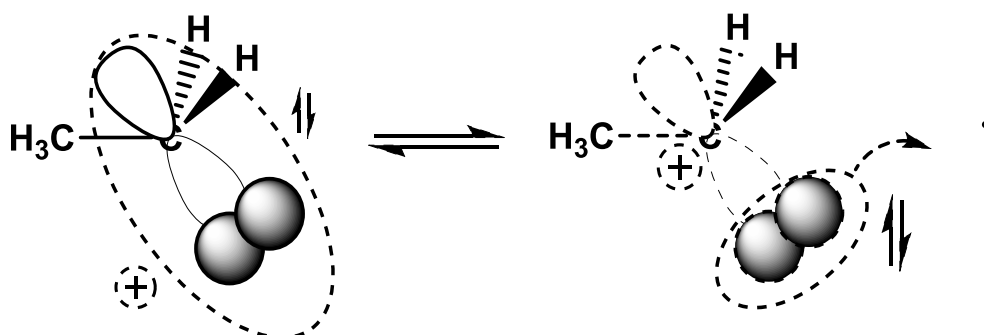
Равновесие этого превращения смещено в сторону *C*-карбениевого иона. Бóльшая устойчивость *C*-карбениевого иона по сравнению с *H*-карбениевым ионом в значительной степени обусловлена электростатическими взаимодействиями положительно заряженного центра с электронами прилегающих связей. Эти взаимодействия сопровождаются выделением кулоновской энергии.

На рис. 2.4 приведены структуры этониум-ионов C_2H_7^+ , полученных при атаке протоном связей *C-H* и *C-C* молекулы этана [25].

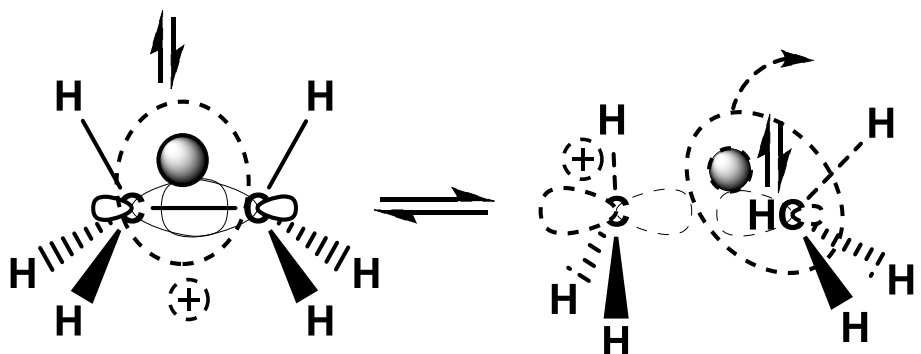


Его электронное строение лучше всего представить как результат взаимодействия вакантной орбитали этильного катиона с занятой молекулярной орбиталью молекулы водорода: электроны занятой МО молекулы водорода заселяют вакантную р-АО этильного катиона $CH_3CH_2^+$. В результате образуется трехцентровая двухэлектронная связь. Это приводит к уменьшению заселенности электронами связывающей МО молекулы водорода, что ведет к возрастанию кулоновского отталкивания между ядрами во фрагменте молекулы водорода. Как следствие, длина связи $H-H$ во фрагменте молекулы водорода в H -этониум ионе составляет $0,833 \text{ \AA}$, в то время как в молекулярном водороде оно составляет $0,742 \text{ \AA}$.

Сама структура H -этониум-иона предрасполагает к его распаду с образованием этильного катиона и молекулярного водорода. Этот процесс включает локализацию пары электронов на фрагменте молекулы водорода в H -этониум-ионе:



В газовой фазе в среде метана эта реакция характеризуется энергией активации, равной $10,5 \text{ ккал/моль}$, и величиной предэкспоненциального множителя, равного $8,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$ [28]. Подобным же образом происходит распад C -этониюевого иона:



В работе [29] квантово-химическим методом MP2/6-311G** изучен профиль потенциальной энергии для превращений, происходящих при протонировании этана (рис. 2.5). Как видно из данных рис. 2.5, наиболее устойчивым является *C*-этониум ион. Его превращение в *H*-этониум ион требует преодоления энергетического барьера в 6,7 ккал/моль. Распад *H*-этониум иона на молекулярный водород и этильный катион эндотермичен, и он не требует преодоления какого-либо энергетического барьера. Энтальпия этого процесса равна 7,8 ккал/моль. Распад *C*-этониум иона на метан и метильный катион характеризуется существенно большей эндотермичностью. Энтальпия распада этого иона составляет 41,0 ккал/моль. Энергетический барьер на этом пути также отсутствует.

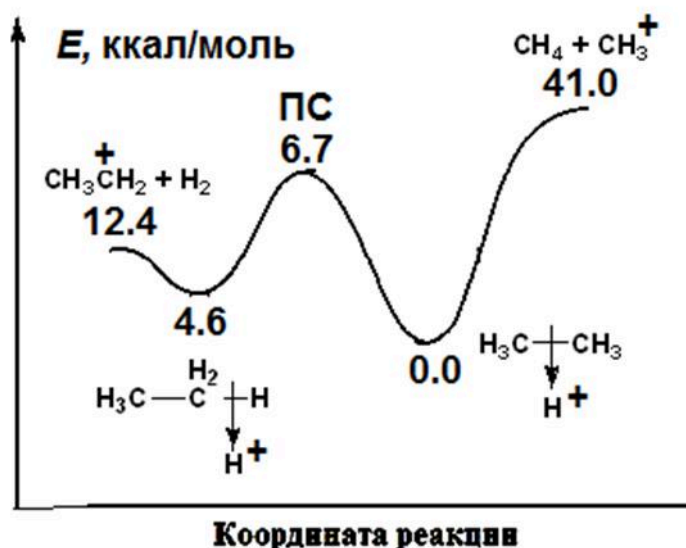


Рис. 2.5. Изменение относительных величин потенциальной энергии в превращениях с участием протонированного этана

Таким образом, на первой стадии в процессах каталитического крекинга образуются *карбониевые ионы*, распад которых приводит к образованию *первичных карбениевых ионов* (соединений трехвалентного углерода). Строение первичных карбениевых ионов отлично от вторичных и третичных. На рис. 2.6–2.12 приведены геометрические параметры, распределение зарядов и структуры молекулярных орбиталей ряда карбениевых ионов [29].

Метильный катион (рис. 2.6) плоский и имеет совершенно симметричное строение.

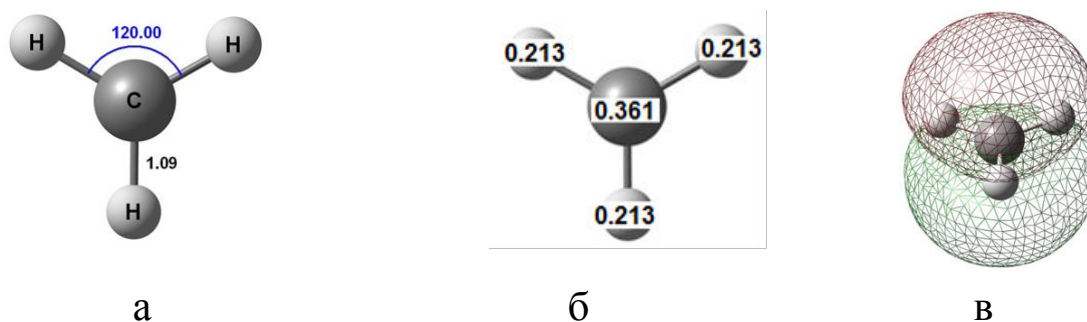


Рис. 2.6. Геометрические параметры (а), распределение зарядов (б) и структура НСМО (в) метильного катиона CH_3^+ . Данные расчета методом $\text{B3LYP/6-311++G(df,p)}$

Атом углерода в нем находится в состоянии sp^2 -гибридизации. В нем происходит сильная поляризация электронов σ -связей C-H , что приводит к существенному уменьшению положительного заряда на атоме углерода и его возрастанию на атомах водорода. Положительный заряд распределен на всех атомах. Вакантная р-атомная орбиталь в метильном катионе локализована только на атоме углерода. С позиций орбитальных взаимодействий электрофильным центром в метильном катионе является атом углерода [30].

Этильный катион $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$ имеет неклассическое строение. Он имеет мостиковую структуру. Образование такой структуры является результатом взаимодействия занятой π -МО этилена с вакантной $1s$ -АО протона, в результате чего возникает трехцентровая двухэлектронная связь (рис. 2.7).

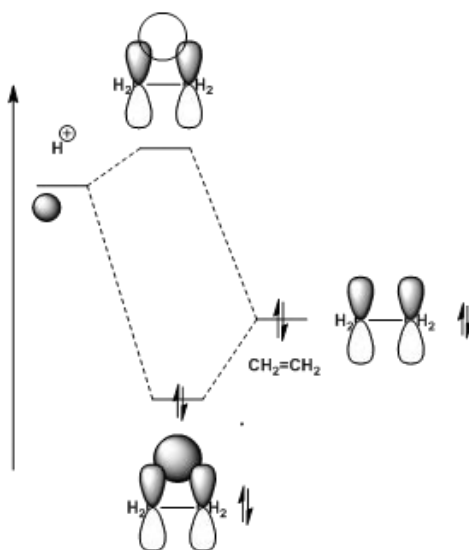


Рис. 2.7. Орбитальные взаимодействия при формировании трехцентровой двухэлектронной связи в этильном катионе CH_3CH_2^+

На рис. 2.8 приведены геометрические параметры, распределение зарядов и структура второй по энергии занятой молекулярной этильного катиона. Высшая занятая МО этильного катиона относится к σ -связям во фрагментах CH_2 . Новая занятая МО, возникшая в результате взаимодействия занятой π -МО этилена и вакантной $1s$ -АО протона, является второй по энергии.

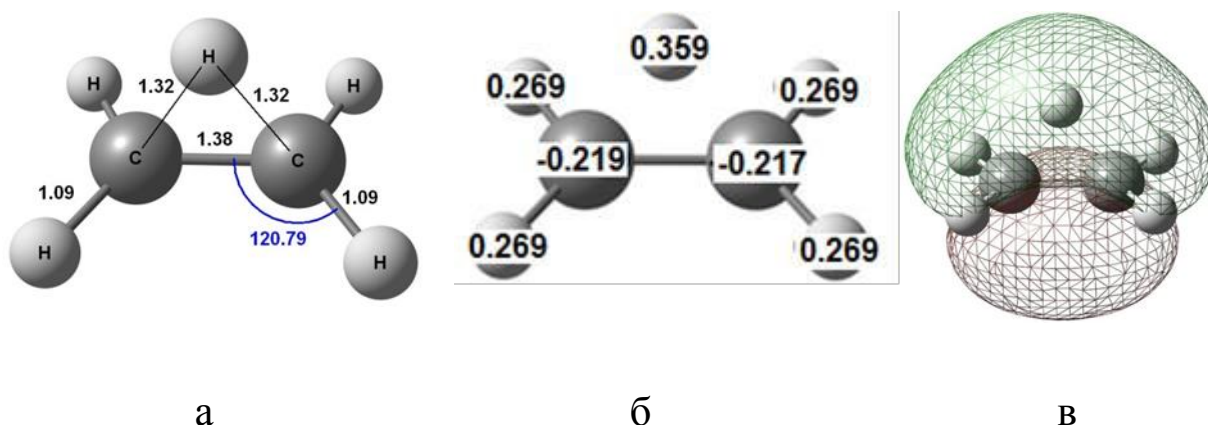


Рис. 2.8. Геометрические параметры (а), распределение зарядов (б), структуры 2 занятой МО (в) этильного катиона $CH_3CH_2^+$. Данные расчета методом $B3LYP/6-311++G(df,p)$

Мостиковые структуры характерны для всех первичных карбениевых ионов. На рис. 2.9 приведены геометрические параметры и электронная структура первичного бутильного катиона $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$. Этот карбениевый ион имеет симметричное мостиковое строение. Длины мостиковых связей $C-C$ имеют одинаковую длину, равную 1,81 Å (рис. 2.9а). Длина связи $C=C$ в молекуле этилена составляет 1,34 Å. В рассматриваемом карбениевом ионе длина связи $C=C$ этиленового фрагмента составляет 1,38 Å. Увеличение длины двойной связи обусловлено тем, что ее π -электроны заселили вакантную p -атомную орбиталь карбениевого центра этильного катиона (рис. 2.9в). Это привело к уменьшению связывающего характера π -молекулярной орбитали этиленового фрагмента, что и привело к увеличению длины связи $C=C$.

Заселение вакантной p -атомной орбитали атома метиленового атома углерода в этильном фрагменте π -электронами этиленового фрагмента приводит к сильным изменениям в распределении электронной плотности. Метиленовый атом углерода в этильном фрагменте, формально несущий заряд, равный +1, на самом деле заряжен отрицательно. Величина заряда на этом атоме равна величине –

0,356. Сильно понижается электронная плотность на атомах углерода этиленового фрагмента. Атомами, несущими положительный заряд, в этом мостиковом ионе являются только атомы водорода. Причиной такой поляризации связей $C-H$ является различие в электроотрицательностях атомов углерода и водорода.

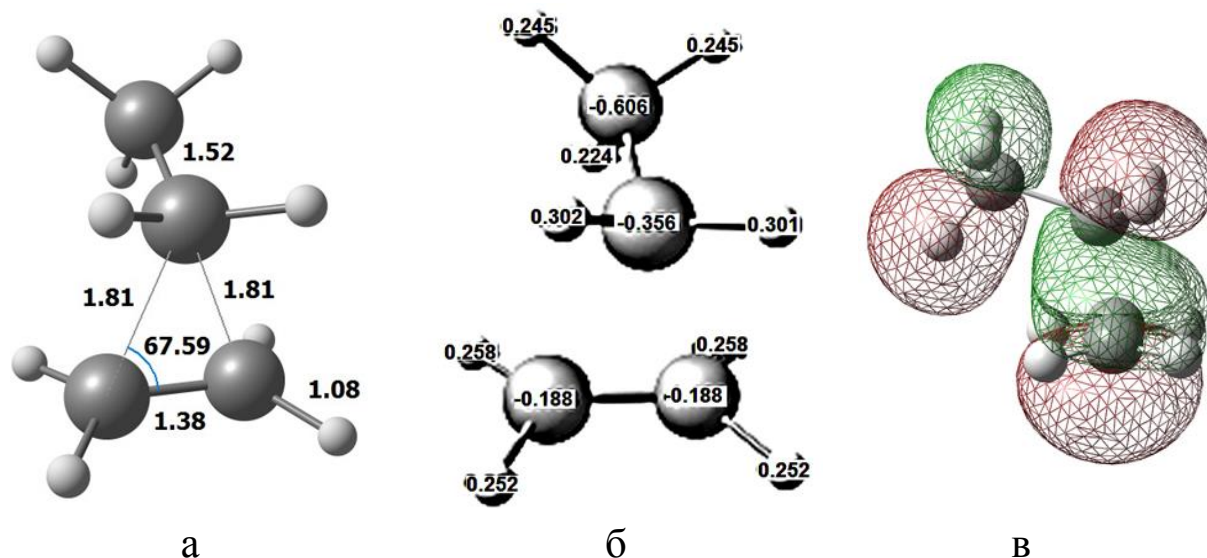
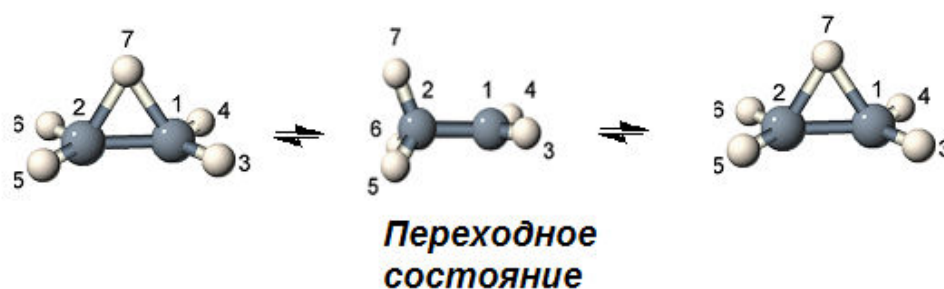


Рис. 2.9. Геометрические параметры (а), распределение зарядов (б), структуры ВЗМО (в) первичного бутильного катиона $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$. Данные расчета методом $B3LYP/6-311++G(df,p)$

Таким образом, первичные карбениевые ионы имеют мостиковые структуры. Такие ионы получили название *неклассических* (non classical) карбениевых ионов. Часто ионы такого строения называют симметричными.

Классический (открытоцепной, линейный) этильный катион может существовать только как переходное состояние на пути изомеризации неклассического иона [31]:



На стадии подъема на энергетический активационный барьер в ходе изомеризации происходит сближение мостикового атома водорода с одним из атомов углерода. При этом π -электроны этиленового фрагмента концентрируются на атакуемом атоме углерода. Вторым атомом углерода в ходе этого процесса приобретает катионный характер. На стадии спуска с вершины активационного барьера идет отщепление протона от метильной группы. Этиленовый фрагмент при этом восстанавливается. Отщепившийся протон образует новый мостиковый ион. Энергетический барьер на пути изомеризации этильного катиона составляет 7 ккал/моль [31].

В настоящей работе в различных схемах, уравнениях приводится классическая структура первичных карбениевых ионов. Это обусловлено удобством написания этих структур.

Вторичные, третичные карбениевые ионы имеют уже строение классических ионов. На рис. 2.10 приведено электронное строение изопропильного (вторичного пропильного) карбениевого иона.

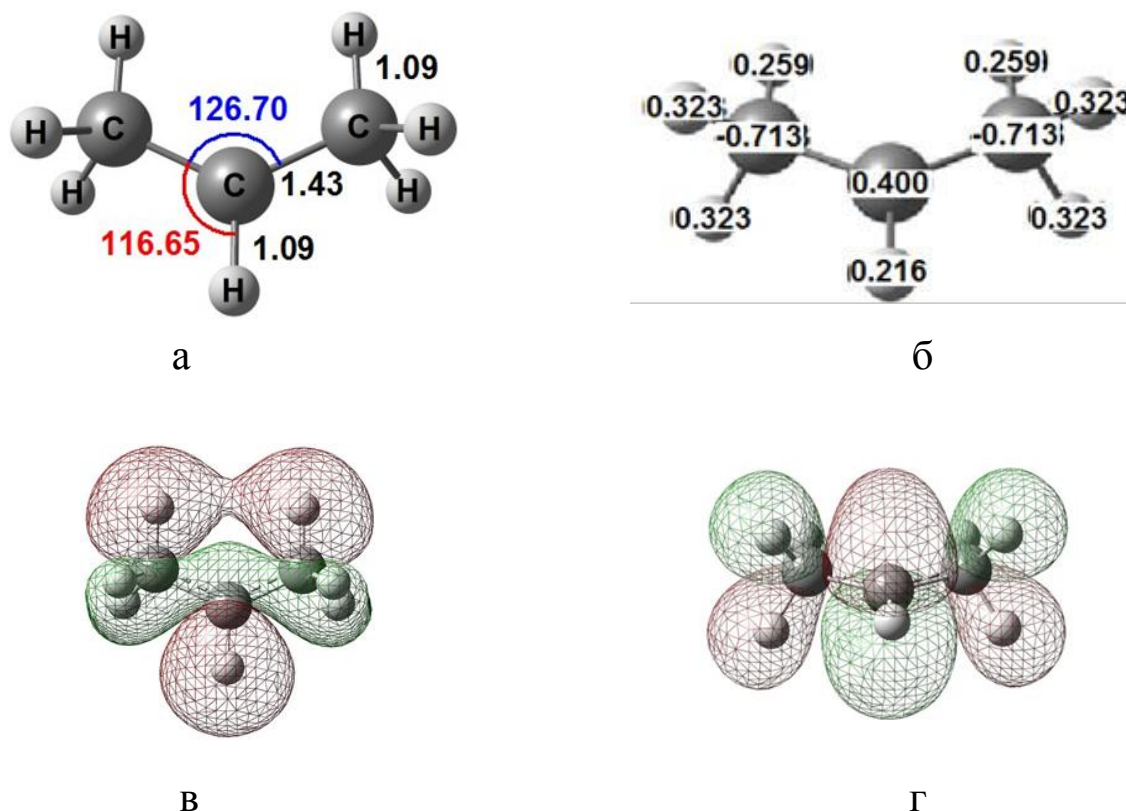


Рис. 2.10. Геометрические параметры (а), распределение зарядов (б), структуры ВЗМО (в) и НСМО (г) изопропильного катиона $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$ [29] Данные расчета методом $\text{B3LYP/6-311++G(df,p)}$

Как видно из рис. 2.10, валентные углы в изопропильном катионе близки к 120° . Положительный заряд на центральном атоме углерода значительно понижен. Это согласуется с тем, что электрофильный углерод вызывал поляризацию соседних связей $C-H$. ВЗМО и НСМО изопропильного катиона делокализованы на всех прилегающих атомах. Это явление обусловлено *сверхсопряжением*. Оно заключается в том, что вакантная p -АО катионного центра взаимодействует с МО связей $C-H$, что ведет к образованию новых занятых и вакантных МО (рис. 2.11).

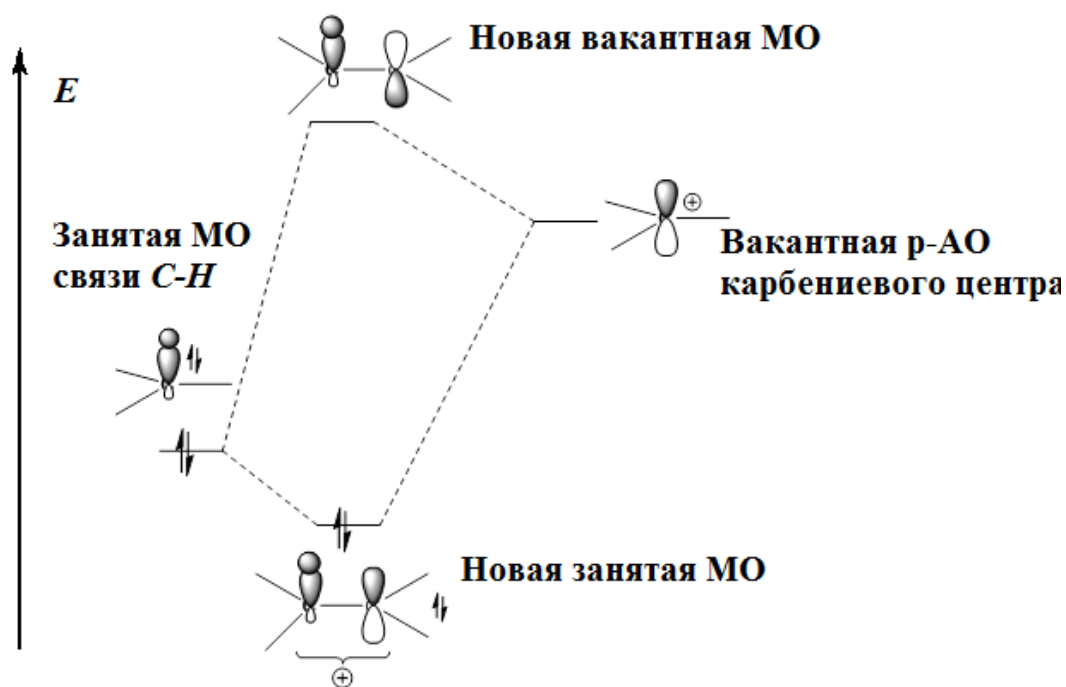
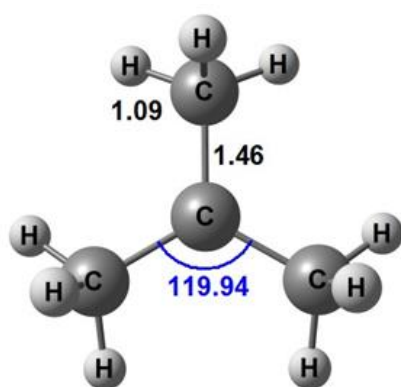


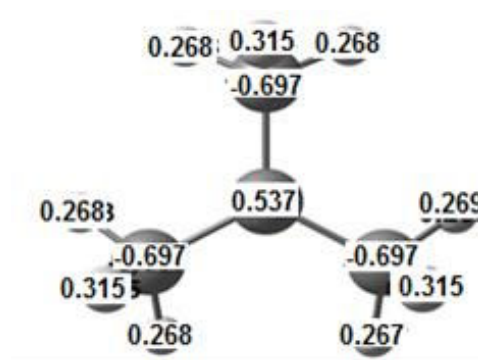
Рис. 2.11. Формирование новых МО в результате взаимодействия вакантной p -АО карбениевого центра с прилегающей занятой МО связи $C-H$

Вновь возникшая занятая МО имеет пониженную энергию по сравнению с энергией исходной связи $C-H$. Чем больше связей $C-H$ вокруг вакантной p -АО карбениевого центра, тем стабильнее карбокатион.

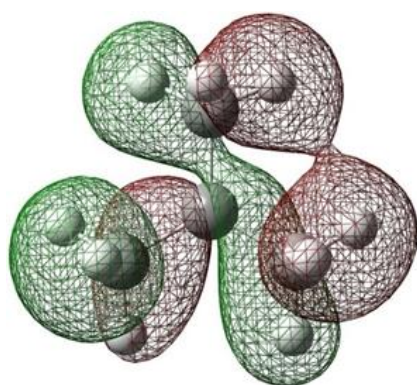
На рис. 2.12 приведено электронное строение трет-бутильного катиона. И в этом случае образуются делокализованные σ - π -МО.



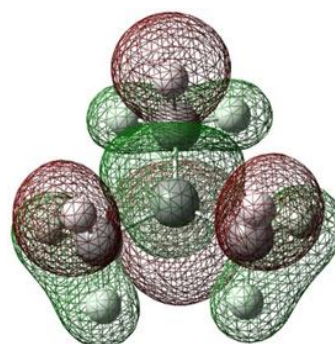
а



б



в



г

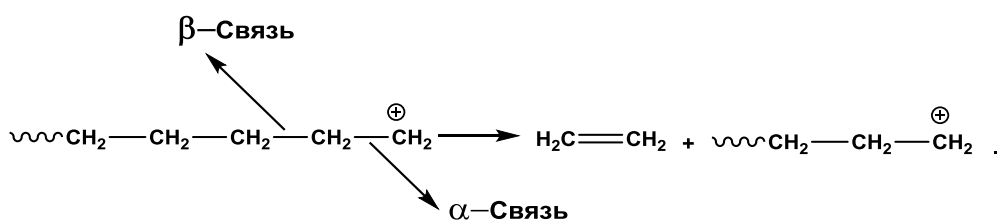
Рис. 2.12. Геометрические параметры (а), распределение зарядов (б), структуры ВЗМО (в) и НСМО (г) трет-бутильного катиона $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ [29] Данные расчета методом $\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(\text{df},\text{p})$

Таким образом, изопропильный катион (рис. 2.10) (пример вторичного катиона) и трет-бутильный катион (рис. 2.12) (пример третичного катиона) имеют строение классических карбениевых ионов. НСМО этих катионов главным образом локализована на атомах углерода, несущих формально целочисленный положительный заряд. Эти атомы углерода и являются электрофильными центрами в указанных катионах.



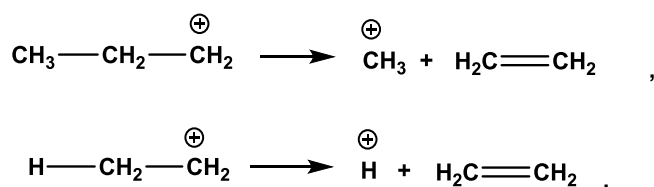
2.6.2. β -Распад карбениевых ионов – путь образования низших углеводородов из высших углеводородов

В результате распада карбениевых ионов образуются первичные карбениевые ионы. Их мостиковая структура предполагает, что они могут распадаться с образованием молекул этилена и новых мостиковых карбениевых ионов или протона. Эти превращения получили названия *реакций β -распада карбениевых ионов*:



Это название отражает то, что эти превращения формально можно рассматривать как процессы, протекающие с разрывом связи углерод-углерод, находящейся в β -положении относительно положительно заряженного центра в классическом первичном карбкатионе.

Трансформация молекулярных орбиталей при распаде 1-пропильного и этильного катионов с образованием метильного катиона и протона соответственно



приведена на рис. 2.13.

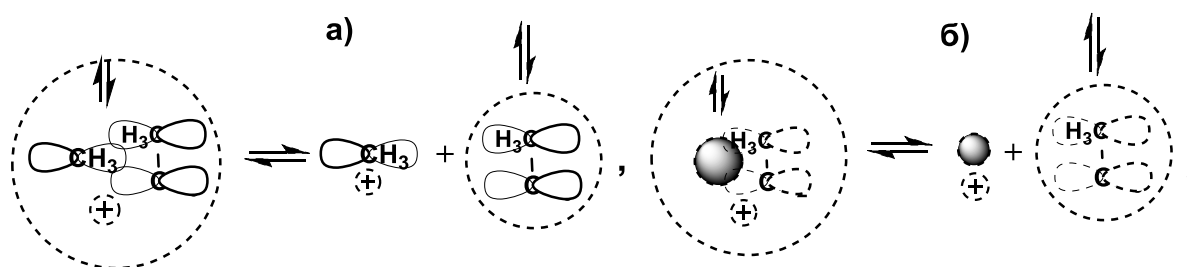
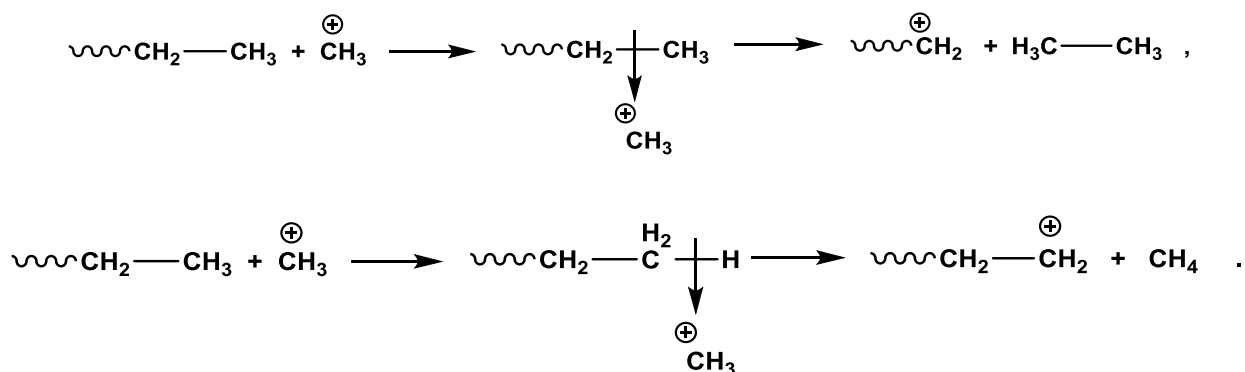


Рис. 2.11. Трансформация молекулярных орбиталей в процессе β -распада 1-пропильного (а) и этильного (б) карбкатионов

Протон инициирует новые цепи разложения молекул предельных углеводородов, как это уже было показано выше. Метильный катион также способен инициировать новые цепи разложения [32]:



Эти межмолекулярные реакции протекают не только с метильным катионом, но и с любым карбениевым ионом, присутствующим в реакционной смеси. В качестве количественной меры сродства к алкильным катионам используют их энтальпии взаимодействия с химическими соединениями, взятыми с обратным знаком. На рис. 2.14 приведена зависимость между сродством к протону ряда соединений и сродством к алкильным катионам.

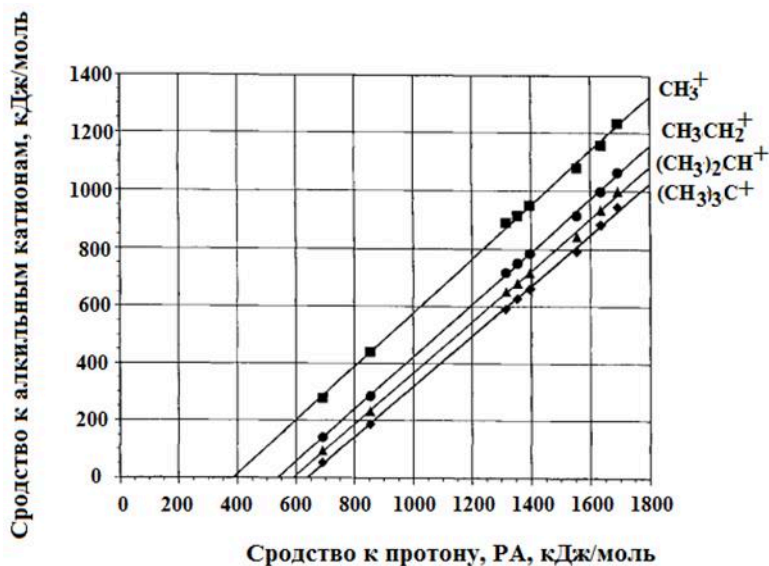


Рис. 2.12. Зависимость между сродством к протону и сродством к алкильным катионам ряда химических соединений [33]

Из приведенных на рис. 2.14 данных следует, что сродство к алкильным катионам значительно уступает сродству к протону. Сродство

к алкильным катионам уменьшается при переходе от первичных к третичным катионам. Это вызвано уменьшением их электрофильных свойств, обусловленным эффектом сверхсопряжения.

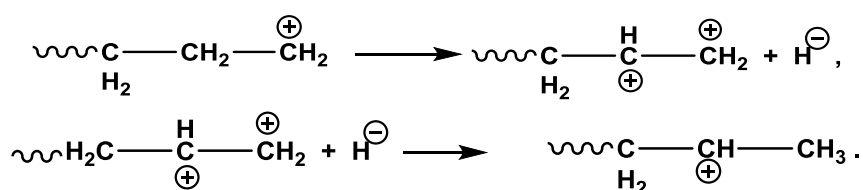
Реакция β -распада с разрывом углерод-углеродной связи является важнейшей целевой реакцией каталитического крекинга. Именно этот процесс приводит к получению низших углеводородов из высших.

В соответствии с приведенной выше схемой превращений в процессе каталитического крекинга в основном должен образовываться этилен. Однако, как следует из табл. 2.2, хотя этилен в этом процессе и образуется, он является далеко не преобладающим продуктом. Более того, углеводороды, получаемые в результате расщепления линейных алканов в процессе каталитического крекинга, в основном имеют разветвленную углеводородную цепь. Последнее обстоятельство повышает практическую ценность каталитического крекинга.

Встает вопрос, почему этилен не является основным продуктом в каталитическом крекинге? Данное явление обусловлено тем, что карбениевые ионы претерпевают не только β -распад с разрывом углерод-углеродной связи, но и вступают в ряд побочных превращений. Эти побочные превращения увеличивают количество видов карбениевых ионов, способных подвергаться реакции β -распада.

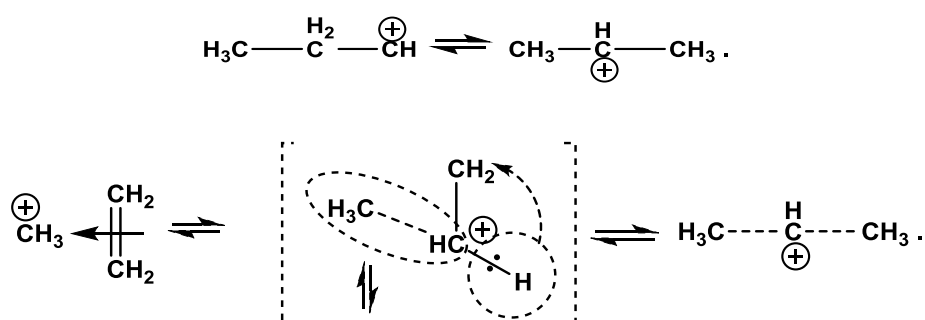
2.6.3. Побочные процессы в процессе каталитического крекинга

Реакции гидридного переноса. Сущность этих реакций заключается в том, что катионные центры в карбениевых ионах способны мигрировать вдоль углеводородной цепи. Свое название эти реакции получили из-за того, что исторически механизм этих превращений рассматривали как результат отщепления гидрид-иона от какого-либо атома углерода карбениевого иона с присоединением его на второй стадии к катионному центру:



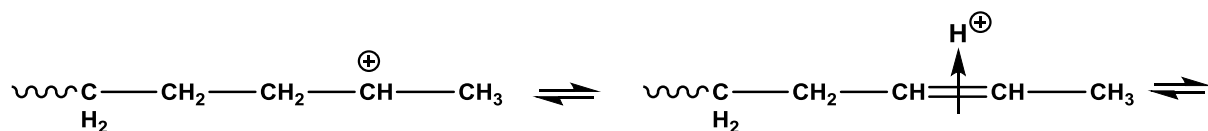
Последующие исследования показали, что реакции гидридного сдвига не включают участие гидрид-иона в качестве кинетически независимой частицы.

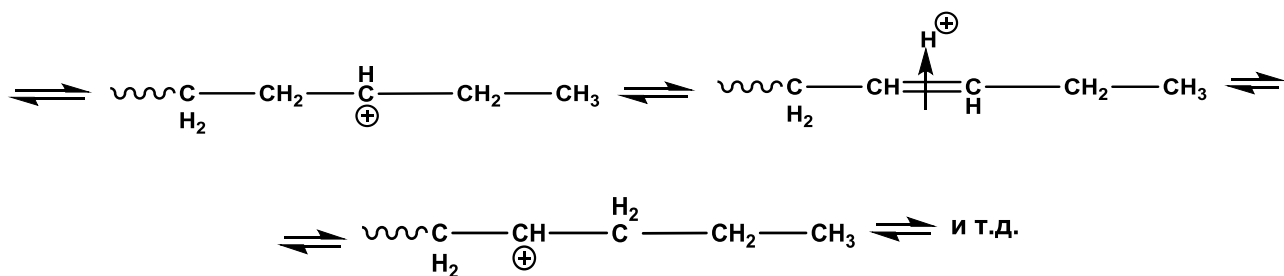
Как следует из приведенных выше схем, в ходе каталитического крекинга первоначально образуются первичные карбениевые ионы, имеющие мостиковую структуру. В этих мостиковых ионах становятся возможными *сигматропные перегруппировки* (некаталитическое образование новых σ -связей между ранее не связанными атомами и разрыв старых σ -связей. Общее количество σ -связей при этом остается неизменным) [34–36]. Ниже это продемонстрировано на примере изомеризации 1-пропильного катиона в 2-пропильный катион:



В ходе перегруппировки электроны, формально принадлежащие π -связи этиленового фрагмента, концентрируются между атомами углерода метильной и метиленовой групп. Электроны же связи $\text{C}-\text{H}$ этиленового фрагмента локализуются между вторым атомом углерода этиленового фрагмента и атомом водорода.

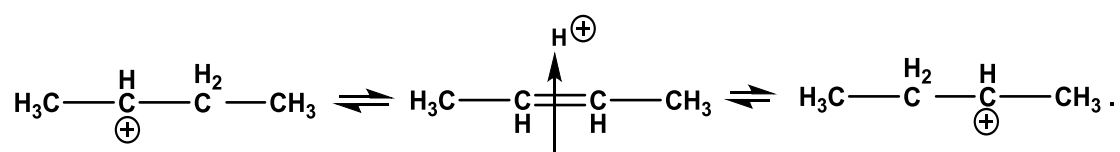
В приведенной выше схеме происходило перемещение атома водорода между соседними атомами углерода, поэтому превращения подобного типа получили название 1,2-гидридного сдвига (1,2-сигматропная перегруппировка). Энергетически этот процесс выгодный: превращение первичных карбениевых ионов во вторичные сопровождается выделением 26 ккал/моль тепла. Вторичные катионы дальше могут претерпевать реакции гидридного сдвига. В качестве промежуточных соединений при этом возникают неклассические мостиковые карбениевые ионы, которые можно представить как соединения, образованные за счет взаимодействия вакантной $1s$ -АО протона с π -МО неопределенного соединения [37]:





Энергии мостиковых карбениевых ионов на 5–7 ккал/моль выше, чем классических карбениевых ионов [37].

В работе [38] квантово-химическим методом CCSD(T)/ср-р VTZ изучен гидридный сдвиг 2-н-бутильном катионе:



На рис. 2.15 приведены данные по геометрическим параметрам 2-н-бутильного катиона, его мостиковой структуры и переходного состояния на пути к нему.

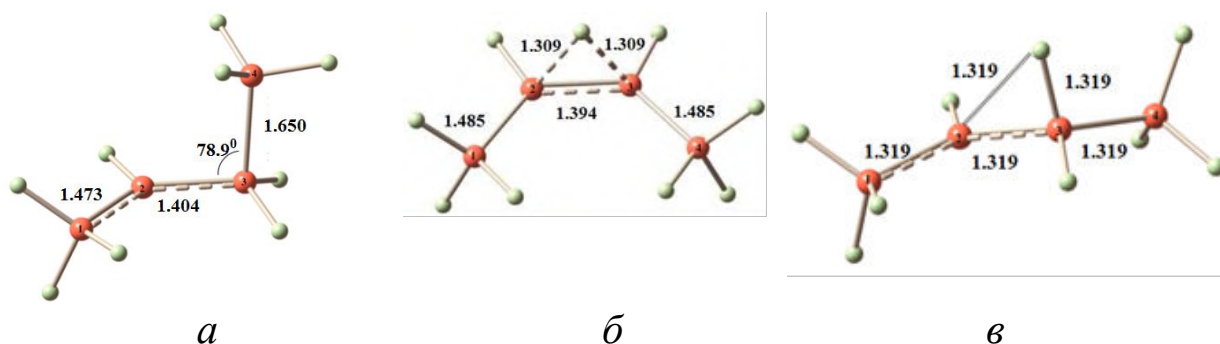
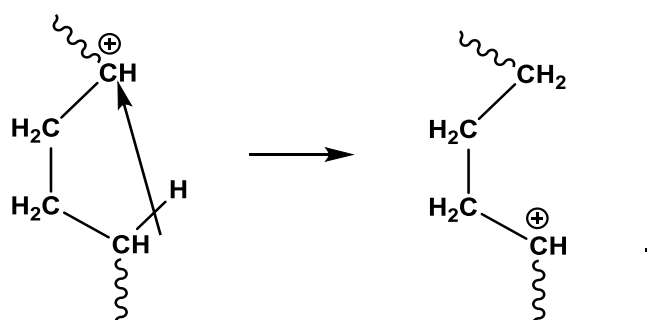


Рис. 2.15. Структура 2-н-бутильного катиона (а), его мостиковой структуры (б) и переходного состояния на пути к ней (в).

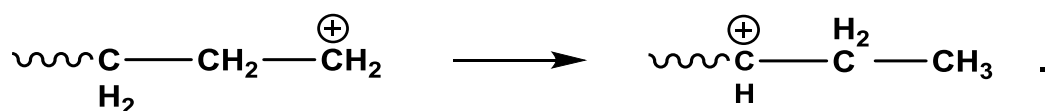
Данные расчета методом CCSD(T)/ср-р VTZ [38]

Приведены длины связей в Å и величины углов в градусах

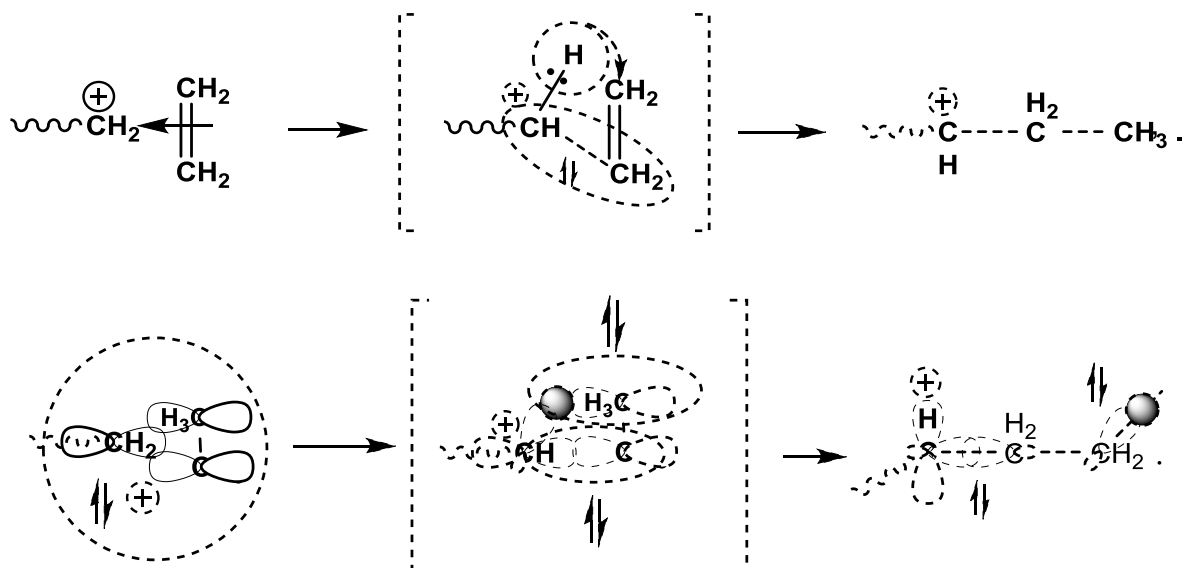
Принципиально гидридный сдвиг может происходить от любого атома углерода. Необходимым условием для этого является то, что связь С-Н данного атома должна иметь возможность пространственно сблизиться с катионным центром:



В зависимости от места положения атома углерода, от которого происходит перемещение атома водорода различают реакции 1,3-, 1,4-сдвигов. Наиболее часто в первичных карбокатионах наблюдаются 1,3-гидридные сдвиги:



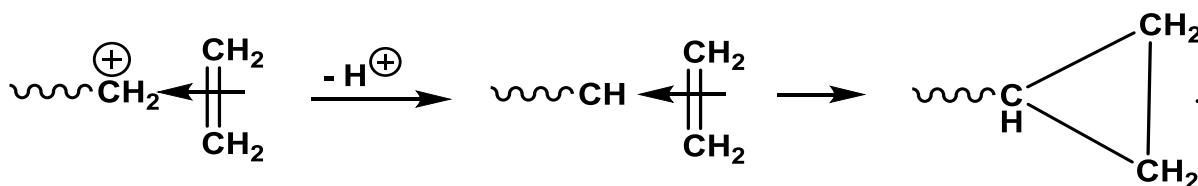
Это обусловлено их мостиковой структурой. В этом неклассическом ионе в результате синхронного образования новых связей $C-H$ и $C-C$ катионный центр оказывается на 3 атоме углерода:



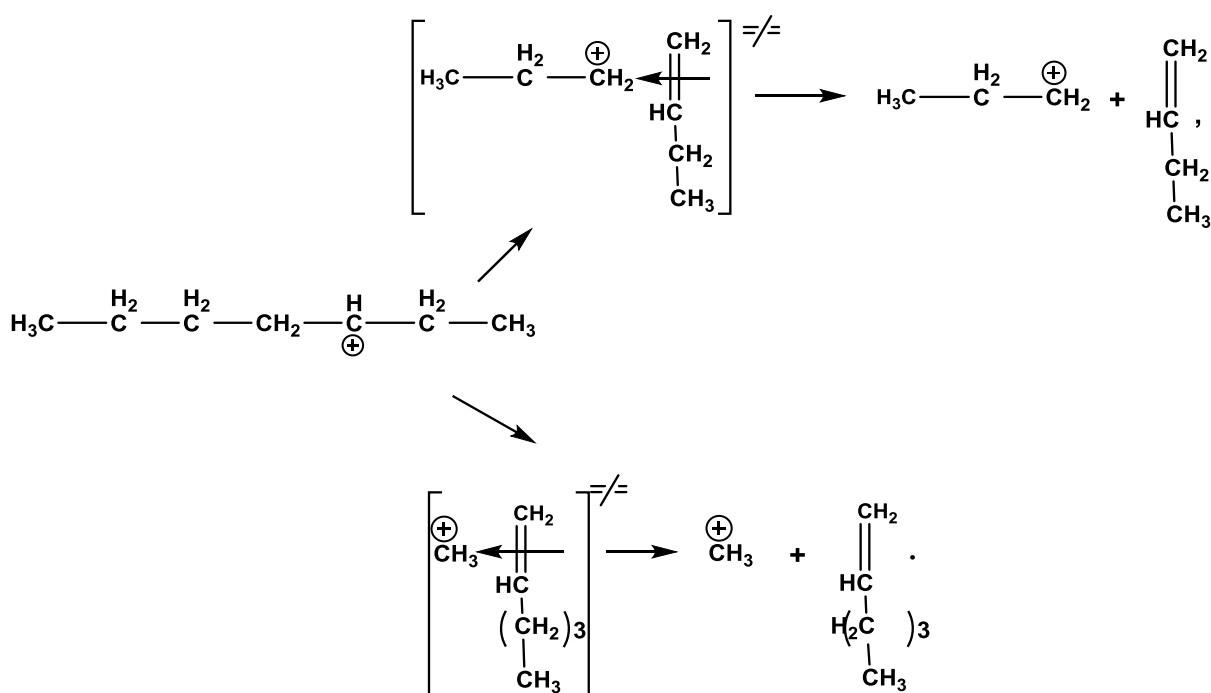
Реакции 1,3-гидридного сдвига сопровождаются образованием циклопропанов. Их образование обусловлено тем, что промежуточные неклассические мостиковые карбениевые ионы при потере протона превра-



щаются в комплекс карбена (соединения двухвалентного углерода) с алкеном, который в результате реакции [1+2]-циклоприсоединения образует производное циклопропана [39, 40]:

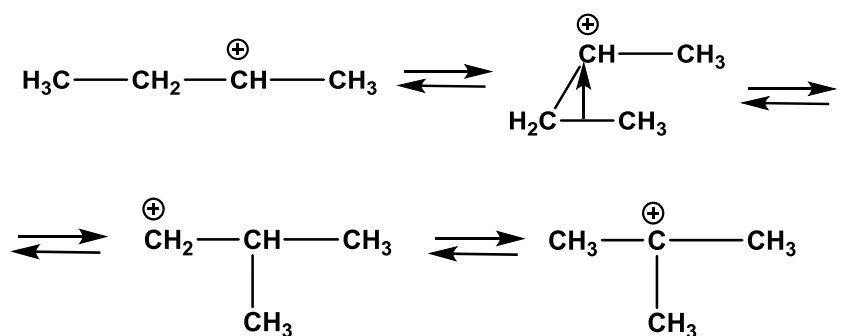


Реакции гидридного сдвига приводят к тому, что в условиях каталитического крекинга, кроме первичных карбкатионов, существует множество вторичных карбениевых ионов. Каждый из этих карбениевых ионов претерпевает процесс β -распада с разрывом связей C-C. Отсюда следует, что в процессе каталитического крекинга должен образовываться не только этилен, но и его высшие гомологи – пропилен, бутен-1, пентен-1 и т. д., например:

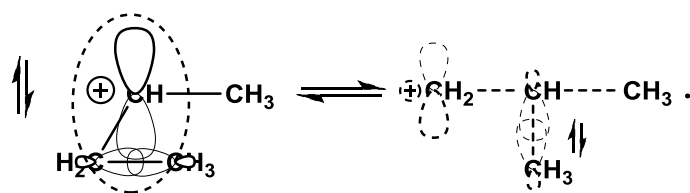


Скелетная изомеризация карбениевых ионов. Сигматропные перегруппировки могут протекать и с участием связей C-C. Это явление приводит к образованию из вторичных карбениевых ионов третичных карбкатионов. Ниже это продемонстрировано на примере изомеризации вторичного *n*-бутильного карбениевого иона:





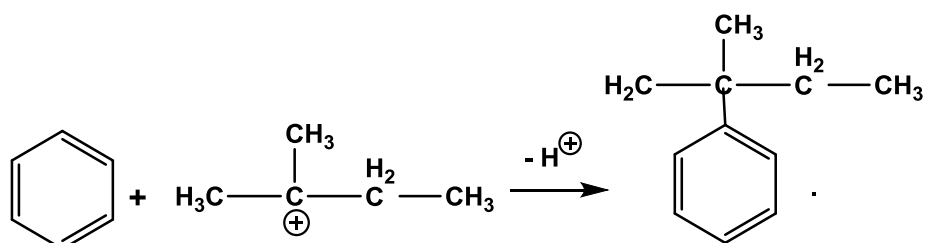
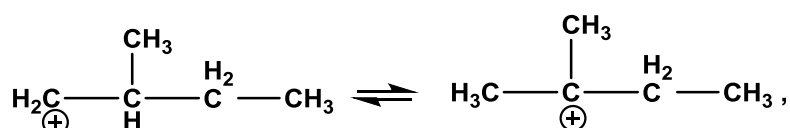
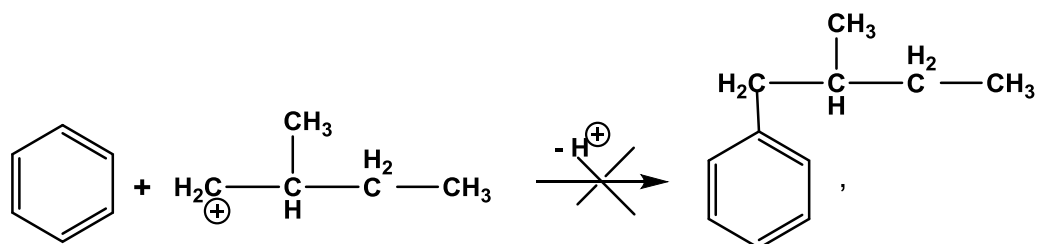
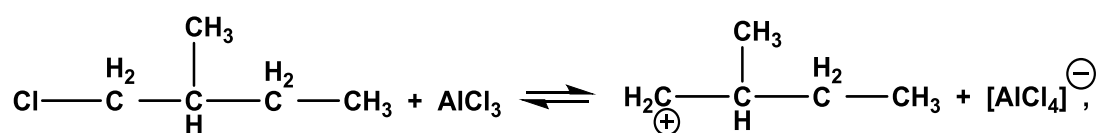
В ходе этого превращения вакантная *p*-АО карбониевого центра атакует двукратнозанятую МО связи C-C:



Это приводит к образованию внутримолекулярного карбониевого иона, содержащего трехцентровую двухэлектронную связь. Последующая локализация пары электронов между атомом углерода метильной группы с атомом углерода метиновой группы приводит к образованию новой связи C-C. В результате возникает первичный изобутильный катион. В ходе этого превращения линейная углеводородная цепь превращается в разветвленную.

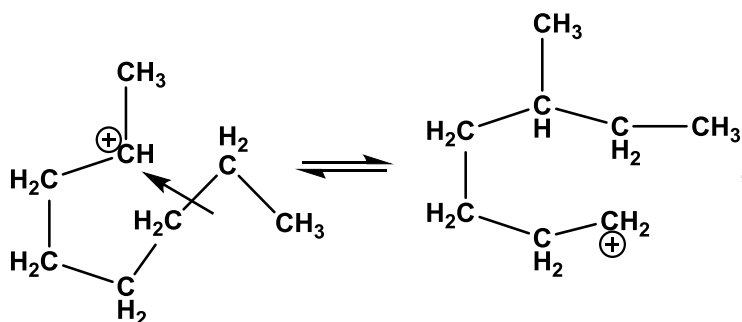
Казалось бы, что этот процесс невыгодный. В качестве промежуточного продукта получается первичный изобутильный карбкатион. Первичные карбкатионы являются менее устойчивыми, чем вторичные. Однако первичный изобутильный катион претерпевает 1,2-гидридный сдвиг, что приводит к образованию третичного бутильного катиона. Третичные карбкатионы являются на 15 ккал/моль более устойчивыми, чем вторичные. Положение равновесия реакций определяется только состоянием исходных и конечных продуктов и не зависит от пути, по которому движется реагирующая система в ходе реакции. Поэтому равновесия в вышеприведенных схемах смещены в сторону образования *трет*-бутильного катиона. О легкости протекания гидридного сдвига при изомеризации первичного изобутильного катиона в *трет*-бутильный катион свидетельствует следующее наблюдение. При алкилировании бензола 1-хлор-2-метилбутаном в присутствии хлористого алюминия при 25 °C через 15 мин образуется с выходом 100 % исключительно *трет*-пентилбензол [41]:

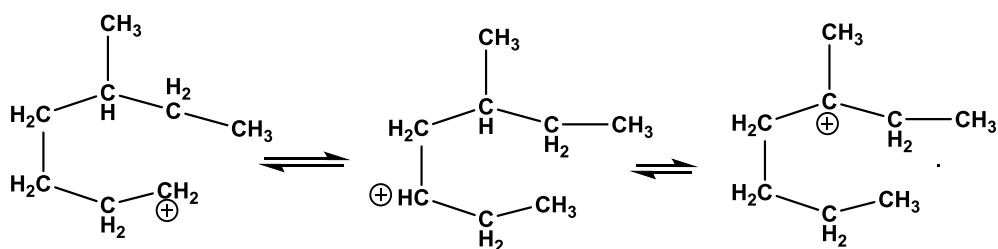




В приведенном примере изомеризация первичного изопентильного катиона, генерируемого на первой стадии, в третичный пентильный катион протекает столь быстро, что первичный катион не улавливается химически.

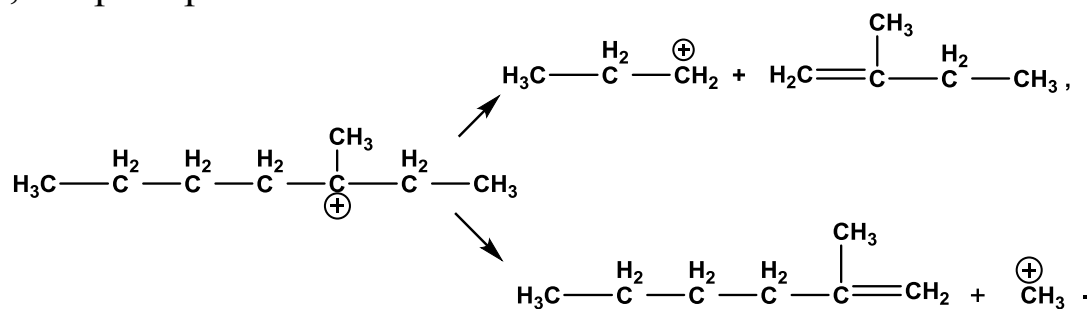
Изомеризация вторичных карбениевых ионов в третичные может протекать с участием самых различных связей C-C. Необходимым условием для протекания этого превращения является лишь возможность пространственного сближения карбокатионного центра и какой-либо связи C-C, например:





В приведенном примере 2-*n*-октильный катион в результате переноса этильной группы превращается в первичный 5-метил-1-гептильный катион. Последний в результате 1,3-гидридного сдвига превращается во вторичный карбкатион, а затем в третичный.

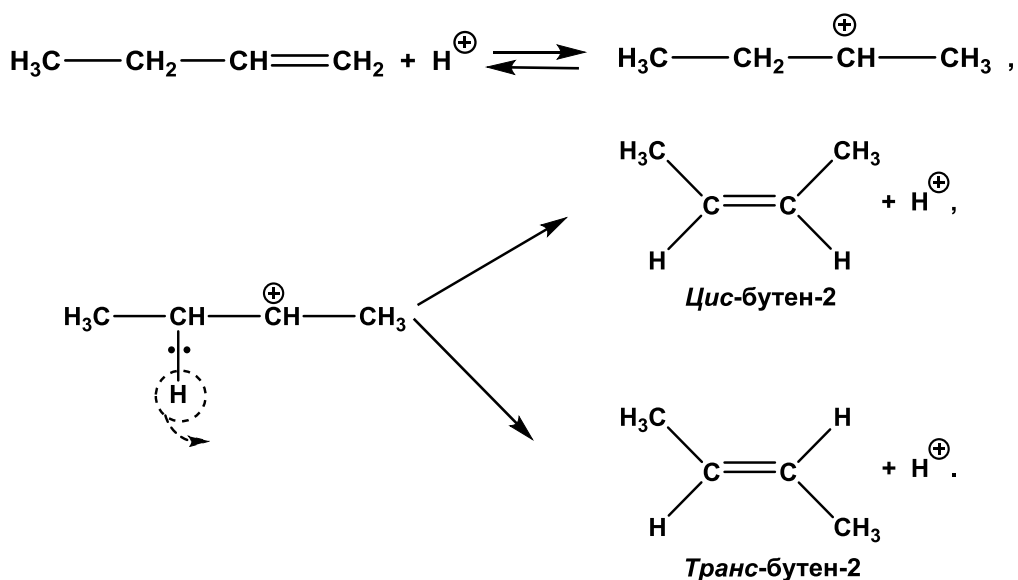
Скелетная изомеризация увеличивает количество карбениевых ионов, образующихся в ходе процесса каталитического крекинга. Образующиеся третичные катионы сами претерпевают реакции β -распада. Эти превращения приводят к появлению в продуктах каталитического крекинга углеводородов с разветвленным углеродным скелетом, например:



Изменение положения двойной связи в продуктах реакции. Реакции β -распада карбкатионов приводят к образованию 1-алкенов (их часто называют α -олефинами). Однако в составе продуктов каталитического крекинга присутствуют олефины не только с концевым расположением двойной связи. В ходе процесса образуются также олефины и с внутренним расположением двойной связи. Появляется вопрос о том, какие взаимодействия приводят к получению таких алкенов.

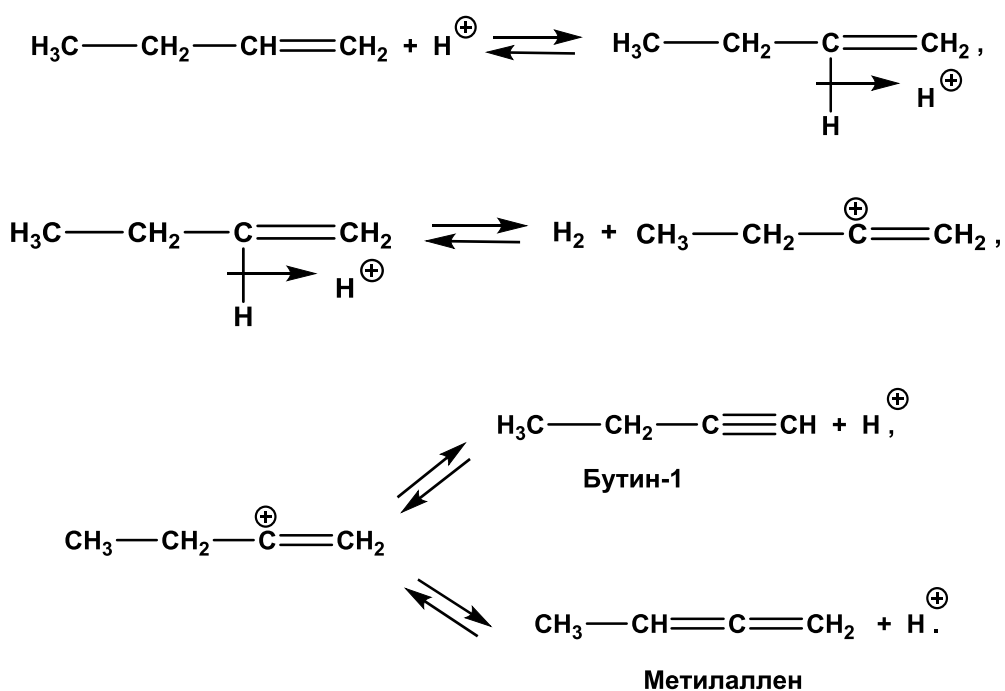
Олефины с внутренним расположением двойной связи образуются за счет вторичных взаимодействий образовавшихся 1-алкенов с протоном. Их протонирование по правилу Марковникова приводит к образованию вторичных карбениевых ионов. Они, претерпевая реакцию β -распада с разрывом связи *C-H*, превращаются в 2-алкены. Ниже это продемонстрировано на примере изомеризации 1-бутена в *цис*- и *транс*-бутенов-2:





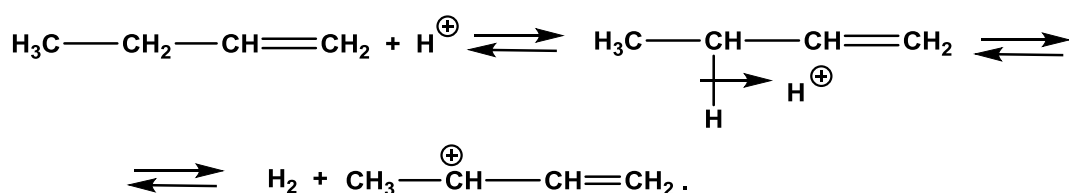
Бутены-2 являются на 3 ккал/моль более устойчивыми соединениями, чем бутен-1. Поэтому положение равновесия в приведенных выше превращениях смещено в сторону бутенов-2.

Образование алленовых и ацетиленовых углеводородов. Образование изомеров алкенов с различным положением двойной связи обусловлено возникновением карбокатионов, образованных за счет атаки протоном атомов углерода олефинов. Протоны могут атаковать также связи *C-H*, находящиеся при двойной связи. Этот процесс приводит к образованию винильных карбокатионов. Реакции β -распада винильных катионов с разрывом связей *C-H* приводят к возникновению алленовых и ацетиленовых углеводородов, например:

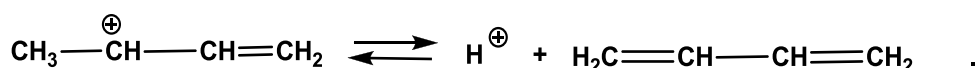


Приведенные выше процессы являются реакциями дегидрирования (в ходе реакций происходит отщепление молекулярного водорода). Они протекают по ионному механизму. Поэтому подобного типа превращения получили название реакций ионного дегидрирования.

Образование диеновых соединений. В 1-алкенах в условиях каталитического крекинга может подвергаться атаке протоном связь C-H метиленовой группы, которая находится рядом с двойной связью. При этом происходит отщепление молекулы водорода и возникает *карбениевый ион аллильного типа*:

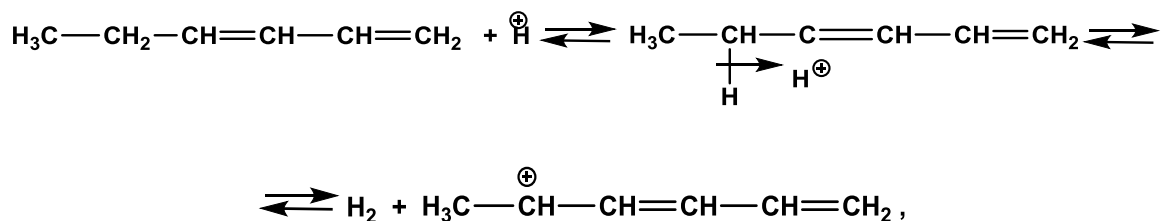


β -Распад данного иона с разрывом связи C-H приводит к образованию диеновых соединений:



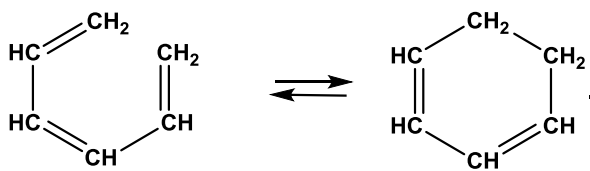
Образование ароматических соединений. Углеводороды с количеством атомов в линейной цепи, равным 6 и выше, в условиях каталитического крекинга подвергаются частичной ароматизации. Процесс ароматизации сложный и включает в себя следующие стадии:

– образование 1,3,5-триеновых углеводородов из диеновых углеводородов, путь образования которых был рассмотрен выше:

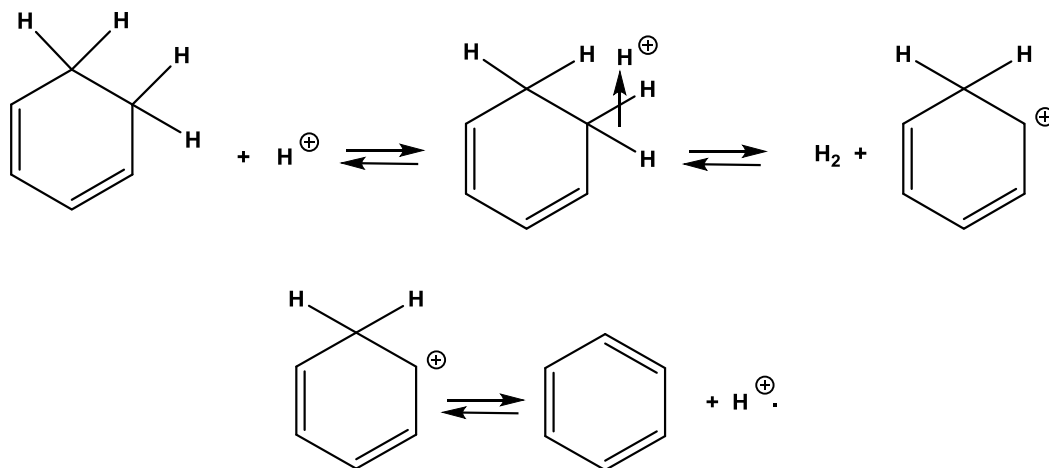


– образование циклогексадиенов за счет внутримолекулярной циклизации 1,3,5-гексатриенов по типу реакции Дильса–Альдера:

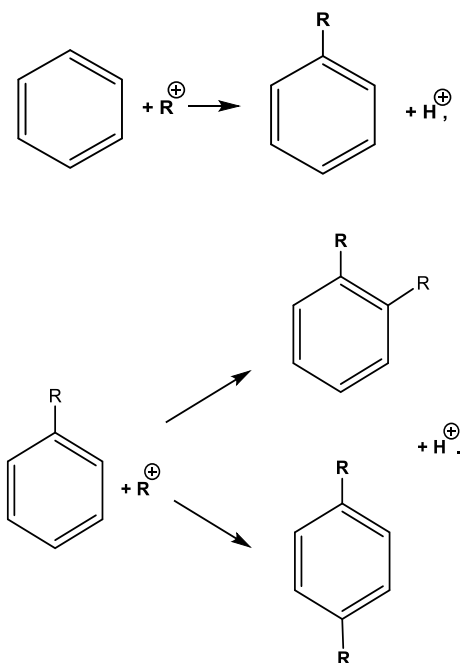




– ионное дегидрирование циклогексадиенов с получением ароматических соединений:

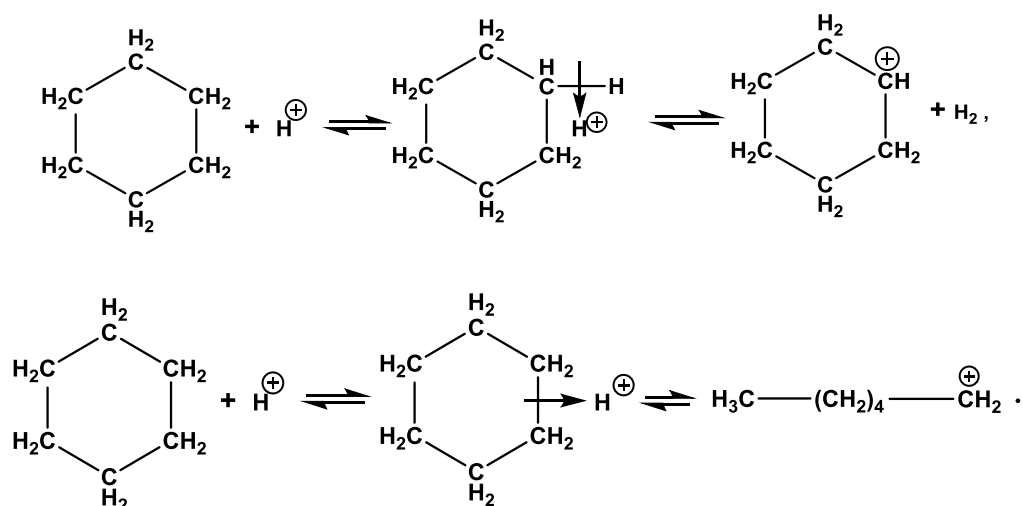


Для ароматических соединений характерными являются реакции электрофильного замещения атомов водорода [42]. Любые алкильные катионы, образующиеся в ходе каталитического крекинга, способны атаковать образующиеся ароматические соединения. Это приводит к образованию алкилированных производных бензола:

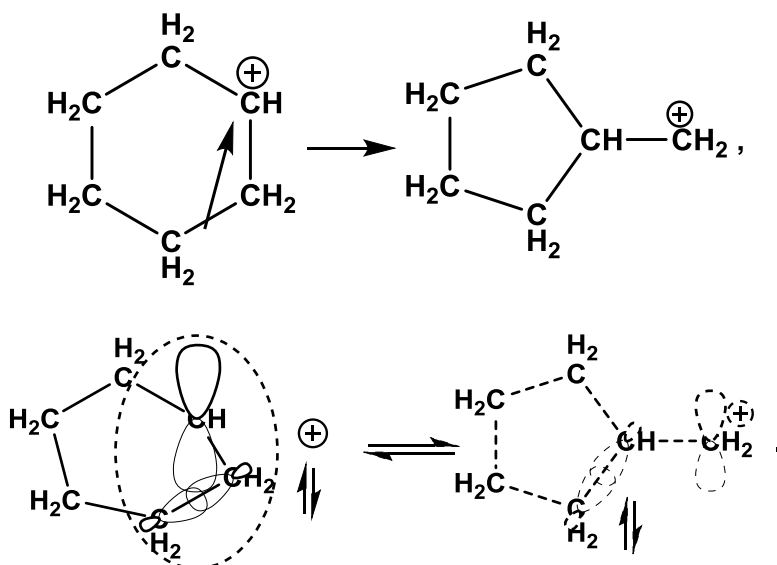


Акцентируем внимание на том, что вся цепь превращений, приводящих к образованию ароматических соединений, начинается с мономерных соединений [43].

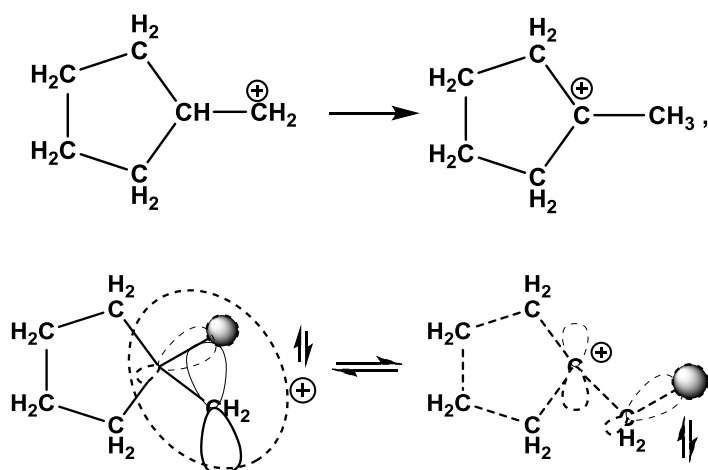
Реакции с участием циклоалканов. В составе углеводородного сырья, используемого в каталитическом крекинге, могут содержаться предельные циклические углеводороды. Циклоалканы (нафтеновые углеводороды) в условиях каталитического крекинга протонируются как по связям C-C, так и по связям C-H, например:



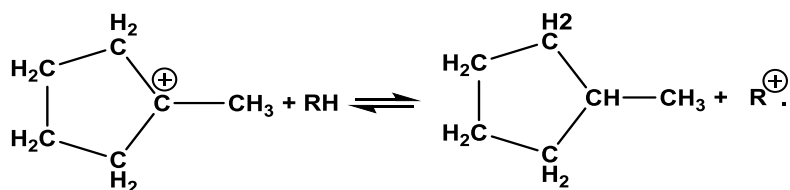
Циклические углеводородные катионы способны вступать в реакции сужения-расширения циклов. Циклогексильный катион способен образовывать внутримолекулярный карбониевый ион с соседней связью C-C. Локализация пары электронов в этом катионе между двумя атомами углерода приводит к образованию первичного циклопентилметильного катиона:



Этот первичный катион быстро изомеризуется в третичный:



Последующий отрыв гидрид-иона от молекул углеводородов, находящихся в реакционной смеси, приводит к образованию метилциклопентана:



Все стадии процесса сужения-расширения циклов обратимы. Энтальпия изомеризации циклогексана в метилциклопентан при 500 °С, вычисленная с использованием данных работы [10], составляет 3,98 ккал/моль, а константа равновесия равна величине 2,01.

Циклогексановые производные углеводородов в процессе каталитического крекинга образуют ароматические соединения, которые могут алкилироваться карбокатионами. Образующиеся в ходе реакции линейные алкильные катионы претерпевают распад по обычным схемам каталитического крекинга.

Рассмотренные реакции приводят к тому, что спектр продуктов при каталитическом крекинге циклических углеводородов очень широк. Так, например, каталитический крекинг метилциклопентана над цеолитами приводит к образованию алканов и алкенов с углеродным скелетом $C_1 - C_6$, метилциклопентена, циклогексана, циклогексена, метилциклогексана, толуола, этилбензола, изомерных ксилолов [44].

Реакции сужения-расширения циклоалканов в результате катионных перегруппировок впервые были открыты известным российским

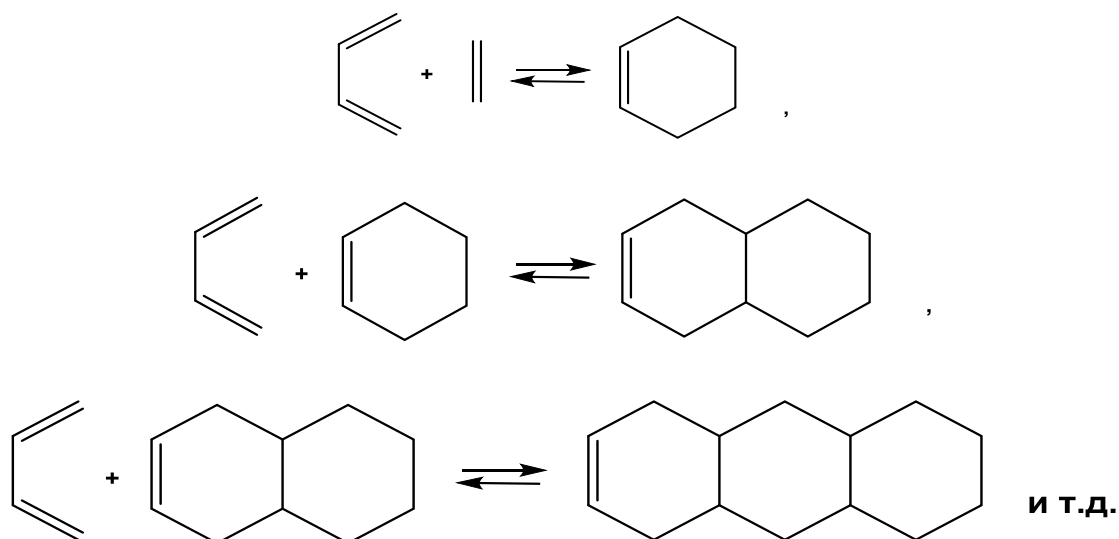


химиком Н. Я. Демьяновым (1861–1938) в 1903 г. Эти реакции получили название *перегруппировок Демьянова*.

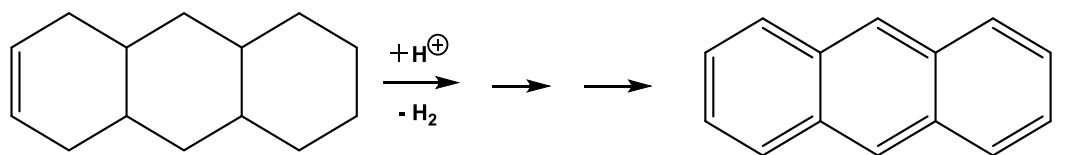
Реакции образования кокса. В ходе каталитического крекинга на поверхности катализатора образуется твердое вещество, которое содержит в своем составе много углерода (до 96 %) и незначительное количество водорода. Образующееся вещество относится к полициновым соединениям (соединениям, которые состоят из множества ароматических колец). Оно получило названия кокса.

Образование кокса является крайне нежелательным процессом в каталитическом крекинге. Пленка кокса на поверхности катализатора прекращает доступ молекул углеводородов сырья к этой поверхности. Поэтому при возникновении пленки кокса на катализаторе процесс каталитического крекинга прекращается. Для того чтобы возобновить его, необходимо пленку кокса удалить. Делается это путем выжига кокса с поверхности катализатора в атмосфере воздуха при повышенных температурах. Образование кокса означает, что часть углеводородного сырья потеряна безвозвратно.

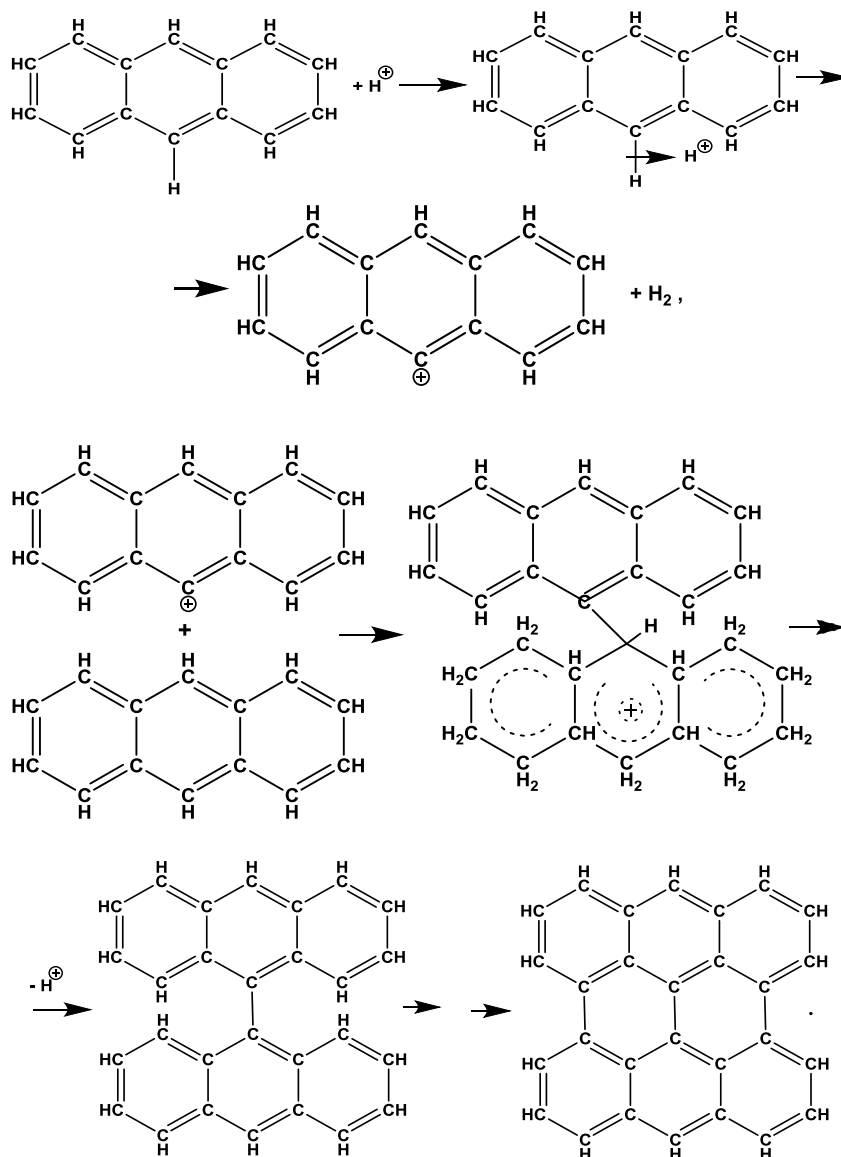
Образованию кокса в значительной степени способствует реакция Дильса–Альдера (реакция диенового синтеза) между диеновыми и этиленовыми соединениями, которые образуются в процессе каталитического крекинга. Первоначально эта реакция приводит к получению производных циклогексена. Циклогексены содержат двойную углерод-углеродную связь. Поэтому они способны вступать в реакцию с диеновыми углеводородами. Этот процесс повторяется многократно и приводит к образованию полициклических гидрированных соединений. Ниже протекание этих реакций продемонстрировано на примере реакций бутадиена-1,3 с этиленом:



Образующиеся полициклические соединения далее вступают в ступенчатую реакцию ионного дегидрирования, что приводит к образованию полициклических ароматических углеводородов:



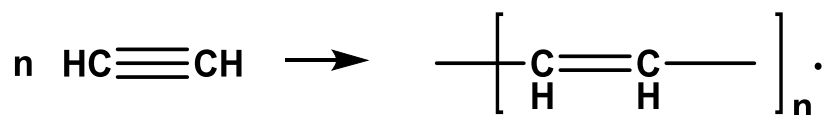
В условиях кислотного катализа линейные ацены поликонденсируются с выделением водорода:



Получившиеся полициклические углеводороды ряда перилена вступают в дальнейшие реакции поликонденсации, что ведет к увеличению ароматических фрагментов в образующихся соединениях. Эти

соединения и составляют основную массу кокса. Процесс дегидрирования полициклических соединений протекает точно так же, как и в случае образования моноароматических соединений.

Рассмотренный путь образования кокса является не единственным. На центрах, которые содержат такие металлы, как никель, железо, кобальт, ванадий, молибден, хром (стенки металлической аппаратуры), протекает полимеризация ацетиленовых соединений с образованием поливиниленов, например [45]:



Поливинилены далее, по всей видимости, претерпевают дальнейшее частичное дегидрирование. Этот процесс приводит к образованию так называемого нитевидного кокса (рис. 2.16).

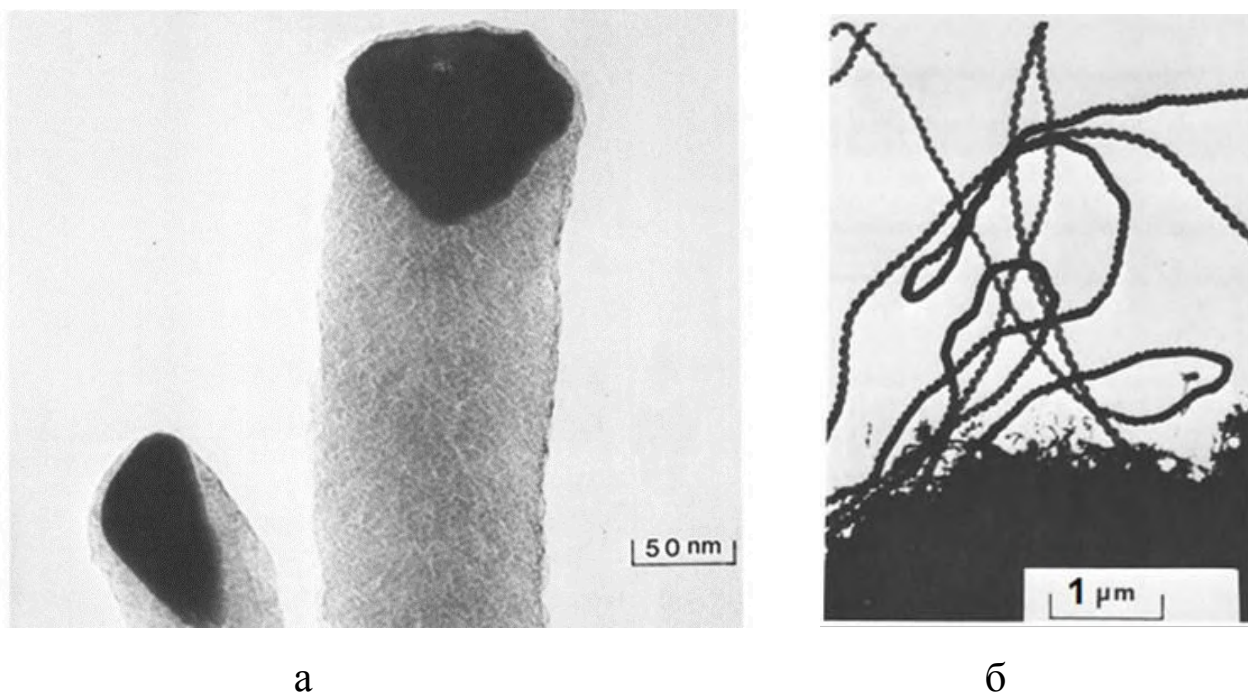


Рис. 2.16. Нитевидный кокс, сформированный на частицах кобальта в результате полимеризации ацетилена при большом (а) и малом (б) увеличении [45]

Все приведенные выше реакции протекают с участием карбониевых и карбениевых ионов. Основы представлений о протекании превращений с указанными интермедиатами были заложены американским химиком Дж. Ола и советским химиком В. А. Коптюгом.

Джордж Ола – американский химик венгерского происхождения. Родился 22 мая 1927 г. В годы учебы в школе интересовался главным образом гуманитарными дисциплинами. В годы войны их еврейскую семью прятали от немцев соседи-венгры. После войны окончил Будапештский технический университет. Здесь Ола заинтересовался органической химией. В 1954 г. Ола возглавил исследовательскую группу по органической химии в Центральном химическом научно-ис-



следовательском институте Венгерской Академии наук. В 1956 г. в Венгрии произошли контрреволюционные кровавые волнения. Спасаясь от массовых беспорядков, Ола с семьей уехал в Англию, а потом в 1957 г. эмигрировал в Канаду. Здесь он начал изучать поведение углеводородов в суперкислотах. Им было экспериментально доказано образование карбониевых ионов, которые в результате распада образуют карбениевые ионы. В 1994 г. Ола удостоен Нобелевской премии «за вклад в химию карбокатионов». Большую известность имеют книги Ола с соавторами «Химия гиперкоординированного углерода» (1990), *Superelectrophiles and Their Chemistry* (2007), *Superacid Chemistry* (2009), *Hydrocarbon Chemistry* (2018).

Интересно отметить, что в лаборатории, руководимой Дж. Ола, родился термин «магические (волшебные) кислоты». Вспоминая о рождении этого термина, Дж. Ола писал, что в 60-х гг. на новогодней вечеринке его аспирант Дж. Лукас случайно уронил огарок парафиновой свечи в кислоту $\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$. Он при этом растворился (ранее считалось, что парафины инертны по отношению к кислотам). Ошеломленный этим фактом Дж. Лукас воскликнул: «Это магическая кислота!». Этот термин прижился и стал использоваться в научной литературе. Название Magic Acid стало фирменным названием суперкислот.





Коптюг Валентин Афанасьевич (1931–1997) родился в г. Юхнов Калужской области. В 1954 г. он окончил Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, где и остался для дальнейшего продолжения образования в аспирантуре. В 1957 г. защитил кандидатскую диссертацию. В 1959 г. В. А. Коптюг переехал в Новосибирский Академгородок. Там началась его деятельность в Сибирском отделении Академии наук СССР. В 1965 г. защитил докторскую диссертацию. В 1968 г. был выбран член-корреспондентом АН СССР, а с 1979 г. – академик АН СССР.

В. А. Коптюгом были установлены особенности строения и закономерности химических взаимодействий карбкатионов. Им была создана теория молекулярных перегруппировок с участием карбениевых ионов. Большой цикл работ В. А. Коптюга посвящен реакциям катионной изомеризации ароматических углеводородов.

В. А. Коптюг в 1986 г. был удостоен высокого звания Героя Социалистического Труда. Он был награжден также многими орденами и медалями СССР. В 1990 г. ему была присуждена Ленинская премия.

Исследования В. А. Коптюга, посвященные химии карбкатионов, изложены в фундаментальном трехтомном издании «Карбкатионы. Строение и реакционная способность» (2006).

2.7. Катализаторы процесса каталитического крекинга

Приведенное выше рассмотрение механизма процесса каталитического крекинга основывалось на том, что химические превращения инициировались протоном. Таким образом, каталитический крекинг является процессом, который катализируется кислотами Бренстеда–Лаури.

Казалось бы, что в каталитическом крекинге в качестве катализаторов можно использовать обычные минеральные кислоты, например серную, фосфорную и т. д. Подобного типа минеральные кислоты действительно способны привести к расщеплению высших углеводородов



на низшие алканы и алкены. Однако в промышленной органической химии они не могут быть использованы. Связано это с тем, что жидкие кислоты (даже слабые карбоновые кислоты) при высоких температурах вызывают интенсивную коррозию металлической аппаратуры. Поэтому в каталитическом крекинге практическое применение нашли твердые кислоты, которые в минимальной степени способны взаимодействовать со стенками аппаратуры [46].

Использование твердых кислот для катализа предполагает, что углеводороды из газовой фазы первоначально должны адсорбироваться на поверхности твердой фазы. Затем в ходе миграции адсорбированной молекулы углеводорода по поверхности твердой фазы она должна встретиться с кислотным центром. На этом центре должны пройти процессы распада молекулы высшего углеводорода. В конце процесса образовавшиеся молекулы продуктов реакции с поверхности твердой фазы должны десорбироваться в газовую фазу.

Естественно, поскольку процессы каталитического крекинга протекают на поверхности твердого катализатора, чем больше площадь этой поверхности, тем выше должна быть активность катализатора. Поэтому катализаторы, используемые в каталитическом крекинге, должны обладать высокой пористостью. В качестве таких материалов наиболее подходящими оказались цеолиты.

Краткие сведения о цеолитах. Цеолиты (буквальный перевод с греческого – кипящий камень) – это неорганические полимеры, получаемые поликонденсацией орто-кремниевой кислоты и гидроокиси алюминия. Эти полимеры относятся к классу *алюмосиликатов*. Алюмосиликаты составляют основу природных глин. Название цеолитов отражает тот факт, что они являются высокопористыми веществами. Цеолиты часто встречаются в вулканических породах (отсюда и название – кипящий камень) и имеют каркасно-полостную структуру. Природные цеолиты, кроме алюминия, кремния и кислорода, содержат щелочные и щелочноземельные элементы (натрий, калий, магний, кальций, барий, стронций) и тяжелые металлы (титан, железо, марганец и т. д.). Природные цеолиты содержат в своем составе кристаллизационную воду, которая обуславливает их вспучивание при нагревании.

Структура алюмосиликатов значительно зависит от соотношения алюминия и кремния в этих материалах. В зависимости от этого соотношения образуются алюмосиликаты, обладающие разной кристаллической



структурой. На рис. 2.17–2.19 в качестве примера приведены структуры некоторых алюмосиликатов [47].

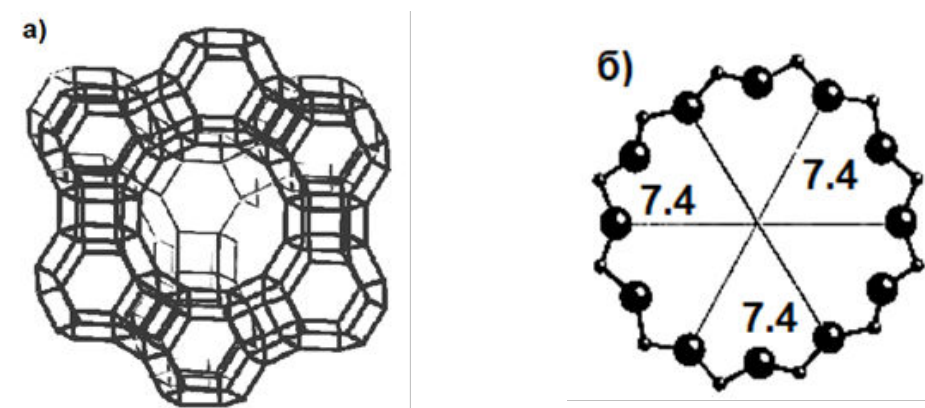


Рис. 2.17. Структура алюмосиликата типа «Цеолит Y» (FAU) (a) и геометрические размеры (Å) 12-членного кольца в нем [47]

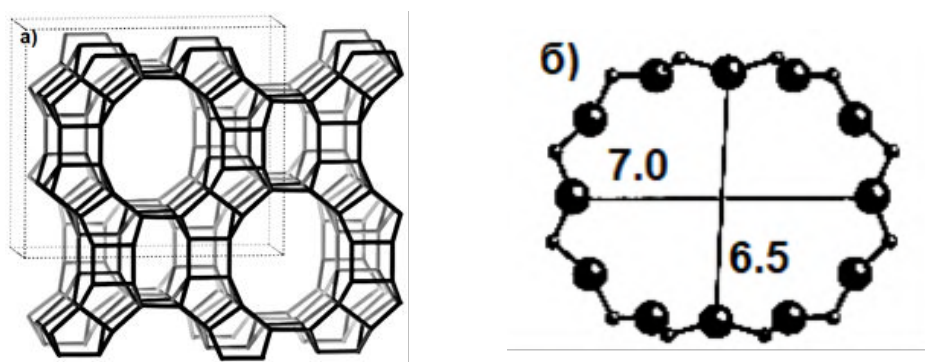


Рис. 2.18. Структура алюмосиликата типа «Морденит» (MOR) (a) и геометрические размеры (Å) 12-членного кольца в нем [47]

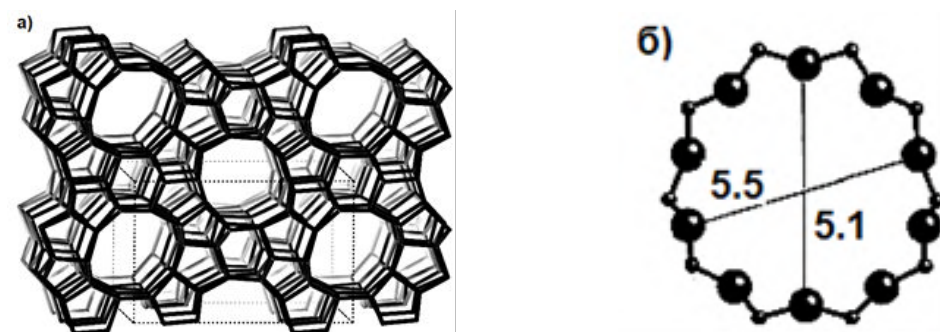


Рис. 2.19. Структура алюмосиликата типа ZSM-5 (пентасил, MFI) и геометрические размеры (Å) 10-членного кольца в нем [47]

Приведенные на рис. 2.17–2.19 данные по структурам цеолитов указывают на то, что в них существуют поры. Благодаря этому цеолиты обладают высокой удельной поверхностью (отношение общей поверхности пористого тела к его объему или массе). У цеолитов удельная поверхность достигает величины более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исторически применение алюмосиликатов в процессах каталитического крекинга прошло ряд этапов. Первоначально в качестве катализаторов в этих процессах использовались природные алюмосиликаты – глины. Использование природных алюмосиликатов приводило к повышенной степени образования кокса в ходе крекинга. Оказалось, что к этому крайне нежелательному процессу приводят соединения тяжелых металлов (железа, никеля, кобальта, олова и т. д.), которые всегда в незначительных количествах присутствуют в природных алюмосиликатах. Поэтому встала задача получения алюмосиликатов, которые не содержали бы следов тяжелых металлов. Путь решения этой задачи потребовал организации получения синтетических алюмосиликатов. При получении синтетических алюмосиликатов используют очищенные до высокой степени гидроокись алюминия и ортокремневую кислоту. Тем самым исключается попадание в алюмосиликаты соединений тяжелых металлов. На первых этапах развития промышленности синтетических алюмосиликатов производились аморфные алюмосиликаты (стеклообразные вещества). Аморфные алюмосиликаты не обладали упорядоченной структурой. Их структура представляла беспорядочную трехмерную сеть из взаимосвязанных оксидов кремния и алюминия. Они обладали слабо развитой поверхностью. Поэтому аморфные алюмосиликаты обладали пониженной каталитической активностью. В дальнейшем было освоено производство высокопористых кристаллических синтетических алюмосиликатов (структуры некоторых кристаллических алюмосиликатов приведены выше), которые применяются в качестве катализаторов в настоящее время. Указывается, что в настоящее время до 95 % цеолитов, используемых как катализаторы, применяются для проведения каталитического крекинга углеводородов [48]

Причина появления каталитической активности у алюмосиликатов в процессах каталитического крекинга. Рассмотренный выше механизм каталитического крекинга указывает на то, что необходимым условием для осуществления процессов является присутствие

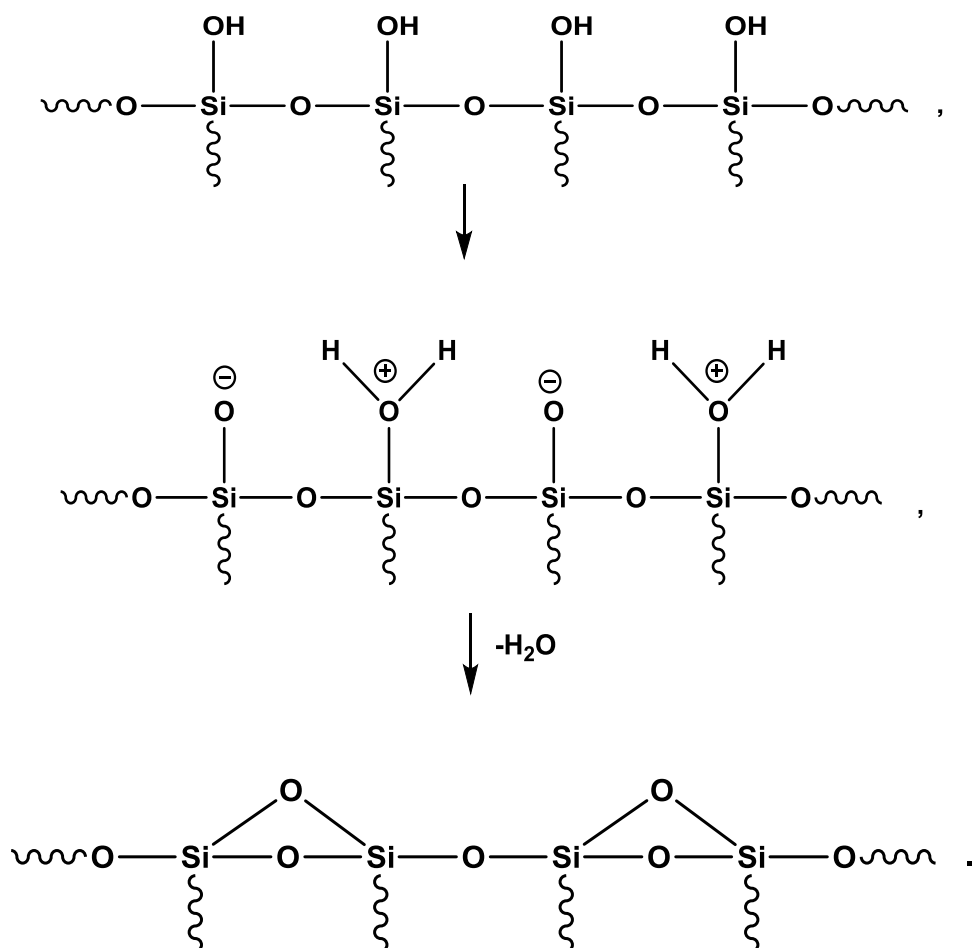


в системе кислот Бренстеда–Лаури. Поверхностный слой алюмосиликатов содержит гидроксильные группы. Поэтому можно было полагать, что эти гидроксильные группы и являются источником протонов. Алюмосиликаты начинают катализировать процессы распада высших углеводов на низшие только тогда, когда они предварительно проходят высокотемпературную обработку (800 °С и выше). Если прокаленные алюмосиликаты выдержать во влажной атмосфере, то их каталитическая активность полностью исчезает, но она вновь появляется при их повторном прокаливании. Эти экспериментальные данные имеют простое объяснение. Как следует из данных табл. 2.7, где приведены величины газофазной основности ряда соединений, вода является гораздо более сильным основанием, чем предельные углеводороды. В присутствии воды в первую очередь будут протонироваться атомы кислорода молекул воды. Поэтому вода заведомо должна быть полностью удалена из алюмосиликатов, используемых в качестве катализатора в каталитическом крекинге углеводов.

Выяснение причин появления каталитической активности у алюмосиликатов потребовало длительных исследований. Полное решение этой проблемы стало возможным только тогда, когда появились прецизионные методы определения содержания гидроксильных групп в них и метод ядерного магнитного резонанса высокого разрешения в твердом теле. Последний метод позволял судить об электронном состоянии атомов в алюмосиликатах.

Родственными алюмосиликатам по химической природе являются различные модификации двуокиси кремния. Они также относятся к классу неорганических полимеров. Поверхностный слой двуокиси кремния также содержит гидроксильные группы. Эти гидроксильные группы легко регистрируются методом ИК-спектроскопии. Оказалось, что при прокаливании различных модификаций двуокиси кремния происходит полная потеря гидроксильных групп. При нагревании двуокиси кремния выше 100 °С первоначально удаляется адсорбированная вода, при 170 °С в существенной степени идет исчезновение силанольных групп, выше 400–450 °С осуществляется необратимая дегидратация с образованием полисилоксановой поверхности [49]:





На рис. 2.20 приведены данные работы [50] по исследованию образца аэросила, высушенного в атмосфере углекислого газа, методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализа.

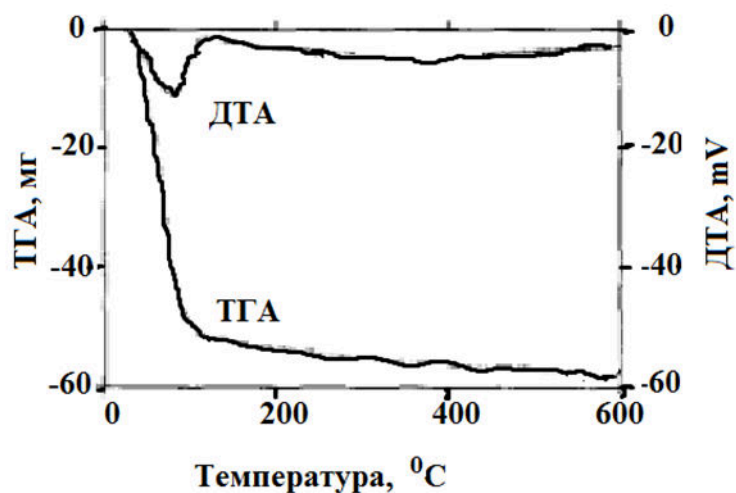
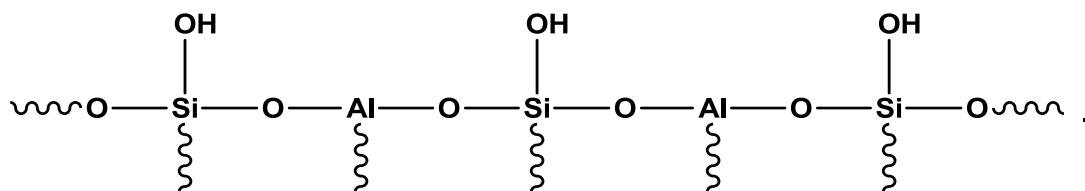


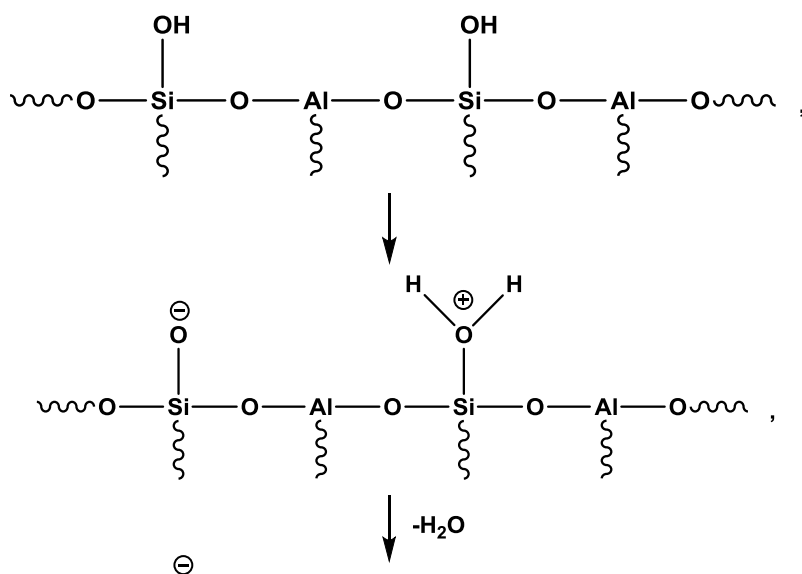
Рис. 2.20. Кривые ТГА и ДТА сухого аэросила [50]

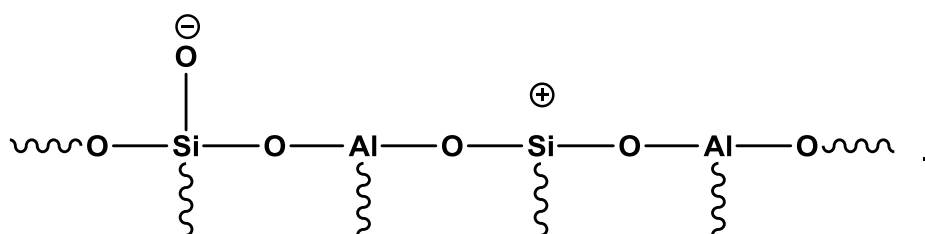
Как следует из рис. 2.20, при нагревании аэросила до 150 °С происходит основная потеря массы образца, обусловленная его дегидратацией. Этот процесс характеризуется эндотермическим эффектом. Дегидратация поверхностного слоя двуокиси кремния приводит к тому, что на ней не остается брэнстедовских кислотных центров. Так, исчезает сама возможность проявления каталитического эффекта прокаленного двуокисью кремния.

В алюмосиликатах поверхностный слой также содержит гидроксильные группы при атомах кремния. Однако в этом случае гидроксильные группы пространственно разделены друг от друга. Ответственными за это являются атомы алюминия, включенные в структуру полимерной цепи:



При термической обработке алюмосиликатов, как в случае двуокиси кремния, происходит частичная дегидратация за счет отщепления молекул воды при взаимодействии поверхностных гидроксильных групп друг с другом. Молекулы воды при этом удаляются в газовую фазу. Пространственная разобщенность гидроксильных групп при дегидратации приводит к тому, что на поверхности остаются анионный кислородный центр и катионный центр – силилиевый ион:





В ходе указанного процесса исчезают два кислотных бренstedовских центра и появляются один основной и один кислотный льюисовские центры. Эти изменения в структуре поверхностного слоя фиксируются современными методами.

Все процессы, происходящие при прокаливании алюмосиликатов, являются обратимыми. Поэтому, если прокаленный катализатор будет контактировать с парами воды, все приведенные выше реакции будут протекать в обратном направлении. Это приведет к исчезновению катионных центров на поверхности алюмосиликатов.

В табл. 2.8 приведены данные по изменению бренstedовских кислотных центров при прокаливании различных марок цеолитов [51].

Таблица 2.8

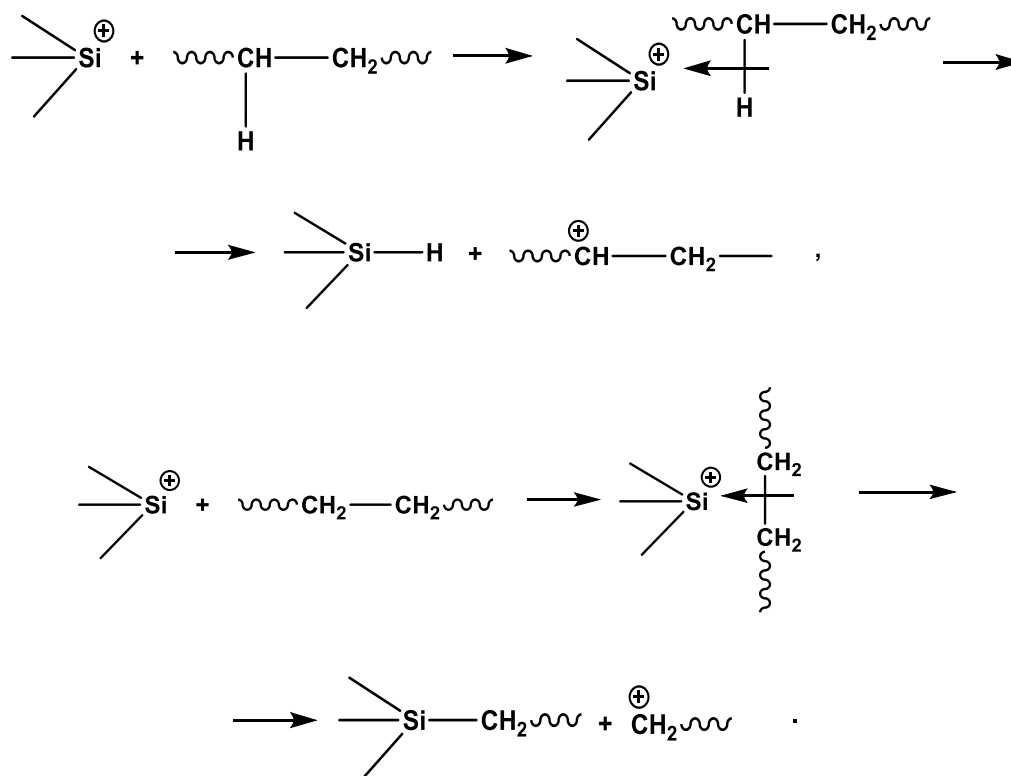
Количество бренstedовских кислотных центров (ммоль/г) в цеолитах различных марок в зависимости от температуры [51]

Цеолит	Соотношение SiO_2/Al_2O_3 , моль/моль	Температура, К		
		523	623	723
Н-Бета	25	269	207	120
Н-Бета	75	147	135	114
Н-У	12	255	205	129
Н-Морденит	20	331	284	212
Н-МСМ	35	26	11	3

Из данных табл. 2.8 следует, что с ростом температуры количество бренstedовских кислотных центров уменьшается. Тем не менее даже при высоких температурах их количество остается существенным. Полному исчезновению гидроксильных групп препятствует их пространственная разобщенность в цеолитах.



Возникало предположение, что реакция каталитического крекинга инициируется возникшими при прокаливании алюмосиликатов силилиевыми катионами. Предполагалось, что взаимодействие силилиевых катионов со связями *C-C* или *C-H* приводит к возникновению карбкатионов:



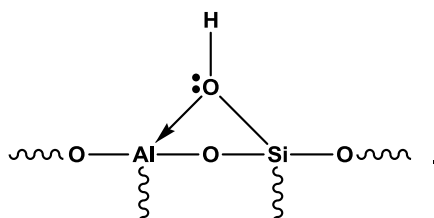
Дальнейший распад карбкатионов мог приводить к возникновению протонов, алкильных катионов, которые являются продолжателями катионной цепи превращений.

Обсуждаемая версия инициирования реакций каталитического крекинга оказалась несостоятельной. Как показали проведенные исследования, силилиевые катионы не способны генерировать из углеводородов карбениевые ионы. Наоборот, карбениевые ионы генерируют из силанов силилиевые ионы [52, 53], причем эти реакции даже при -70°C протекают с константами скоростей реакций второго порядка, находящимися в интервале 1–1000 л/моль·сек. Превращения с такими скоростями относятся к очень быстрым реакциям.

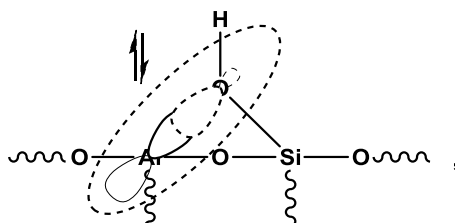
За факт протекания процессов каталитического крекинга на алюмосиликатах ответственными являются кислотные бренстедовские центры [54–57]. Атомы алюминия в алюмосиликатах являются не только средством пространственного разобщения гидроксильных групп при атомах кремния. Атомы алюминия способствуют повышению кислых свойств



атомов водорода гидроксильных групп. Соединения трехвалентного алюминия являются типичными кислотами Льюиса. Две неподеленные пары электронов на атоме кислорода гидроксильной группы при атоме кремния обуславливают его основность. При пространственном сближении атома кислорода гидроксильной группы при атоме кремния и атома алюминия происходит их координация:



Образование донорно-акцепторной связи между атомами кислорода и алюминия:



связано с частичным переносом электронной плотности с атома кислорода на алюминий. Атом кислорода при этом приобретает частичный положительный заряд, что эквивалентно увеличению его электроотрицательности. Это обстоятельство приводит к более сильной поляризации связи $O-H$, что является непосредственной причиной повышенной бренstedовской кислотности данной группы. Другой причиной, обуславливающей большую кислотность цеолитов по сравнению с кремнеземом, является то, что в анионе, образованном при диссоциации связи $SiO-H$, отрицательный заряд делокализован на большей группе атомов.

Каталитическая активность цеолитов существенно зависит от количества поверхностных кислотных бренstedовских центров. На рис. 2.21 приведена зависимость логарифмов констант скоростей исчезновения н-гексана в процессе каталитического крекинга в присутствии цеолита *H-MCM-22* от концентрации поверхностных бренstedовских центров при разных температурах [58]. Изменения количества кислотных центров осуществлялись вариацией соотношения Si/Al в цеолитах.

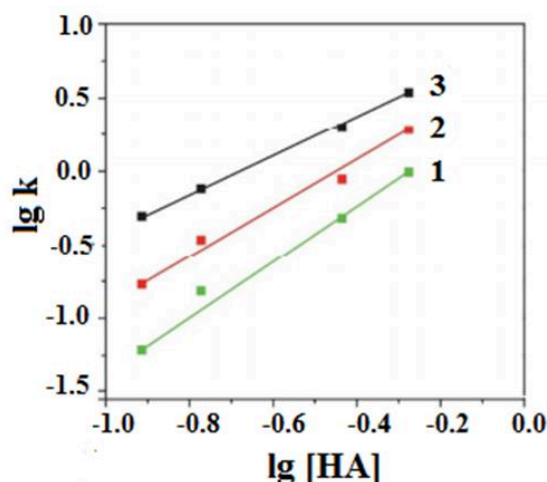


Рис. 2.21. Зависимость констант скоростей расщедования *n*-гексана ($\lg k$) в процессе каталитического крекинга в присутствии цеолита H-MCM-22 от концентрации поверхностных брэнстедовских центров ($[HA]$) при разных температурах [58]:
1 – 450 °C; 2 – 550 °C; 3 – 650 °C

Из приведенных на рис. 2.21 данных следует, что скорость расщедования *n*-гексана увеличивается с ростом поверхностной плотности кислотных центров в цеолитах.

Все реакции каталитического крекинга протекают на поверхности алюмосиликатов. Промежуточно возникающие карбониевые, карбениевые ионы не переходят в газовую фазу, а находятся в виде комплексов с атомами кислорода цеолитов. Это обстоятельство позволяет снизить энергетические затраты на их образование. Важное значение для понимания процессов каталитического крекинга приобрели квантово-химические расчеты.

В работе [59] методом функционала плотности рассмотрен крекинг *n*-гексана на цеолитах. На рис. 2.22 приведена молекула *n*-гексана, адсорбированная в полости цеолита H-ZSM-5. Уже при адсорбции гексана на поверхности цеолита происходит координация кислото атома водорода цеолита с углерод-углеродной связью *n*-гексана. Эта связь в данном случае выступает как σ -донор. Адсорбированный гексан далее через переходное состояние ПС1 переходит в 3-С-гексо-ниум ион, который через переходное состояние ПС2 распадается на пропан и пропильный катион. Последний находится в виде H-комплекса с атомом кислорода цеолита. β -Распад по связи C-H этого комплекса приводит к регенерации структуры катализатора и образованию пропена.

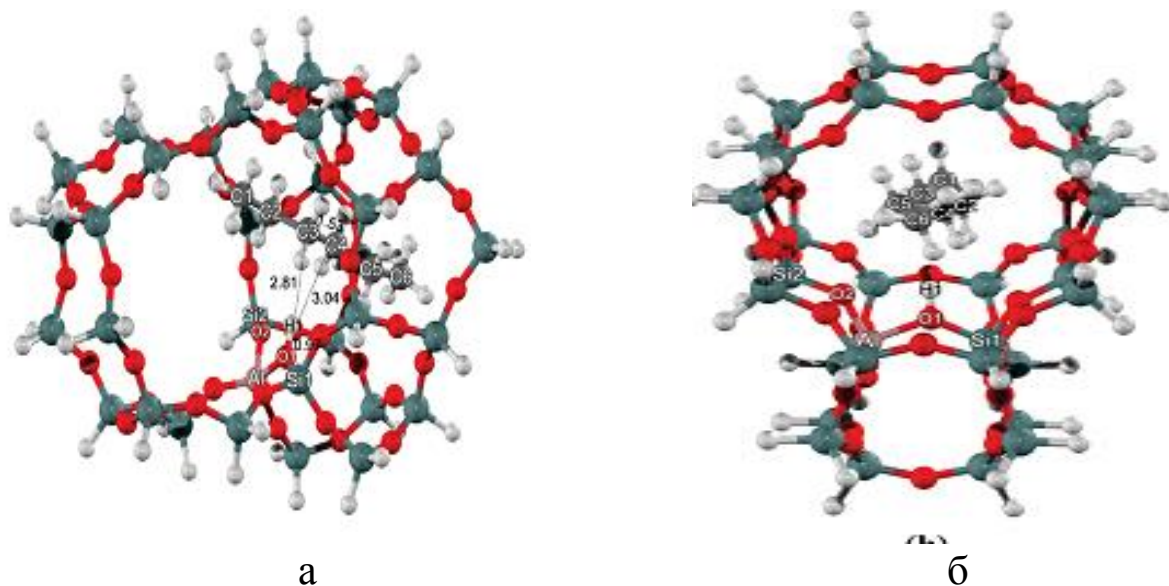


Рис. 2.22. Молекула *n*-гексана в полости цеолита H-ZSM-5 [59]:
 а – Вид спереди, б – вид сбоку. Видна координация атома водорода
 цеолита со связью C_3-C_4 гексана

На рис. 2.23 приведены структуры переходных состояний и карбониевого иона.

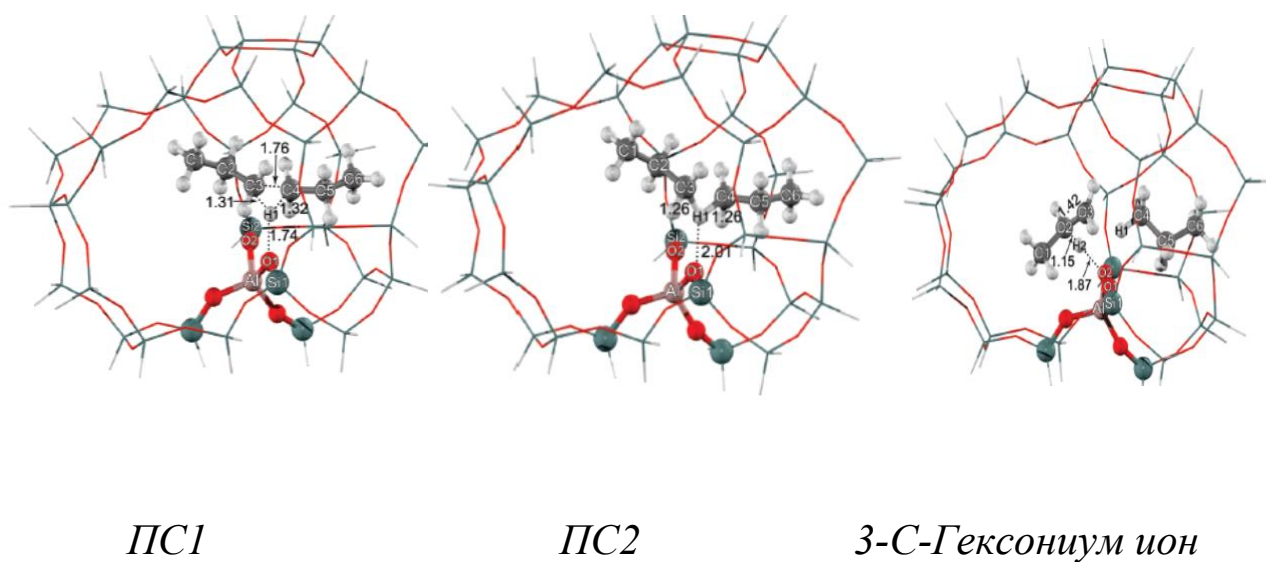


Рис. 2.23. Структуры переходных состояний при образовании
 С-карбониевого иона (PC1), карбениевого иона (PC2)
 и промежуточного карбониевого иона в каталитическом крекинге
n-гексана на цеолите H-ZSM-5 [59]

На рис. 2.24 приведен энергетический профиль рассматриваемых превращений.

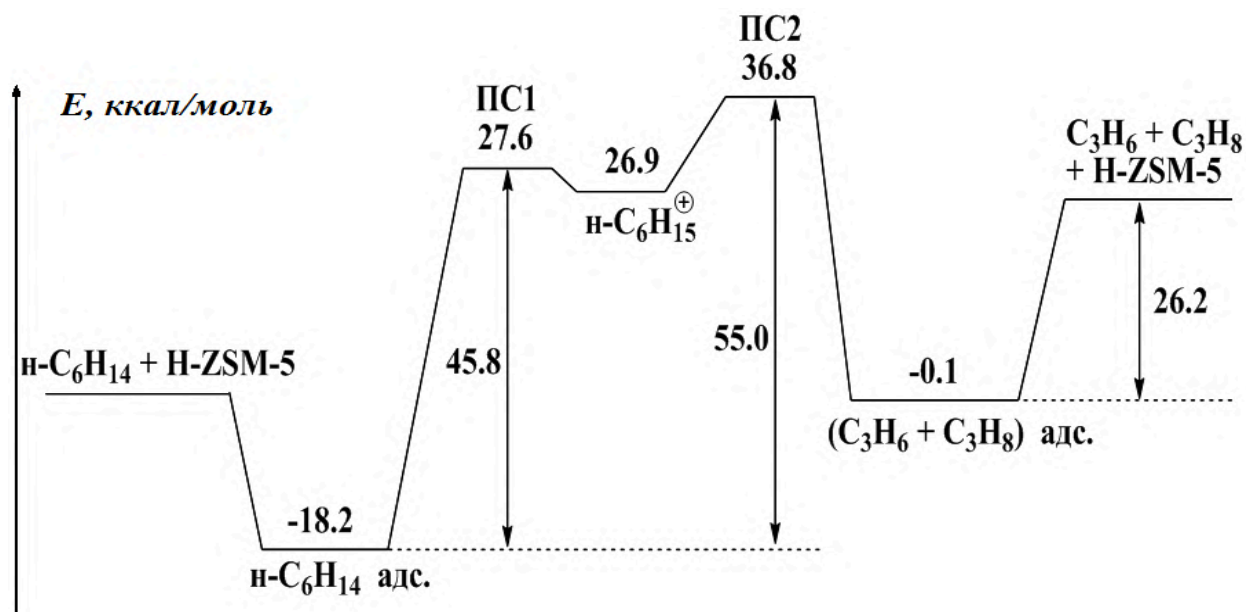


Рис. 2.24. Энергетический профиль превращений *n*-гексана на цеолите H-ZSM-5 [59]

Все эти превращения протекают на поверхности алюмосиликата. Поэтому, когда частицы катализатора покрываются пленкой кокса, препятствующей адсорбции молекул углеводородов сырья на поверхности алюмосиликатов, то активность катализатора падает. Отсюда следует, что для поддержания высокой активности катализатора пленку кокса на его поверхности необходимо удалять. Как уже упоминалось, это делается путем выжигания этой пленки при высоких температурах в атмосфере воздуха.

На каталитическую активность цеолитов существенно влияет соотношение в них кремния и алюминия. Малые количества алюминия в цеолитах не позволяют избежать образования мостиковых связей *Si-O-Si* при их прокаливании. Это обстоятельство приводит к понижению каталитической активности цеолитов в процессах каталитического крекинга. Избыточное количество алюминия в цеолитах приводит к уменьшению количества гидроксильных групп, что вновь ведет к уменьшению каталитической активности. В табл. 2.9 приведены данные по влиянию соотношения *Si/Al* на каталитический крекинг *n*-гексана на цеолите H-ZSM-5 [60].

Таблица 2.9

Конверсия (K , моль %) n -гексана и селективность (S) образования (моль %) продуктов при каталитическом крекинге на цеолите H -ZSM-5 при различном соотношении Si/Al при 650 °C и объемной скорости n -гексана 0,15 час⁻¹ [60]

Si/Al	K	S								
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5	C_7	$БТК^{**}$
50	99,4	7,0	22,0	8,1	17,9	9,5	1,6	0,8	0,0	29,7
150	95,7	55	22,1	9,1	27,6	10,6	2,9	1,1	0,0	14,7
300	66,7	39	16,3	10,5	36,2	10,4	6,1	11,9	0,2	2,8
Б.к.*	20,0	11,1	30,0	7,6	25,9	0,4	0,3	17,1	0,0	0,0

*Без катализатора.

**Бензол-толул-ксилольная фракция.

Из приведенных в табл. 2.9 данных следует, что с увеличением соотношения Si/Al резко падает степень конверсии n -гексана. Чем меньше соотношение Si/Al , тем больше содержание ароматических углеводородов в составе продуктов каталитического крекинга. С увеличением соотношения Si/Al при равных условиях происходит уменьшение содержания этилена и возрастание количества пропилена в продуктах превращения. С возрастанием содержания кремния в цеолите резко уменьшается содержание ароматических углеводородов. При отсутствии катализаторов (пиролиз) конверсия n -гексана минимальная. В этих условиях образование ароматических соединений не фиксируется. Изменение соотношения между кремнием и алюминием в цеолитах является методом управления селективностью реакций в процессах каталитического крекинга.



2.8. Эволюция технологии каталитического крекинга

Приведенные выше данные указывали на то, что чем больше время контакта углеводородного сырья с катализатором, тем более вероятным становится протекание побочных реакций. При этом происходит безвозвратная потеря первичных продуктов каталитического крекинга и возрастает образование кокса. Вся эволюция технологии каталитического крекинга является демонстрацией того, что с уменьшением времени контакта сырья с катализатором возрастал выход полезных продуктов.

Первые установки каталитического крекинга (1930–1940) имели реакторы, в которых на полках находился *неподвижный слой катализатора*. В качестве катализатора в них использовались природные алюмосиликаты, каталитическую активность которых Э. Гудри обнаружил в 1928 г. Время контакта сырья с катализатором исчислялось часами. Эти установки давали только 18 % полезных продуктов. Для регенерации катализатора в этих установках периодически прекращалась подача углеводородного сырья, и далее производилось выжигание кокса с поверхности катализатора. В реактор с регенерированным катализатором вновь подавали углеводородное сырье. Таким образом, эти установки эксплуатировались в периодическом режиме.

Далее было осознано, что коль реакция крекинга проходит на поверхности катализатора, то целесообразно его на полках перемешивать. Появились *установки с перемешивающимся слоем катализатора* (1940–1954). Время контакта при этом было сокращено до 10–15 мин. Проведенные совершенствования технологии привели к увеличению выхода полезных продуктов до 28 %. В аппаратах с перемешивающимся слоем катализатора существовала более совершенная система регенерации катализатора. В них осуществлялась транспортировка закоксованного катализатора в отдельный блок – регенератор катализатора, в котором осуществлялся выжиг кокса. Регенерированный катализатор вновь подавался в реактор крекинга. Это усовершенствование привело к тому, что процесс каталитического крекинга на этих установках стал непрерывным.

Следующим этапом в развитии технологии каталитического крекинга явилось использование *кипящего слоя катализатора* (1954–1974). Кипящий слой катализатора часто рассматривают как псевдожидкое состояние. В зарубежной литературе каталитический крекинг с использованием кипящего слоя катализатора получил название *Fluid Catalytic*



Cracking (FCC). Время контакта сырья с катализатором при этом было сокращено до 3–5 мин. Эти установки давали уже 42 % полезных продуктов. Неудобством этих реакторов являлось то, что при повышении скорости потока углеводородного сырья значительное количество катализатора уносилось из реактора. При понижении же скорости потока катализатор откладывался на дно аппарата. Частицы катализатора в аппаратах каталитического крекинга с кипящим слоем катализатора испытывают интенсивные столкновения друг с другом, со стенками аппарата, что ведет к их истиранию в пыль. Это связано с изменениями режима работы аппарата, что усложняет их эксплуатацию.

Регенерация катализатора в этих аппаратах была основана на том, что частицы катализатора при отложении на них кокса увеличивали свой вес и выпадали на дно аппарата. Отложившиеся частицы катализатора транспортировались в регенератор, где осуществлялся выжиг кокса также в кипящем слое. Регенерированный катализатор вновь подавался в аппарат.

Дальнейшим совершенствованием технологии каталитического крекинга явилось использование *лифт-реакторов*. Эти установки появились в 1974 г., и они частично эксплуатируются до настоящего времени. Время контакта на этих установках составляет менее 3 с. Выход полезных продуктов составляет 53 %. В лифт-реакторах, которые представляют собой обогреваемую трубу, сырье и катализатор подают снизу, а продукты вместе с катализатором выводятся сверху. Цеолиты используют в виде микросферических частиц, средний диаметр которых составляет 60 мкм. Частицы размером до 40 и свыше 105 мкм не используют, так как слишком малые частицы уносятся из реактора, а крупные не обладают прочностью, достаточной для избегания истирания в потоке. За счет протекающих одновременно с крекингом процессов коксования, катализатор теряет активность. После реактора катализатор отделяется от смеси углеводородов на циклонах. Далее катализатор поступает в регенератор, в котором при 650–670 °С в атмосфере воздуха проводят выжигание кокса, а выделяющееся при этом тепло используют для нагрева сырья (рис. 2.25).

В новейших установках каталитического крекинга предусмотрена подача потоков катализатора и сырья во взаимно перпендикулярных направлениях. Эти установки получили название *установок с ультракоротким временем контакта (УКБК) (millisecond catalytic cracking, MSCC)*. Оно доведено до миллисекунд. Эта технология, разработанная фирмой *UOP* (США), позволяет конвертировать углеводородное сырье



в полезные продукты с выходом 96 %. Имеются указания на то, что усовершенствование установок УКВК позволило достичь выхода полезных продуктов до 99 %.

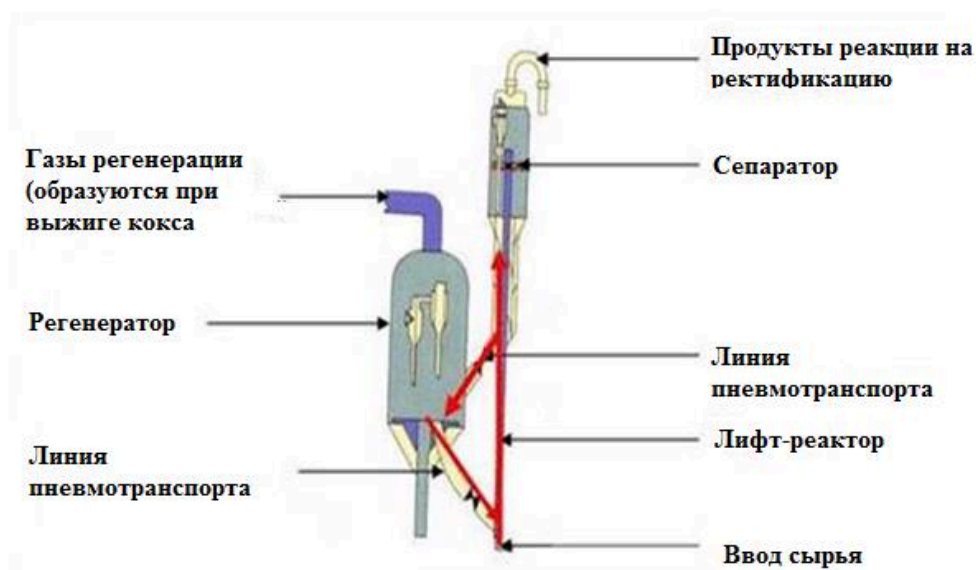


Рис. 2.25. Основные элементы установки каталитического крекинга с лифт-реактором [61]. Красным цветом выделены линии движения катализатора

На рис. 2.26 приведен внешний вид установки каталитического крекинга, введенной в строй в 2010 г. ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез».



Рис. 2.26. Установка каталитического крекинга в г. Кстово Нижегородской области [62]

Данная установка рассчитана на выпуск 2 млн т товарной продукции в год. В Республике Татарстан на ОАО «ТАНЕКО» также осваивается каталитический крекинг.

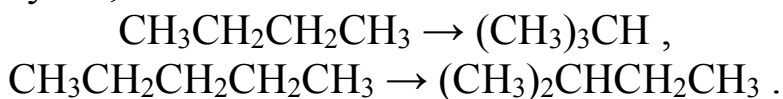
Контрольные вопросы

1. С позиций термодинамики обоснуйте температурные условия осуществления каталитического крекинга углеводородов.

2. В чем отличие карбониевых и карбениевых ионов? На примере этана покажите пути образования различных карбониевых ионов и их пути распада до карбениевых ионов.

3. В чем заключается реакция β -распада карбениевых ионов? На примере первичного бутильного катиона ($CH_3CH_2CH_2CH_2^+$) продемонстрируйте направления его β -распада.

4. *n*-Бутан в присутствии суперкислоты $HF-TaF_5$ при 25 °С изомеризуется в изобутан, а *n*-пентан – в изопентан:



Приведите схемы превращений для данных процессов.

5. Пониманию возможности вовлечения предельных углеводородов в кислотно-катализируемые реакции способствовал забавный случай, происшедший на рождественской вечеринке в лаборатории Нобелевского лауреата Д. Ола в Кливленде (штат Огайо, США). Его докторант И. Лукас случайно уронил в суперкислоту HSO_3F-SbF_5 кусок парафиновой свечи, который быстро исчез. Дайте объяснение этому явлению.

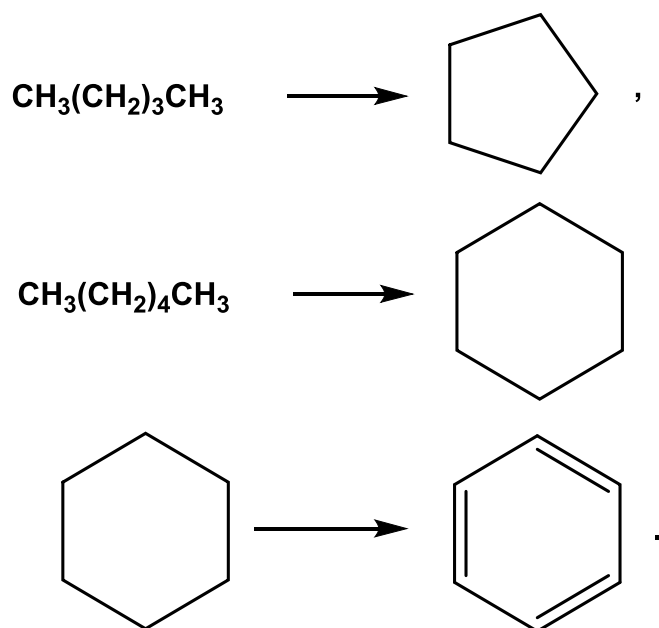
6. Среди продуктов каталитического крекинга *n*-гептана обнаруживаются пропилен, бутен-1, *цис*- и *транс*-бутены-2:



Приведите схемы превращений, объясняющих их образование.

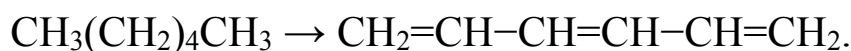
7. При каталитическом крекинге линейных углеводородов в качестве побочных продуктов образуются нафтеновые углеводороды. Например, из пентана образуется циклопентан, из гексана – циклогексан, который далее превращается в бензол:





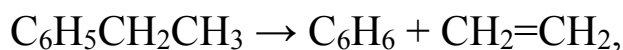
Приведите схемы превращений, объясняющие образование указанных продуктов.

8. Каталитический крекинг *n*-гексана частично сопровождается образованием гексатриена-1,3,5:



Приведите схему превращений, объясняющую образование этого вещества.

9. При каталитическом крекинге алкилароматических углеводородов бензольное ядро не затрагивается. Боковые же цепи во всех случаях, кроме толуола, отщепляются с образованием олефинов. Энергия активации деалкилирования этилбензола составляет 209 кДж/моль:



а изопропилбензола – 73 кДж/моль:



Приведите стадии, через которые протекает деалкилирование алкилароматических соединений. Дайте объяснение наблюдаемым различиям в энергиях активации приведенных выше реакций.

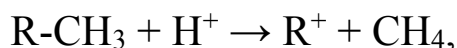


10. Энтальпии образования различных карбениевых ионов, получаемых из *n*-гептана, составляют:

Ион	$\Delta H^0_{\text{обр.}}, \text{ кДж/моль}$
$^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	80
$\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0

Чем обусловлено наблюдаемое различие в энтальпиях образования указанных ионов? Какой из атомов углерода в *n*-гептане предпочтительнее будет вовлекаться в превращение в условиях каталитического крекинга? Образования каких продуктов при этом можно ожидать?

11. Энергии активации каталитического крекинга углеводородов, протекающих по схеме

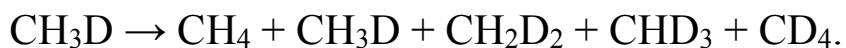


имеют следующие величины:

Соединение	Энергия активации, кДж/моль
Этан	298
Пропан	260
Изобутан	219

Чем обусловлен наблюдаемый ряд активности?

12. Дейтерометан CH_3D в растворе суперкислоты HF-SbF_5 превращается в смесь продуктов:



Приведите схемы превращений, объясняющие появление указанных выше продуктов.

13. Конверсия изомерных гексанов в условиях каталитического крекинга в зависимости от строения их молекул меняется следующим образом:

Алкан	Конверсия, % мас.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	14
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	25
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	32

Почему с увеличением степени разветвленности увеличивается конверсия алканов в процессе каталитического крекинга?

14. Какие процессы приводят к коксообразованию в процессах каталитического крекинга? Как влияет время контакта углеводородного сырья с катализатором на процесс коксообразования?

15. Коксообразование в процессе каталитического крекинга ускоряется, если исходное сырье содержит непредельные углеводороды. Это явление менее выражено тогда, когда сырье содержит только насыщенные углеводороды. Чем вызвана наблюдаемая зависимость скорости коксообразования от состава сырья?

16. Коксообразование в процессе каталитического крекинга резко возрастает при наличии в углеводородном сырье соединений тяжелых металлов. Чем обусловлено данное явление?

17. Двуокись кремния (SiO_2) как катализатор не проявляет активности в процессе каталитического крекинга. Применение алюмосиликатов приводит к появлению каталитической активности. Чем вызвано различие в поведении двуокиси кремния и алюмосиликатов? Почему для появления каталитической активности у алюмосиликатов требуется их предварительный прогрев?

18. Будут ли проявлять в процессе каталитического крекинга каталитическую активность боросиликаты (продукты взаимодействия борной кислоты с гелем кремневой кислоты)?



19. Каталитическая активность алюмосиликатов в процессе каталитического крекинга зависит от соотношения Al/Si . С возрастанием содержания алюминия каталитическая активность алюмосиликатов сначала возрастает, а затем понижается. Чем обусловлено данное явление?

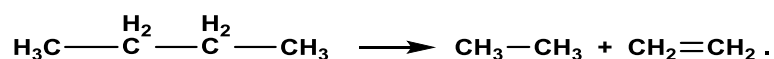
20. Активность алюмосиликатов как катализаторов в процессе каталитического крекинга подавляется, если углеводородное сырье содержит кислородсодержащие (вода, спирты, эфиры) и серосодержащие (меркаптаны, сульфиды) органические соединения. В чем причина этого явления?

21. История использования алюмосиликатов как катализаторов в процессах каталитического крекинга прошла этапы использования природных алюмосиликатов (глины), синтетических аморфных алюмосиликатов, синтетических кристаллических алюмосиликатов. Что явилось причиной указанной эволюции?

22. Каталитическая активность прогретых алюмосиликатов в процессе каталитического крекинга утрачивается, если катализатор контактировал со влажным воздухом. Чем это обусловлено?

23. Каталитическая активность цеолитов в процессе каталитического крекинга увеличивается при обработке их поверхности кислотами Льюиса ($SnCl_2$, BF_3 , SbF_5 и т. д.). При этом малые количества кислот Льюиса способствуют увеличению каталитической активности. Большие же количества приводят к полной дезактивации катализатора. Чем обусловлены наблюдаемые явления?

24. Вычислите энтальпии распада *n*-бутана на этан и этилен при 700 К:



Энтальпии образования *n*-бутана, этана и этилена при 700 К соответственно равны $-35,68$; $-23,99$ и $10,15$ ккал/моль. К каким процессам – экзотермичным или эндотермичным – относится этот процесс?



25. Каталитический крекинг *n*-гексана с образованием пропана и пропена сопровождается повышением энтропии:



Чем обусловлено возрастание энтропии в этом процессе? Как влияет это явление на протекание указанного процесса?

26. Для процесса



вычислите константу равновесия при 800 К. Свободные энергии образования *n*-бутана, этана и этилена соответственно равны 44,21; 15,91 и 24,49 ккал/моль.

27. Активность цеолита *H-ZSM-5* в процессах каталитического крекинга возрастает при нанесении на нее незначительных количеств фосфорной кислоты (*P-H-ZSM-5*). Какие причины могут приводить к возрастанию активности модифицированного таким образом катализатора?

28. Увеличение количества атомов углерода в линейной цепи алканов способствует их распаду в условиях каталитического крекинга. Чем обусловлено наблюдаемое явление?

29. 2-Метилпентан в условиях каталитического крекинга проявляет повышенную реакционную способность по сравнению с *n*-гексаном. Чем вызвано это явление?

30. 1,3,5-Триизопропилбензол в условиях каталитического крекинга распадается на изопропилбензол (кумол) и пропен. Приведите уравнения реакций, объясняющих появление этих продуктов.



Глава 3. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

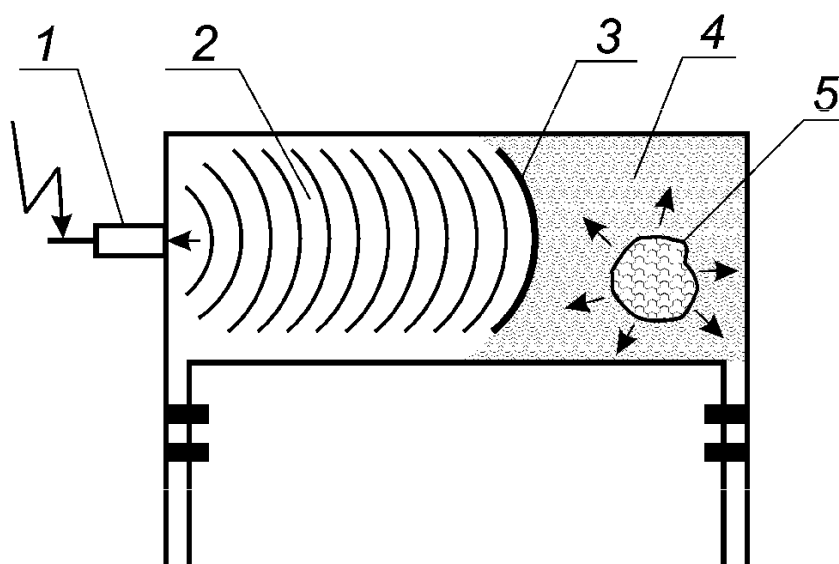
3.1. Понятие о детонации

Рассматривая процессы каталитического крекинга, мы указывали, что реакции кислотного-катализируемого распада высших углеводородов на низшие являются обратимыми. Важное промышленное значение имеют процессы, обратные реакциям каталитического крекинга, – получение высших углеводородов из низших. Эти процессы лежат в основе получения синтетических высокооктановых бензинов. Рассмотрению различных аспектов этих процессов посвящена литература [1–6].

Основная масса углеводородного сырья расходуется в виде топлива. Много углеводородов расходуется для получения автомобильных бензинов. Интенсивное развитие автомобильного транспорта диктует необходимость увеличения объемов производства бензина из года в год. В России в 2011 г. было произведено 36,7, в 2014 г. – 38,3, в 2016 г. – более 40 млн т бензина. В США в 2015 г по сравнению с 2000 годом производство бензина возросло на 22,5 %, и достигло 9,8 млн баррелей в день, а производство дизельного топлива за этот же срок увеличилось на 38,9 % и достигло 5,0 млн баррелей в день [7]. Автомобильные топлива должны удовлетворять ряду требований [8]. Бензины должны содержать в строго определенных пропорциях легкие и более высшие углеводороды. Углеводороды с низкой температурой кипения легко образуют парогазовую смесь, что облегчает запуск двигателя в холодном состоянии. Бензины не должны содержать сернистых, азотсодержащих соединений. Сернистые соединения в цилиндрах автомобильных моторов частично сгорают с образованием серной кислоты. Она вызывает повышенную коррозию всех металлических поверхностей. Соединения серы быстро отравляют катализаторы дожигания отходящих газов. Азотсодержащие соединения образуют при сгорании различные окислы азота. Они также способствуют повышенной коррозии. Продукты сгорания сернистых и азотсодержащих соединений неблагоприятно влияют на окружающую среду.



Важной характеристикой автомобильных бензинов является их скорость сгорания. Сверхбыстрое сгорание топлива в цилиндре двигателя автомобиля – *детонация* – является крайне нежелательным явлением. В условиях детонации скорость сгорания паров топлива достигает сверхзвуковых скоростей – 2000–2500 м/с. Возникновение явления детонации обусловлено следующими обстоятельствами [9] (рис. 3.1). В цилиндре двигателя первоначально под действием искры свечи происходит воспламенение топливно-воздушной смеси. При этом возникает фронт горения топлива. Горение топлива сопровождается повышением температуры и образованием газообразных веществ, которые сжимают несгоревшую часть топлива, которое находится перед фронтом горения. Под действием повышенной температуры и давления впереди фронта горения могут возникнуть зоны, в которых начнется интенсивное окисление углеводородов с образованием углекислого газа и воды.



*Рис. 3.1. Развитие процесса детонации в цилиндрической полости [9]
1 – свеча зажигания; 2 – первичные продукты сгорания; 3 – фронт горения топлива; 4 – несгоревшее топливо;
5 – зона взрывного воспламенения топливной смеси*

Если молекулы углеводородов обладают высокой реакционной способностью относительно кислорода, то в этой зоне дополнительно быстро начнут повышаться температура и давление. Скорость сгорания при этом достигает сверхзвуковых значений. Это и есть явление детона-

ции. Если же молекулы углеводов будут обладать низкой реакционной способностью относительно кислорода (в зоне 5 на рис. 3.1), то явление детонации возникать не будет.

При детонационном сгорании бензина в цилиндре за очень короткий промежуток времени образуется большой объем газообразных продуктов. Это явление двигатель воспринимает как резкий удар. Явление детонации приводит к ускоренному выходу двигателя из строя. При детонации в цилиндрах не успевает сгорать вся масса углеводов, что приводит к понижению мощности двигателя, повышенному расходу топлива и увеличению дымности отработанных газов.

Пониманию процессов, происходящих при детонации, во многом способствовали работы Я. Б. Зельдовича [10]



Зельдович Яков Борисович (1914–1987) – крупнейший советский физик теоретик и специалист в области физической химии. Четырехкратный лауреат Сталинских премий, лауреат Ленинской премии, трижды Герой Социалистического Труда. Имел два высших образования: окончил физико-математический факультет Ленинградского университета и физико-механический факуль-

тет Ленинградского политехнического института. Академик АН СССР с 1958 г. Являлся одним из создателей атомной бомбы и водородной бомбы в СССР.

Я. Б. Зельдович много занимался проблемами детонации, горения. Широко известны его труды в области ядерной физики, астрофизики, гравитации. Впервые дал теоретическое описание крупномасштабной структуры Вселенной, которая впоследствии получила экспериментальное подтверждение.

При нормальном сгорании топлива в цилиндрах скорость горения составляет 15–60 м/с. Малой скоростью сгорания обладают разветвленные углеводороды, линейные углеводороды обладают высокими скоростями сгорания. В нефти содержатся главным образом линейные углеводороды. Поэтому бензины, полученные в результате



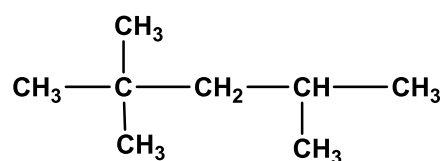
прямой перегонки нефти, практически не пригодны в качестве автомобильного топлива. Отсюда появляется задача синтетического получения разветвленных углеводородов, которые могли бы быть использованы в составе бензинов.

3.2. Количественная характеристика детонационной стойкости бензинов

Детонационную стойкость бензинов (скорость сгорания, устойчивость к самовоспламенению при сжатии паровоздушной смеси в цилиндре двигателя) характеризуют условной величиной, которую называют *октановым числом* (ОЧ) (octane number, ON). При создании шкалы октановых чисел октановое число *n*-гептана принято за ноль (высокая скорость сгорания), октановое же число изооктана (2,2,4-триметилпентан, малая скорость сгорания) принято за 100.



н-Гептан



Изооктан

Когда говорят, что бензин имеет октановое число 90, то понимают, что данный бензин имеет такую же скорость сгорания, как смесь, приготовленная из 10 % (по объему) *n*-гептана и 90 % изооктана. Различают исследовательское октановое число (ОЧИ) (research octane number, RON) и моторное октановое число (ОЧМ) (motor octane number, MON). ОЧИ характеризует поведение бензина при работе двигателя в режиме малых и средних нагрузок. ОЧМ является характеристикой бензина при работе двигателя в режиме больших нагрузок. ОЧМ, как правило, является меньшей величиной, чем ОЧИ.



3.3. Взаимосвязь структуры углеводородов и их октановых чисел

Между строением углеводородов и их октановыми числами прослеживается определенная взаимосвязь. В табл. 3.1 приведены октановые числа ряда углеводородов.

Таблица 3.1

Октановые числа различных углеводородов [11–13]

Углеводород	ОЧИ	ОЧМ
1	2	3
Предельные линейные и циклические углеводороды		
Метан	107,5	110,0
Этан	101,6	100,0
Пропан	105,7	100,0
н-Бутан	93,6	91,0
н-Пентан	61,7	61,7
Циклопентан	100,0	84,0
н-Гексан	26,0	24,8
Циклогексан	83,0	77,2
н-Гептан	0,0	0,0
н-Октан	–17,0	–19,0
н-Нонан	–20,0	–20,0
н-Декан	–30,0	–30,0
Разветвленные предельные углеводороды		
2-Метилпропан (изобутан)	101,1	91,0
2-Метилбутан (изопентан)	90,3	92,3
2,2-Диметилпропан	85,5	80,2
2-Метилпентан	73,5	73,4
3-Метилпентан	74,3	74,5
2,3-Диметилбутан	94,3	101,7
2-Метилгексан	42,4	46,4
2-Метилгептан	23,8	21,7
4-Метилгептан	33,0	26,7
2,4-Диметилгексан	69,9	65,2



Продолжение табл. 3.1

2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	100,0	100,0
2,3,4-Триметилпентан	102,7	95,9
2,3,3-Триметилпентан	106,1	99,4
Непредельные соединения		
Пентен-1	90,9	77,1
Гексен-1	90,0	80,0
Гептен-2	54,5	—
2-Метилгексен-2	90,4	—
Ароматические углеводороды		
Бензол	113,0	111,6
Толуол	115,7	102,1
п-Ксилол	109,6	116,4
Этилбензол	106,0	97,9
Изопропилбензол (кумол)	110,0	99,3
Бензины с различных производств		
Бензины прямой перегонки	43÷58	41÷56
Бензины термического крекинга	70÷75	65÷70
Бензины каталитического крекинга	80÷94	75÷94
Алкилат	102÷105	—

Из приведенных в табл. 3.1 данных следует, что октановые числа углеводородов уменьшаются с возрастанием количества метиленовых (CH₂) групп в линейной цепи. Разветвленные углеводороды имеют более высокие октановые числа по сравнению с линейными. Высокими октановыми числами обладают этиленовые и ароматические углеводороды. Однако их присутствие в составе бензинов в настоящее время считают недопустимым. Этиленовые углеводороды в составе бензинов при их хранении образуют олигомеры, которые, имея высокую температуру кипения, не переходят в газовую фазу. Они в виде жидкой фазы конденсируются на стенках цилиндра и образуют там кокс (нагар). Последнее обстоятельство может привести к заклиниванию поршня в цилиндре и поломке двигателя.

Ароматические углеводороды подвергаются неполному сгоранию и образуют полициклические ароматические углеводороды, которые выбрасываются в атмосферу. Эти соединения являются высокотоксичными и способны вызывать раковые заболевания. В составе бензинов с экологической точки зрения наиболее приемлемыми являются только



предельные углеводороды, которые при сгорании образуют только углекислый газ и воду.

Приведенные выше данные дают качественные сведения о взаимосвязи структуры углеводородов с их октановыми числами. Количественное же описание этой зависимости встречается со многими трудностями. Попыткам нахождения уравнений, описывающих эту зависимость, посвящено множество работ. В работе [14] показано, что для описания зависимости октановых чисел углеводородов от их свойств необходимо учитывать такие эмпирические параметры соединений, как молекулярная масса, энергия гидратации, температура кипения, коэффициент распределения в системе *n*-октанол – вода, молекулярная рефракция, критическое давление, критический объем, критическая температура (критическими называют параметры газа, достигаемые в критической точке, в которой исчезает граница между жидкой и газовой фазами). Учет этих параметров позволило получить регрессионное уравнение, описывающее зависимость октановых чисел с коэффициентом корреляции $R\ 0,965$ и стандартным отклонением $s\ 7,7$.

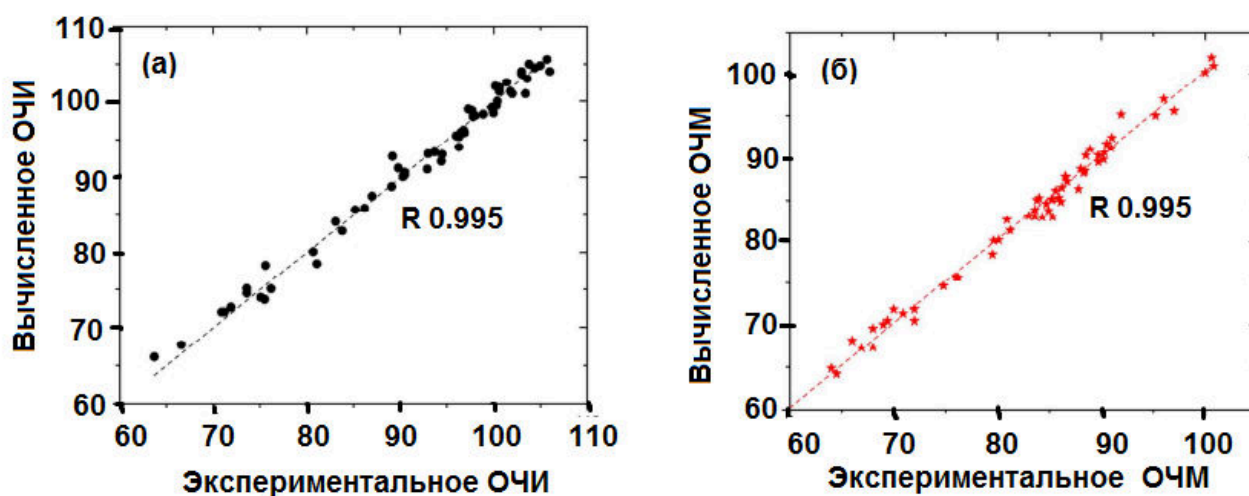


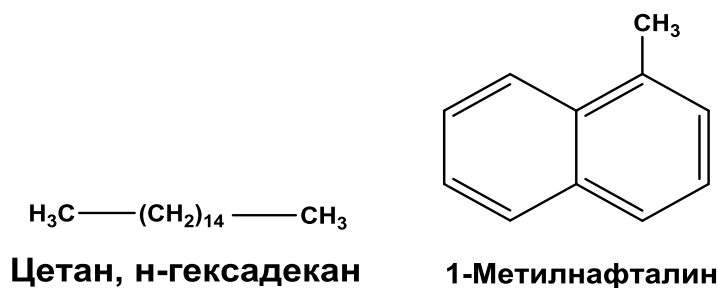
Рис. 3.2. Зависимость между вычисленными и экспериментальными октановыми числами при учете функционального состава углеводородов [15]

В работе [15] проведена попытка нахождения взаимосвязи между функциональным составом углеводородного топлива, определяемого методом ^1H -ЯМР-спектроскопии, и октановыми числами смесей углеводородов. Учитывалось содержание в предельных углеводородах

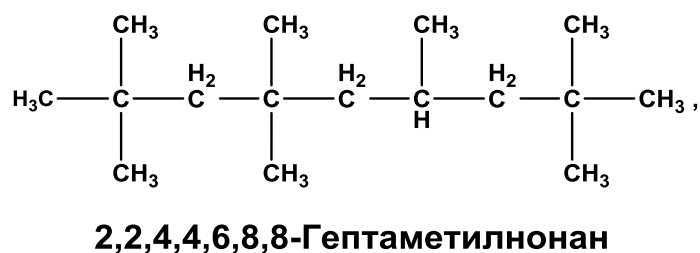


метильных (CH_3), метиленовых (CH_2), метиновых (CH) групп; винильных ($CH=CH_2$) групп в непредельных углеводородах; ароматических связей $C-H$; разветвленность углеводородов и их молекулярная масса. Вычисления проводились с использованием искусственных нейронных сетей (компьютеров, программное обеспечение которых моделирует нервные клетки живых организмов). В результате были получены регрессионные уравнения, связывающие ОЧИ и ОЧМ с функциональным составом углеводородов, которые хорошо описывают экспериментальные данные (рис. 3.2).

В дизельных двигателях воспламенение топлива происходит от высокой температуры, возникающей от сжатия [16]. Нормальное горение дизельного топлива в цилиндре возможно тогда, когда детонационная стойкость топлива низкая. Способность к самовоспламенению дизельного топлива характеризуют промежутком времени от момента впрыска топлива в цилиндр до момента его воспламенения. Чем меньше этот промежуток времени, тем устойчивее работает дизельный двигатель. Для характеристики детонационной стойкости дизельных топлив используют *цетановые числа*. При создании шкалы цетановых чисел условно цетановое число н-гексадекана (линейный углеводород, большая скорость сгорания) приняли за 100, а цетановое число 1-метилнафталина (ароматический углеводород, малая скорость сгорания) – за нуль:



Иногда в качестве низшей реперной точки используют 2,2,4,4,6,8,8,-гептаметилнонан (изоцетан) (разветвленный предельный углеводород, низкая скорость сгорания):



цетановое число которого равно 15. Современные дизельные топлива имеют цетановое число, равное 45–50.

3.4. Повышение октанового числа топлив за счет целенаправленного введения различных добавок

В нефти, которая является основным источником для получения бензина, преобладают линейные углеводороды. Поэтому на ее основе становится возможным получение только низкооктанового топлива (табл. 3.1). Предпринимались многочисленные попытки увеличения октанового числа топлив за счет целенаправленного введения различных добавок. Среди них широкое распространение получил тетраэтилсвинец $[Pb(C_2H_5)_4]$, который представляет собой жидкость с т. пл. – 130 °С, т. кип. 80 °С/13 мм рт. ст. и плотностью при 25 °С, равной 1,650 г/см³.

Тетраэтилсвинец как антидетонационная добавка промышленно впервые начал производиться в США в 1923 г. Это соединение в небольших количествах способно значительно увеличить октановое число бензина (рис. 3.3).

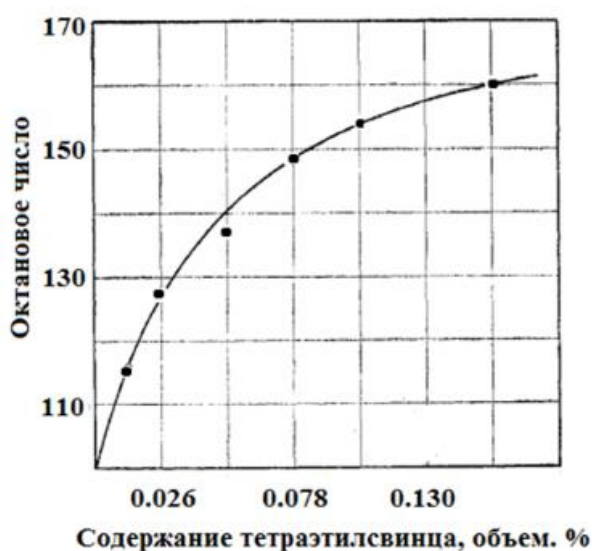
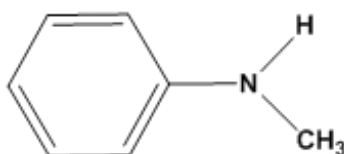


Рис. 3.3. Влияние содержание тетраэтилсвинца в изеооктане на октановое число [17]

Тетраэтилсвинец очень широко долгое время во многих странах применялся как антидетонационная добавка для повышения октанового числа бензинов (этилированный бензин). Однако высокая токсичность соединений свинца явилась причиной отказа от его использования в топливах. Свинец способен накапливаться в живых организмах. У теплокровных он понижает уровень гемоглобина. Указывают, что в одном лишь 1975 г. в атмосферу в мире за счет использования этилированного бензина в атмосферу могло быть выброшено 260 000 т свинца. Соединения свинца обладают канцерогенными свойствами, даже небольшие их количества вызывают у человека смертельные отравления.

В США использование этилированного бензина было полностью запрещено в 1986 г., в Евросоюзе – в 2000 г., в России – в 2002. г.

Многие ароматические амины, которые содержат у атома азота атомы водорода, выступают как эффективные антидетонационные вещества [18] (рис. 3.4). Эти соединения, в частности *N*-метиланилин (монOMETИЛанилин, ММА):



Жидкость, т. кип. 196 °С. Хорошо растворима в органических растворителях, плохо – в воде, широко использовались для повышения октановых чисел топлив. Однако они также являются высокотоксичными соединениями [19].

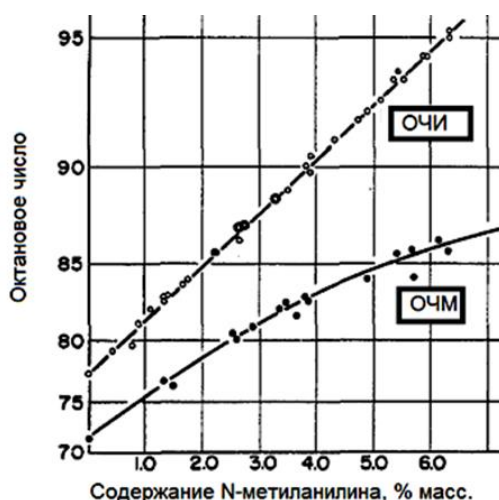
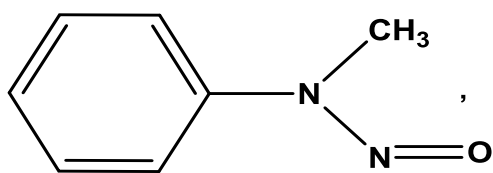


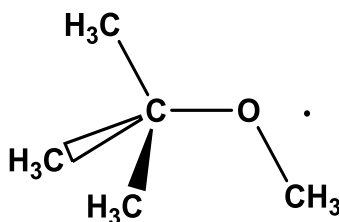
Рис. 3.4. Зависимость октанового числа бензинов от содержания в них *N*-метиланилина [18]

В продуктах сгорания топлив в двигателях содержатся не только использованные ароматические амины, но и их *N*-нитрозопроизводные, например *N*-метил-*N*-нитрозоанилин:

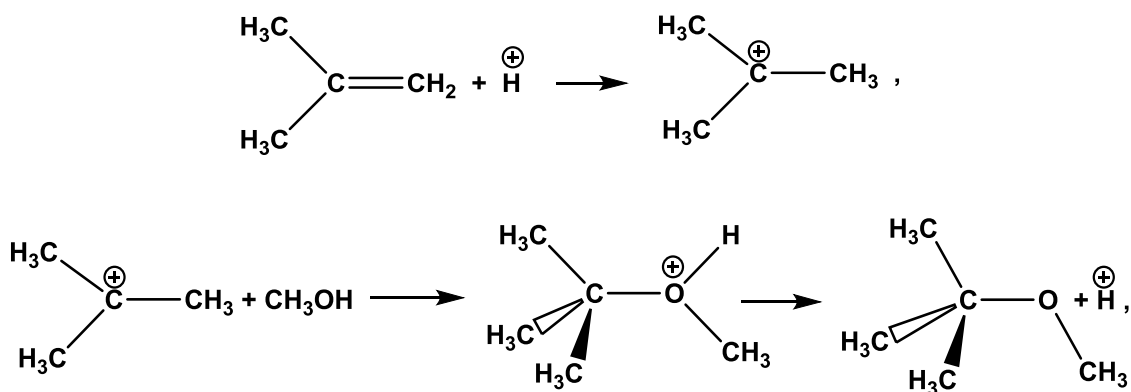


который является более токсичным, чем *N*-метиланилин. Эти обстоятельства привели к тому, что в России с 1 января 2016 г. введен полный запрет на использование *N*-метиланилина в составе бензинов.

Другим широко используемым соединением, повышающим октановое число топлив, является метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ):



Получаемый взаимодействием изобутилена с метанолом в присутствии кислых катализаторов:



МТБЭ представляет собой жидкость с температурой кипения 54–55 °С и плотностью 0,74 г/см³. ОЧИ чистого МТБЭ равно 117, а ОЧМ – 101 [20] МТБЭ как антидетонатор уступает ароматическим аминам. Его введение в состав бензина в количестве 10 % позволяет увеличить ОЧИ с 85 до 90, а при содержании 20 % ОЧИ достигает 93 [21]. Производство МТБЭ основано на использовании доступных

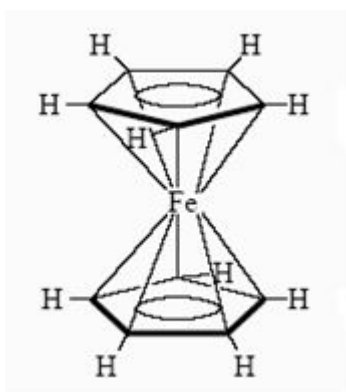
крупнотоннажных продуктов. В России в бензинах допускается содержание МТБЭ до 15 %.

Исследование острых отравлений МТБЭ показывает, что это соединение относится к 4 классу опасности, т. е. является малотоксичным [22]. Однако изучение долговременных последствий отравлений МТБЭ выявило совершенно другую картину. Было обнаружено, что МТБЭ сильно провоцирует перекисное окисление липидов, что вызывает повреждение митохондрий [23]. МТБЭ способен повреждать молекулы ДНК [24]. Как следствие таких явлений у людей возникают раковые заболевания, болезни почек и т. д. [25].

Использование МТБЭ в качестве высокооктановой добавки в бензин запрещено в США с 2010 г. От его использования в настоящее время отказались ряд стран Западной Европы. В России МТБЭ является крупнотоннажным продуктом, и его пока широко используют для повышения октанового числа бензина. В качестве альтернативы МТБЭ рассматривают этил-трет-бутиловый, метил-трет-амиловый эфиры, которые также обладают высокими октановыми числами. Однако токсичность указанных эфиров также высока [19], что делает проблематичным их использование для повышения октанового числа бензинов.

В качестве добавок, повышающих октановое число бензинов, использовался ряд металлоорганических соединений, например ферроцен (дициклопентадиенилжелезо) и его алкилпроизводные [26].

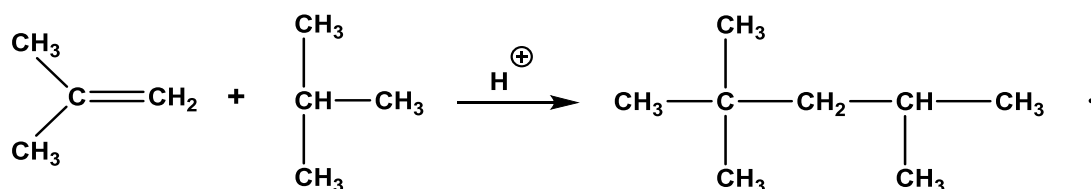
Кристаллическое вещество оранжевого цвета. Т пл. 173 °С. Т. кип. 249 °С. Растворим в органических растворителях, в воде нерастворим.



Указывают, что добавка на 1 л бензина с октановым числом 92 50 мг ферроцена (стоимость 1 кг ферроцена около 10 \$) позволяет получать бензин с октановым числом 95 [27]. Недостатком всех металл-органических антидетонационных добавок является то, что при их сго-

рании образуются окислы металлов. Они осаждаются на стенках цилиндров, деталях поршня, на свечах. Это явление может приводить к заклиниванию двигателя. Осаждение электропроводящих окислов металлов на элементах свечей (красный нагар) приводит к их неударительной работе. Происходит резкое снижение их срока эксплуатации. По имеющимся данным, ферроцен как антидетонационная добавка в бензины используется в ряде стран Европы, Африки, в Китае. В США ферроцен для этих целей никогда не использовался.

Таким образом, повышение октанового числа бензинов за счет целенаправленно вводимых добавок является неперспективным. Требованиям «зеленой химии» соответствует бензин, содержащий лишь углеводороды. Как следует из приведенных выше данных (табл. 3.1), они должны быть разветвленными. В промышленной органической химии для получения разветвленных углеводородов наиболее широко используют взаимодействие изобутилена (2-метилпропена) с изобутаном (2-метилпропаном). Эта реакция приводит к получению изооктана (2,2,4-триметилпентана). Указанное превращение проводят в присутствии кислот Бренстеда–Лаури. Формально реакция может быть описана уравнением



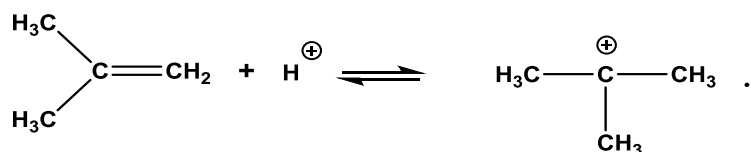
Основы этого процесса были заложены известным российским химиком В. Н. Ипатьевым, который в 1932 г. открыл реакцию алкилирования олефинов алканами при катализе алюминийхлористоводородной кислотой HAlCl_4 [28].

3.5. Механизм взаимодействия изобутана с изобутиленом

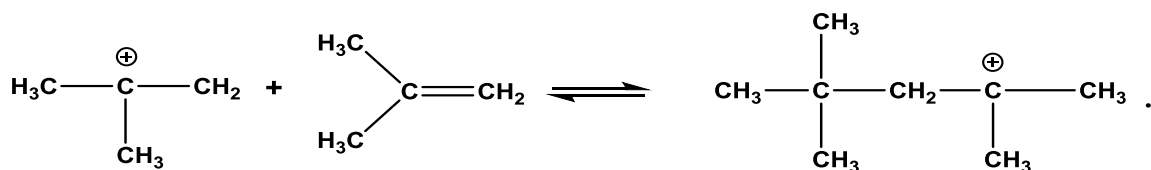
Катализируемое кислотами рассматриваемое превращение включает на первой стадии протонирование изобутилена, которое приводит



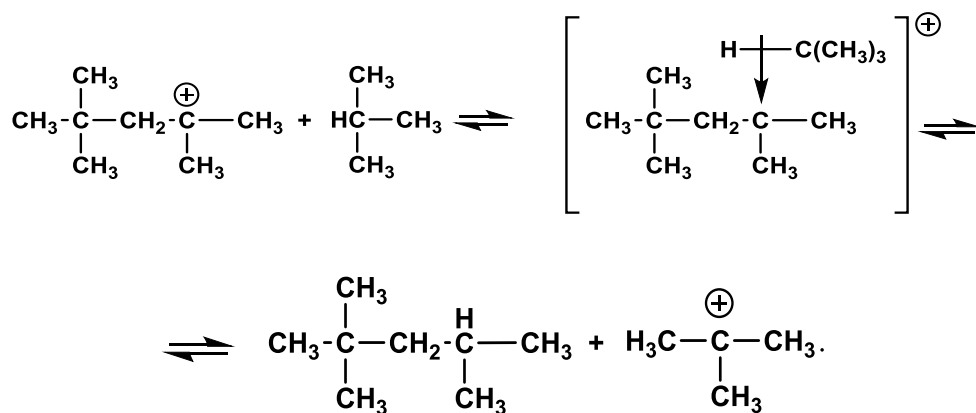
к *трет*-бутильному катиону (электрофильное присоединение по двойной связи по правилу Марковникова):



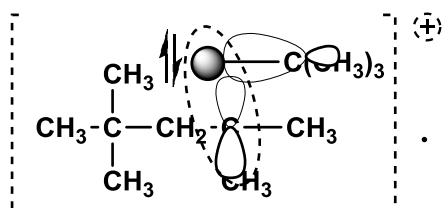
Трет-бутильный катион на второй стадии реакции взаимодействует со второй молекулой изобутилена, присоединяясь по кратной связи также по правилу Марковникова:



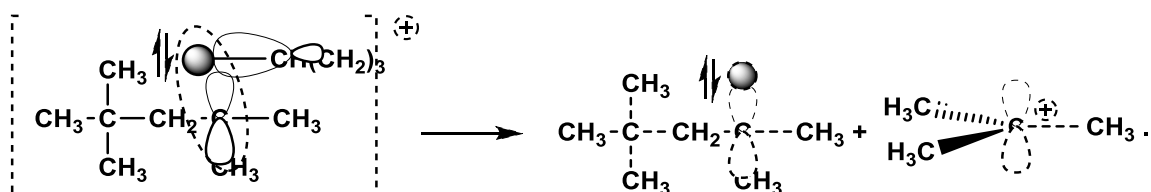
Получившийся изооктильный катион на третьей стадии взаимодействия с молекулой изобутана, образуя изооктан и *трет*-бутильный катион:



В качестве промежуточного соединения на последней стадии образуется карбониевый ион, образованный за счет взаимодействия вакантной *p*-АО в изооктильном катионе с занятой *б*-МО связи *C-H* изобутана:



Локализация пары электронов, изначально принадлежавшей связи *C-H* изобутана, между атомами водорода и углерода приводит к образованию изооктана и *трет*-бутильного катиона:



Далее процесс развивается через указанные две последние стадии. Электрофильной атаке на метиленовый атом углерода изобутилена способствуют как кулоновские, так и орбитальные взаимодействия. На рис. 3.5 приведены распределение молекулярного электростатического потенциала и структура граничных МО изобутилена и *трет*-бутильного катиона [29].

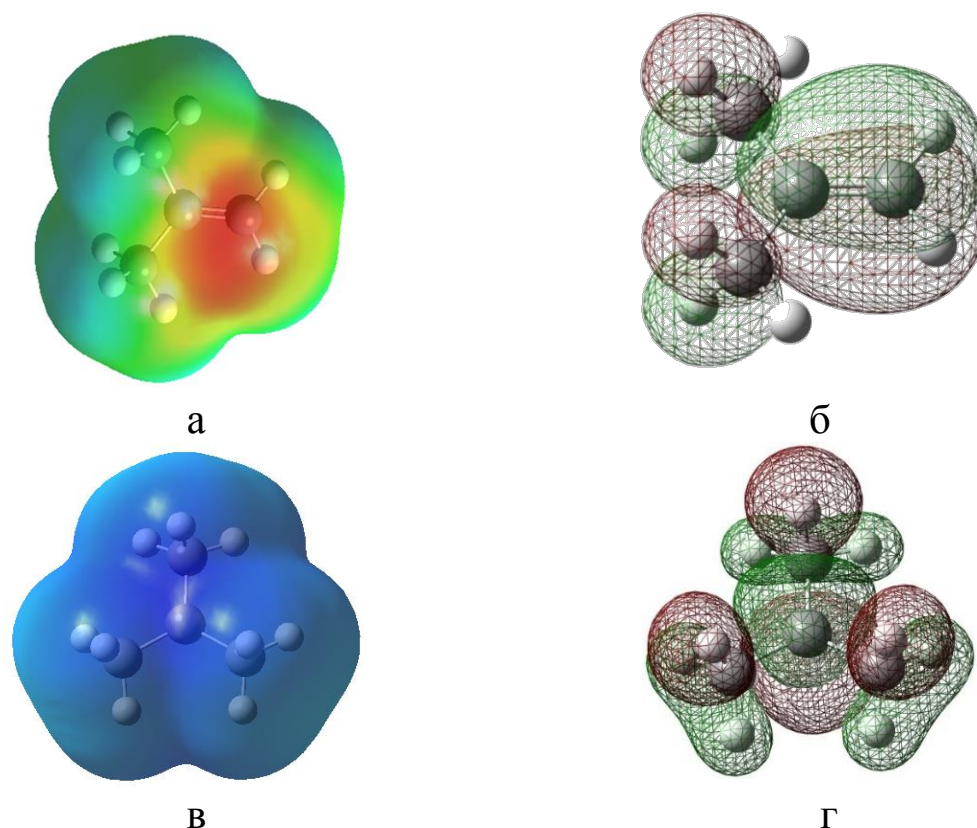
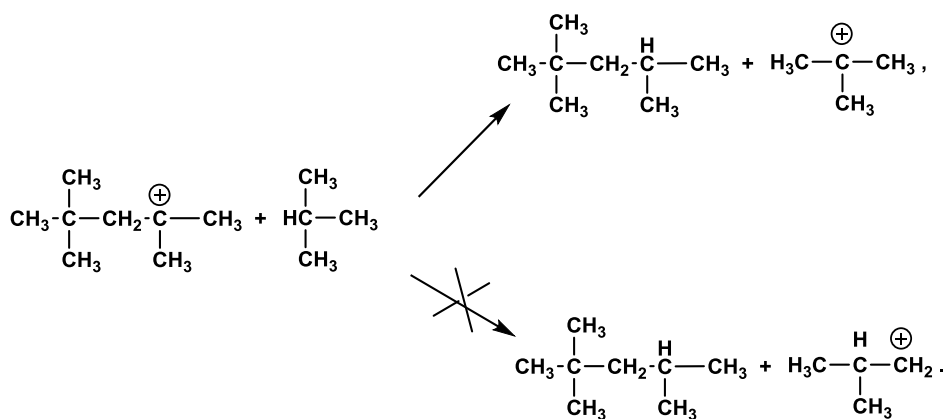


Рис. 3.5. Распределение молекулярного электростатического потенциала в изобутилене (а), *трет*-бутильном катионе (в), структура ВЗМО изобутилена (б) и НСМО *трет*-бутильного катиона [29]

Как видно из рис. 3.5а, наибольший отрицательный электростатический потенциал в молекуле изобутилена сосредоточен на метиленовом атоме углерода. На этом же атоме наблюдается максимальная степень локализации ВЗМО (рис. 3.5б). Таким образом, и кулоновские (электростатические), и межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия способствуют тому, что электрофильная атака протоном на изобутилен протекает именно на метиленовый атом углерода. Указанные эффекты приводят к тому, что присоединение протона протекает в соответствии с правилом Марковникова. С позиций термодинамики реакции присоединение по правилу Марковникова протона к изобутилену приводит к образованию более устойчивого *трет*-бутильного катиона по сравнению с первичным изобутильным катионом (см. разд. 2.6.3).

В *трет*-бутильном катионе положительный заряд делокализован по всем атомам (рис. 3.5в). Однако НСМО главным образом локализована на центральном атоме углерода (рис. 3.5г). Этот атом углерода является реакционным центром при взаимодействии *трет*-бутильного катиона с молекулой изобутилена.

Может появиться вопрос о том, почему взаимодействие изооктильного катиона с изобутаном протекает с участием метиновой связи *C-H*, а не метиленовых связей *C-H*, которых в 9 раз больше:



Направление этого превращения обусловлено различной стабильностью образующихся продуктов. В разд. 2.6.3 указывалось, что третичные карбениевые ионы более устойчивы, чем первичные. Первичный изобутильный катион на 34 ккал/моль менее стабилен, чем *трет*-бутильный [30].

Приведенные выше реакции предполагали участие протонов в протекании превращений. В разд. 2.5 аргументировалось, что протоны в качестве независимых кинетических частиц могут существовать только в газовой фазе при отсутствии каких-либо других соединений.

В жидкофазных реакциях существование свободных протонов невозможно. Это обстоятельство учли авторы работы [31].

В качестве катализатора в процессах алкилирования широко используется фтористоводородная кислота. Фтористый водород является одним из соединений, на примере которого развивались представления о водородной связи [32–34]. Фтористый водород способен образовывать линейные и циклические гомокомплексы с водородной связью [35].

На рис. 3.6 приведены структуры некоторых кластеров фтористого водорода.

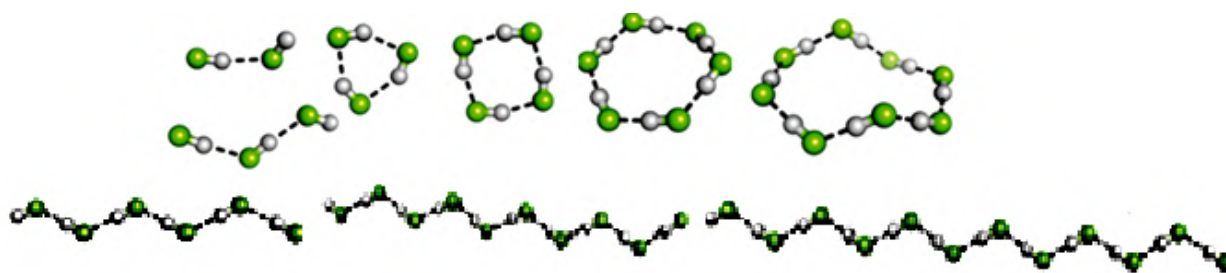


Рис. 3.6. Структура линейных и циклических гомоассоциатов фтористого водорода [35]. Зеленым цветом выделены атомы фтора, серым – водорода

Образование комплексов с водородными связями фтористого водорода протекает с выделением энергии, но характеризуется большими отрицательными величинами энтропии превращений [36]. Это обусловлено потерей поступательных и вращательных степеней свободы движения при образовании комплексов из мономерных молекул (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Энтальпии и энтропии образования комплексов с водородными связями фтористого водорода [36]

Реакция	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, кал/К·моль
$\text{HF} + \text{HF} \rightarrow (\text{HF})_2$	4,28	23,48
$(\text{HF})_2 + \text{HF} \rightarrow (\text{HF})_3$	7,00	28,13
$(\text{HF})_3 + \text{HF} \rightarrow (\text{HF})_4$	7,24	20,71
$(\text{HF})_4 + \text{HF} \rightarrow (\text{HF})_5$	7,24	22,54
$(\text{HF})_5 + \text{HF} \rightarrow (\text{HF})_6$	7,13	23,84
$(\text{HF})_6 + \text{HF} \rightarrow (\text{HF})_7$	6,98	25,36

В жидком фтористом водороде среди ассоциатов преобладают димеры и тримеры [37]. Среднее количество водородных связей, приходящихся на одну молекулу фтористого водорода, составляет 1,91 [38]. Кислотные свойства мономера и ассоциатов фтористого водорода резко отличны. В качестве количественной характеристики кислотных свойств соединений в газовой фазе используют их свободные энергии и энтальпии диссоциации с образованием протона и аниона кислоты:

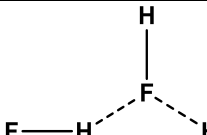


В табл. 3.3 приведены свободные энергии и энтальпии диссоциации мономера, димера, линейного тримера и бифуркатного тримера фтористоводородной кислоты, а также относительные константы их диссоциации, вычисленные нами методом функционала плотности B3LYP/6-311++(df, p) в газовой фазе.

Как следует из данных табл. 3.3, с увеличением степени ассоциации фтористого водорода происходит сильное уменьшение как энтальпий, так и свободных энергий диссоциации. Изменения свободных энергий диссоциации изменяются параллельно изменениям энтальпий диссоциации. Такой характер изменения свободных энергий диссоциации приводит к очень большому возрастанию констант диссоциации ассоциатов фтористого водорода по сравнению с его мономером.

Таблица 3.3

Свободные энергии (ΔG), энтальпии (ΔH) диссоциации мономера, димера, линейного тримера и бифуркатного тримера фтористоводородной кислоты, а также относительные константы их диссоциации ($K_{\text{отн.}}$) в газовой фазе при 298 К. Данные вычислений методом B3LYP/6-311++(df, p)

Процесс	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	$K_{\text{отн.}}$
$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{F}^{\ominus}$	360.4	366.4	1
$\text{HF} \cdots \text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + [\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}]^{\ominus}$	318.6	323.4	$4.7 \cdot 10^{30}$
$\text{H}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{F} \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + [\text{F}-\text{H}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{F}]^{\ominus}$	295.4	300.7	$4.8 \cdot 10^{47}$
 $\rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + [\text{F}-\text{H}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{F}]^{\ominus}$	288.2	296.4	$8.7 \cdot 10^{52}$

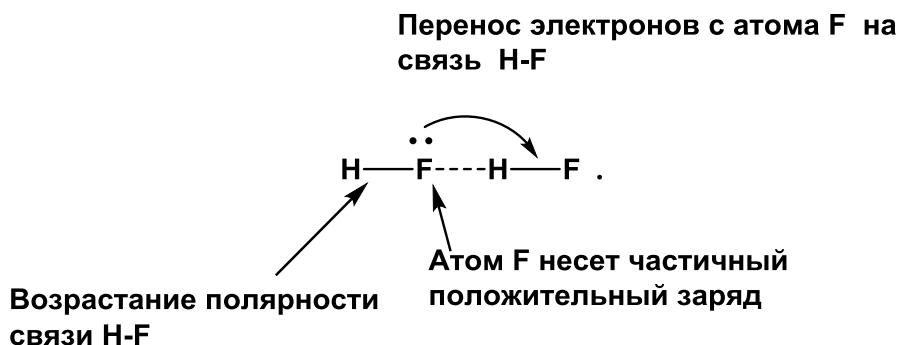


Бифуркатный тример фтористого водорода (фуркатность – количество водородных связей, образуемых одним центром, атом фтора во фтористом водороде имеет три неподделенные пары электронов; он принципиально может образовывать до трех водородных связей) обладает существенно большей кислотностью по сравнению с линейным тримером. Появляется вопрос, почему с увеличением степени ассоциации фтористого водорода повышается кислотность кластеров. Процесс диссоциации кислот включает образование тесной ионной пары и пространственное разделение протона и аниона:



Чем полярнее связь H-A, тем легче достигается состояние тесной ионной пары. Чем на большей сфере в анионе делокализован отрицательный заряд, тем легче пространственно разделить протон и анион.

Наблюдаемая картина возрастания кислотных свойств кластеров фтористого водорода с увеличением степени ассоциации в них является следствием того, что за образование водородных связей главным образом ответственны межорбитальные донорно-акцепторные взаимодействия [32, 39]. Образование водородной связи обусловлено взаимодействием занятой парой электронов АО молекул одного соединения с вакантной МО связи элемент – водород молекул другого соединения, что ведет к образованию двух новых МО. В результате переноса электронной плотности с атома фтора одной молекулы *HF* на связь *H-F* другой молекулы, атом фтора первой молекулы *HF* приобретает частичный положительный заряд. Он вызывает повышенную поляризацию связи *H-F* первой молекулы. Величина положительного заряда, естественно, становится больше, если атом фтора одной молекулы *HF* образует две водородные связи с молекулами фтористого водорода (бифуркатный тример).



Энергетическая диаграмма этого взаимодействия на примере образования димера фтористого водорода из двух мономерных молекул приведена на рис. 3.7.

Чем полярнее связь в кислоте $H-A$, тем выше ее бренстедовская кислотность [29, 40].

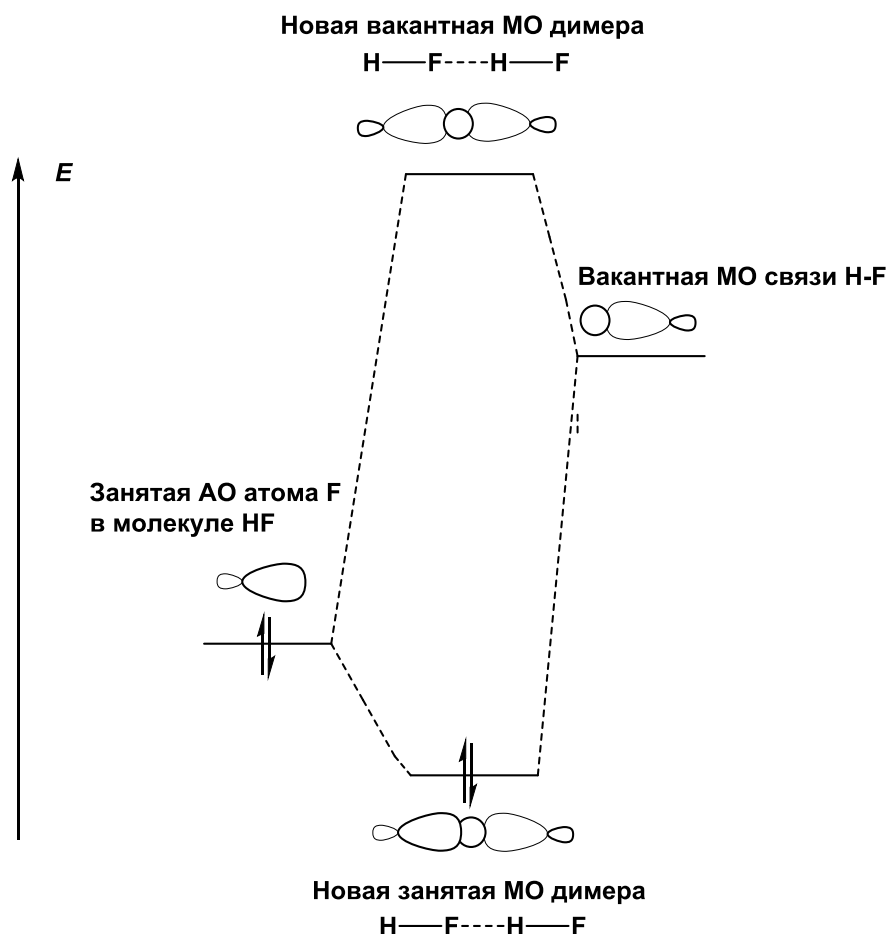


Рис. 3.7. Формирование новых МО при образовании водородной связи между двумя молекулами фтористого водорода:



При диссоциации кластеров фтористого водорода с увеличением степени ассоциации увеличиваются геометрические размеры анионов, на которых делокализован единичный отрицательный заряд. Если при диссоциации мономера фтористого водорода отрицательный единичный заряд, равный заряду электрона, находится на одном атоме фтора, то при диссоциации линейного тримера этот заряд делокализован уже на трех атомах (два атома фтора и один атом водорода). При диссоциации ли-

нейного и бифуркатного тримеров фтористого водорода единичный отрицательный заряд делокализован на пяти атомах (три атома фтора и два атома водорода). С увеличением количества атомов в анионах (с возрастанием геометрических размеров) единичный отрицательный заряд делокализуется на большем количестве атомов. Это ведет к уменьшению основности анионов, что является, как уже указывалось выше, еще одним фактором, увеличивающим бренстедовскую кислотность кластеров по сравнению с мономером.

На рис. 3.8 приведено распределение зарядов в мономере, линейном димере, линейном тримере, бифуркатном тримере фтористого водорода и анионах, образованных из них. Эти величины были вычислены с использованием квантово-химических расчета методом функционала плотности B3LYP/6-311++(df, p).

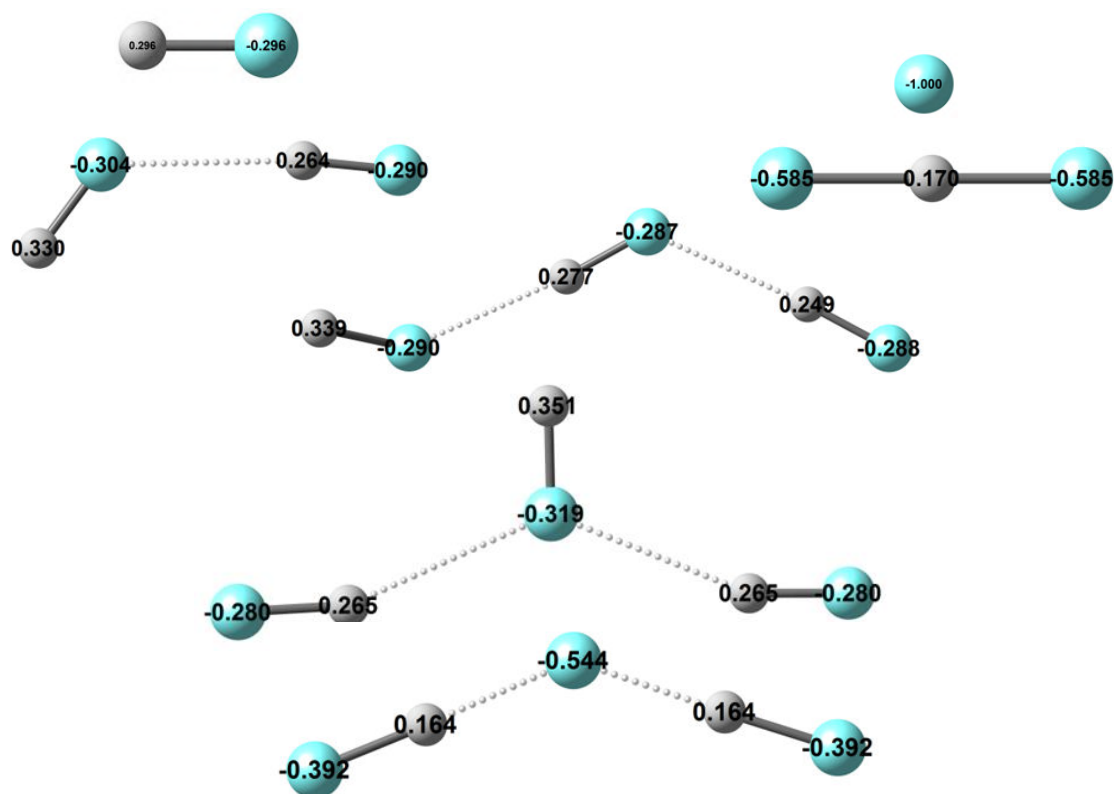


Рис. 3.8. Распределение зарядов в кластерах HF и их анионах.
Данные расчета методом B3LYP/6-311++(df, p)

Как следует из приведенных данных, положительный заряд на атоме водорода в комплексах, способных к диссоциации, возрастает с увеличением степени ассоциации HF. В мономере фтористого водорода он составит величину 0,296 (в единицах заряда позитрона). Этот

заряд наибольший в бифуркатном тримере HF . Здесь величина заряда составляет величину 0,351. Эти данные указывают на увеличение поляризации связи $H-F$ с увеличением ассоциации фтористого водорода. Делокализация единичного отрицательного заряда в анионах кластеров HF увеличивается с ростом ассоциации. Такое распределение зарядов способствует увеличению кислотных свойств кластеров HF с увеличением степени их ассоциации. Отметим, что линейный и бифуркатный тримеры HF образуют анионы одинакового строения.

Газофазная и жидкофазная кислотности прямо пропорциональны друг другу [29], и относительные изменения свободных энергий и энтальпий диссоциации кислот в газовой фазе и неводных растворителях (например, диметилсульфоксиде) практически равны [41, 42].

Наблюдаемые на примере фтористого водорода тенденции изменения кислотных свойств с увеличением степени ассоциации носят общий характер для комплексов с водородными связями [43–45].

Авторами работы [31] методом молекулярной динамики и гибридным методом функционала плотности B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-31++G** изучены стадии протонирования и гидридного переноса при алкилировании изобутана изобутиленом в жидкой фтористоводородной кислоте. Авторы работы [31] отмечают, что протонирование изобутилена ассоциатами HF , содержащими менее 5 молекул мономера, не осуществляется. Причина наблюдаемого явления обусловлена тем, что эти ассоциаты обладают пониженными кислотными свойствами.

Авторы работы [31] рассмотрели протонирование изобутилена линейными и бифуркатными пентамерами HF . На пути к переходным состояниям находятся предреакционные комплексы (рис. 3.9).

Протонирование изобутилена во обоих случаях осуществляется недиссоциированными формами ассоциатов фтористого водорода. Свободная энергия активации при 298 К при взаимодействии с линейным пентамером фтористого водорода составляет 3,6 ккал/моль, а в превращении с участием бифуркатного пентамера фтористого водорода – 0,5 ккал/моль [31]. Предпочтительность реакции с участием бифуркатного пентамера частично обусловлена тем, что в превращении с ним в предреакционном комплексе и в переходном состоянии возникают водородные связи между связями $C-H$ и атомами фтора (рис. 3.9).



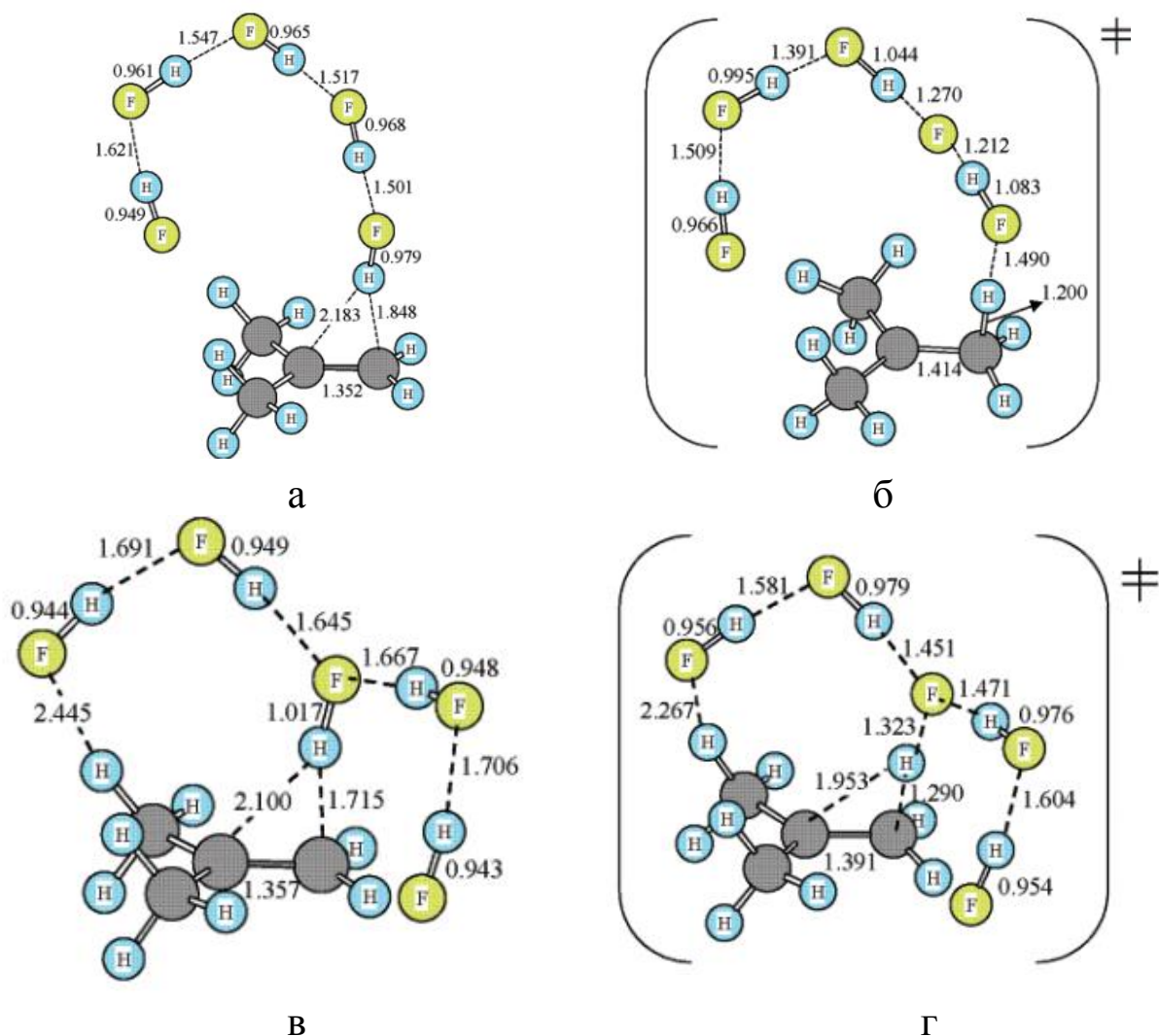
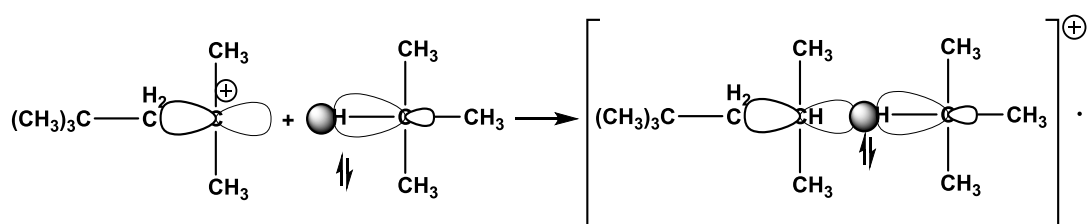


Рис. 3.9. Структуры предреакционных комплексов (а, в) и переходных состояний (б, г) при протонировании изобутилена линейным (а, б) и бифуркатным (в, г) пентамерами фтористого водорода [31]. Показаны длины связей в Å

Стадия гидридного переноса от изобутана к изооктильному катиону включает образование карбониевого иона, которому предшествует предреакционный комплекс. Распад карбониевого иона происходит через промежуточный послереакционный комплекс (рис. 3.10).

Образование карбониевого иона связано с формированием линейной трехцентрковой двухэлектронной связи:



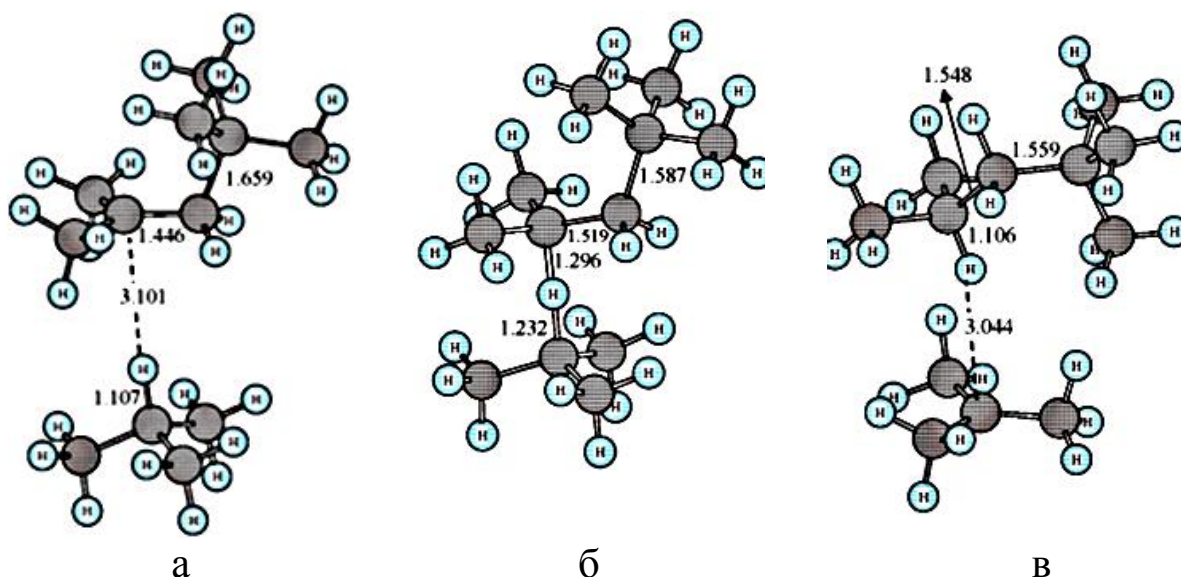
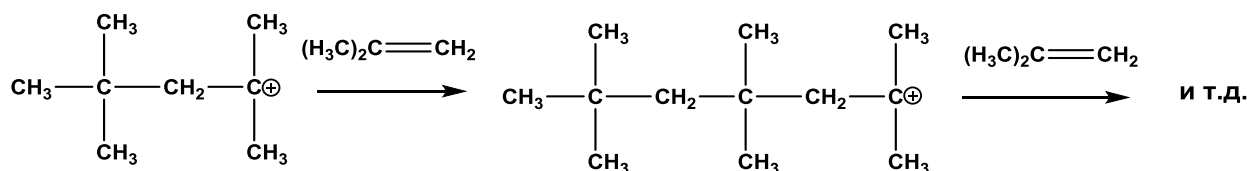


Рис. 3.10. Структуры предреакционного комплекса (а), карбониевого иона (б) и послереакционного комплекса (в) в реакции изобутана с изооктильным катионом [31]. Показаны длины связей в Å

Вычисленный барьер свободной энергии на стадии гидридного переноса от изобутана к изооктильному катиону в жидкой фтористоводородной кислоте составляет 12,8 ккал/моль [31]. Эта стадия является наиболее медленной и лимитирует скорость алкилирования изобутана изобутиленом.

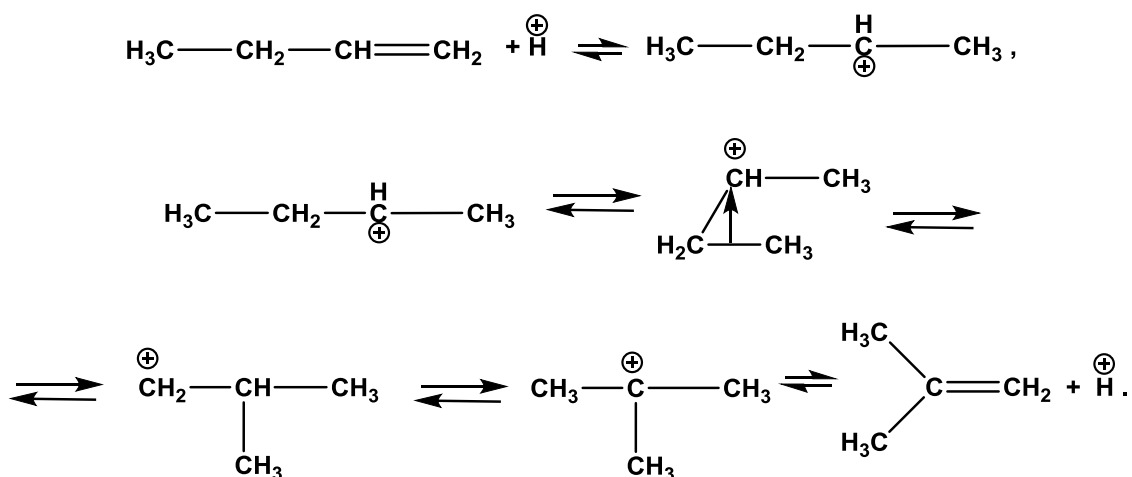
Изооктильный катион, образующийся в качестве промежуточного продукта при взаимодействии трет-бутильного катиона с изобутиленом, может прореагировать с молекулой изобутана. Он может присоединиться к следующей молекуле изобутилена. Повторение этого процесса вновь и вновь приведет к появлению в реакционной массе олигомеров полиизобутилена:



Появление в составе бензина олигомерных соединений недопустимо. Они склонны сгорать с образованием нагара. Кроме того, молекулярная масса олигомеров изобутилена может возрастать вследствие развития окислительных процессов в бензине при хранении. Такие полимерные соединения вызывают повышение вязкости топлива.

Встает вопрос о том, насколько различны скорости взаимодействия изооктильного катиона с молекулами изобутана и изобутилена?

В табл. 3.4 приведены константы скорости реакций второго порядка для реакций роста цепи (k_p) и обрыва цепи (k_o) в реакции изобутана с бутеном-1 в зависимости от концентрации используемого катализатора – серной кислоты [46] Бутен-1 в данной реакции является источником изобутилена. Его образование обусловлено протеканием следующих превращений:



Возможность изомеризации бутенов в изобутилен позволяет расширить круг сырья, используемого для получения алкилата.

Таблица 3.4

Константы скорости реакций второго порядка (л/моль·с) для реакций обрыва цепи (k_o) и роста цепи (k_p) в реакции изобутана с бутеном-1 в зависимости от концентрации используемого катализатора – серной кислоты. Температура 25 °С [46]

Концентрация серной кислоты, % мас.	k_o	k_p	k_p / k_o
98	$2,25 \cdot 10^{11}$	$9,5 \cdot 10^{11}$	4,22
94	$1,32 \cdot 10^{11}$	$5,3 \cdot 10^{11}$	4,01
90	$6,64 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^{11}$	3,48



Как следует из табл. 3.4, константы скорости роста цепи полиизобутилена независимо от концентрации использованного катализатора – серной кислоты – всегда превосходят константы скорости реакций обрыва цепи при взаимодействии *трет*-бутильного катиона с изобутаном.

Из приведенных в табл. 3.4 данных видно, что химические превращения в реакции алкилирования относятся к быстрым. Они характеризуются очень большими величинами констант скоростей.

Для того чтобы в реакции алкилирования обеспечить преимущественное образование изооктана в процессе используют 6–12-кратный избыток изобутана по сравнению с изобутиленом. В этих условиях изооктильные катионы имеют большую вероятность столкновения с молекулами изобутана по сравнению с молекулами изобутилена. Применение избытка изобутана по сравнению с изобутиленом позволяет затормозить образование олигомеров изобутилена и увеличить выход изооктана.

Процесс алкилирования изобутана изобутиленом связан с образованием изооктильного катиона. При рассмотрении процессов каталитического крекинга уже указывалось на то, что карбониевые ионы могут претерпевать внутримолекулярные превращения: гидридные сдвиги, перемещения алкильных групп, реакции β -распада. Отсюда появляется основание предполагать, что изооктан должен быть далеко не единственным продуктом, образующимся в ходе этого взаимодействия. Состав основных продуктов взаимодействия изобутана с изобутиленом подтверждает это предположение (табл. 3.5) [47].

Таблица 3.5

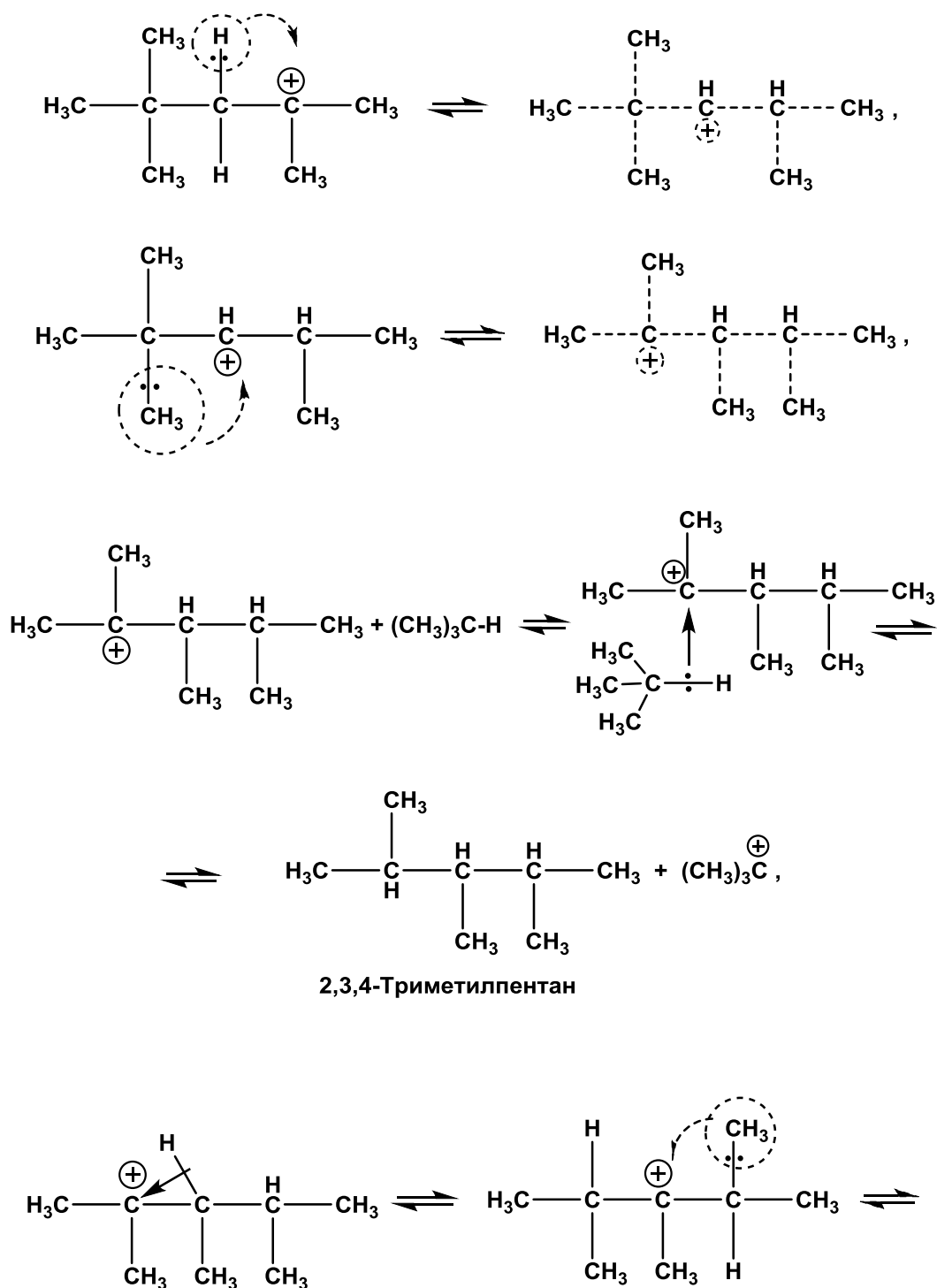
**Состав продуктов алкилирования изобутилена
изобутаном (объем. %) [47]**

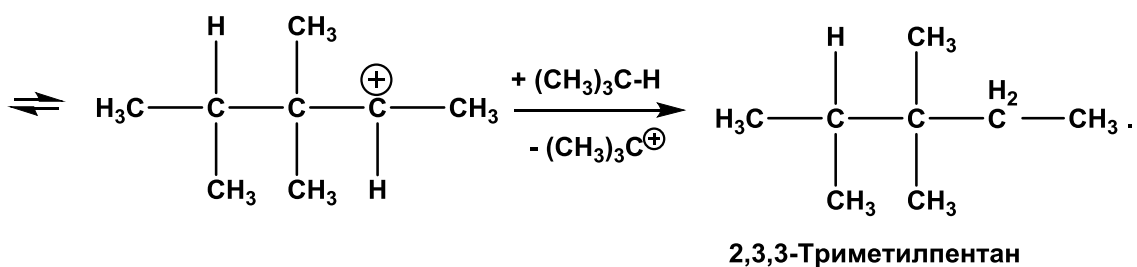
Соединение		Катализатор	
		H ₂ SO ₄	HF
2-Метилбутан		8,76	5,10
2,3-Диметилбутан		5,36	2,38
2,4-Диметилпентан		3,62	1,95
2,2,4-Триметилпентан (изооктан)		24,20	38,02
2,3,4-Триметилпентан		13,15	9,63
2,3,3-Триметилпентан		11,47	8,14
2,5-Диметилгексан		4,94	3,57
2,2,5-Триметилгексан		7,20	3,20



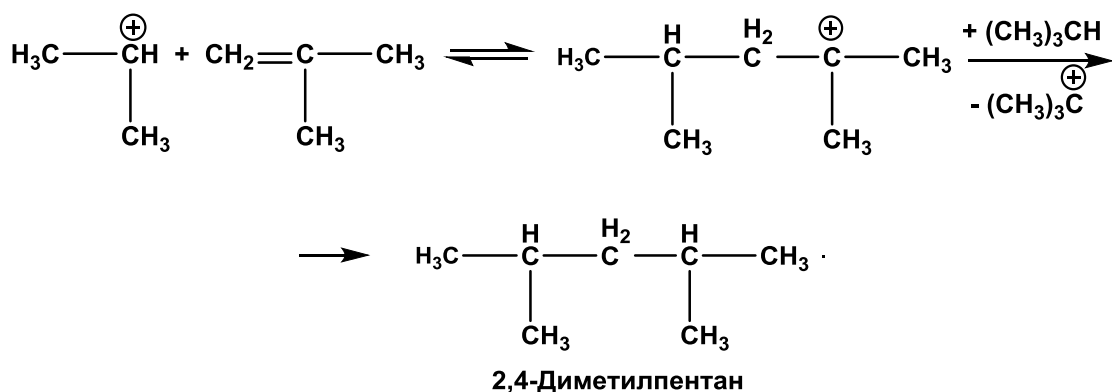
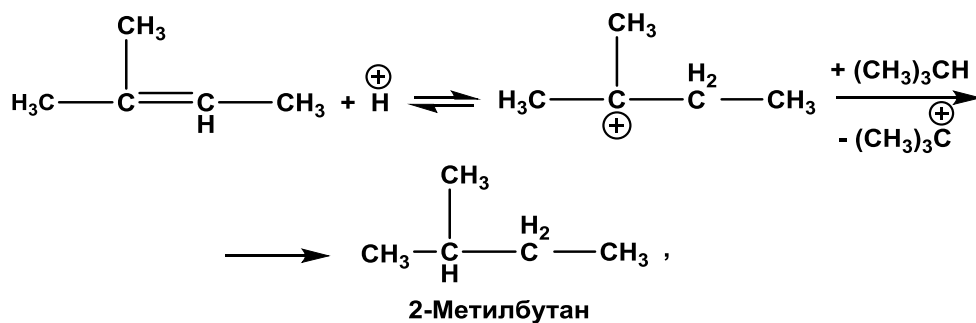
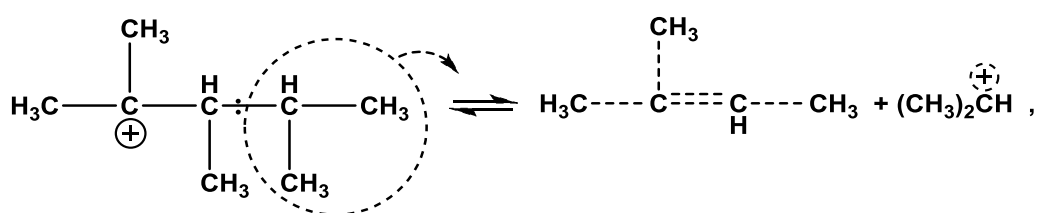
Как видно из табл. 3.5, в превращении действительно образуется широкая гамма углеводородов. Среди продуктов взаимодействия присутствуют не только C_8 -углеводороды, но появляются алканы с 5, 6, 7, 9 атомами углерода. В составе продуктов присутствуют не указанные в табл. 3.5 ряд других разветвленных алканов, содержание которых относительно мало.

Ниже приведены схемы образования 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентанов при алкилировании изобутана изобутиленом:





Промежуточно возникающие изомерные октильные катионы способны претерпевать реакции β -распада, что приводит к образованию углеводородов с меньшим числом атомов углерода, например:



Все образующиеся в ходе алкилирования углеводороды имеют высокие октановые числа. Полученная смесь углеводородов часто используется как составная часть бензинов без разделения. Эту смесь углеводородов называют *алкилатом*.



Очень часто в реакции алкилирования используют не чистый изобутилен, а бутан-бутиленовую фракцию (ББФ) с установок каталитического крекинга. Состав ББФ с различных установок несколько отличен. В табл. 3.6 приведен примерный состав ББФ.

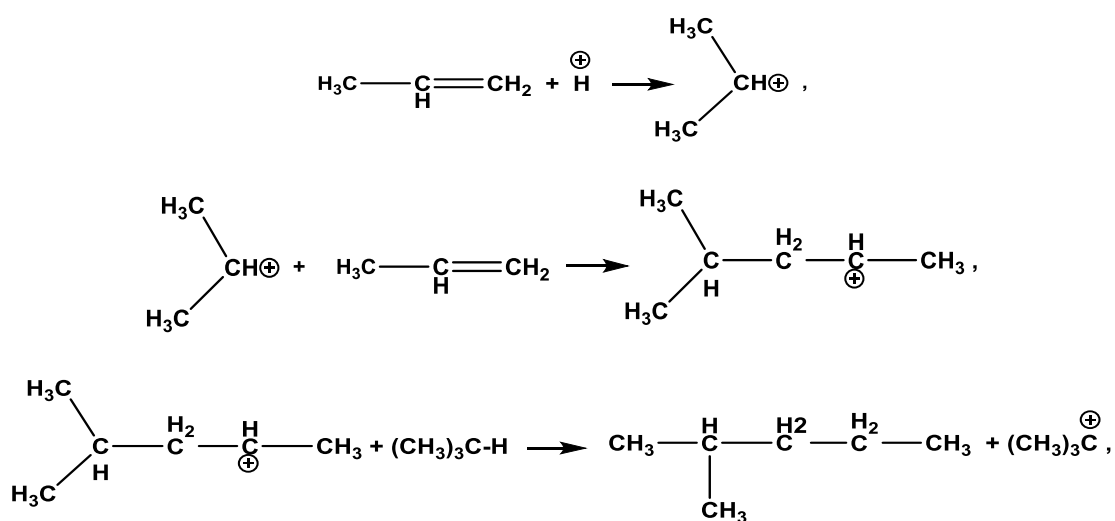
Таблица 3.6

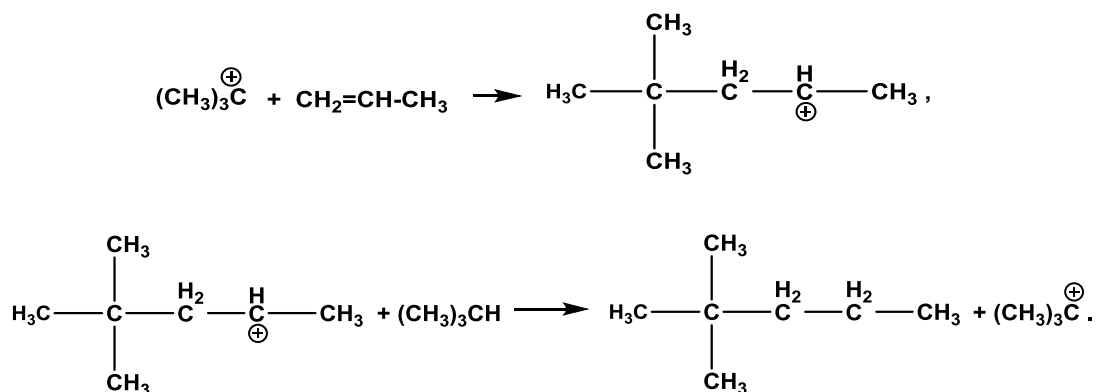
Состав бутан-бутиленовой фракции (ББФ)

Соединение	% мас.	Соединение	% мас.
Пропилен	0,5	Транс-бутен-2	14
Пропан	1,5	Цис-бутен-2	10
н-Бутан	10	Пентены	0,3
Изобутан	35	Изопентан	0,6
Изобутилен	16	н-Пентан	0,1
Бутен-1	12		

Фракция ББФ каталитического крекинга уже содержит изобутан. Поэтому на процесс алкилирования подается меньшее количество чистого изобутана. Бутен-1 и бутены-2 в условиях кислотнокатализируемого процесса подвергаются изомеризации в изобутилен. Этот процесс был уже рассмотрен выше.

Иногда в процессах алкилирования изобутана используют пропан-пропиленовую фракцию. Эта фракция содержит около 90 % пропилена. В ходе алкилирования в этом случае основным продуктом является 2,2-диметилпентан:





2,2-Диметилпентан имеет моторное октановое число, равное 95,6, и исследовательское – 92,8 [13].

Использование пропилена в процессе алкилирования изобутана позволяет расширить круг сырья, используемого для получения высокооктанового бензина.

3.6. Термодинамика реакции изобутана с изобутиленом

Термодинамическое рассмотрение реакций позволяет определить области температур, при которых равновесие превращения смещено в сторону продуктов.

В табл. 3.7 приведены величины изменений свободных энергий Гиббса в ходе реакции, константы равновесия, а также величины энтальпий превращения, вычисленных с использованием соответствующих термодинамических параметров образования изобутана, изобутилена и изооктана [48].

Таблица 3.7

Изменения свободных энергий Гиббса (ΔG , ккал/моль), энтальпии реакции (ΔH , ккал/моль) и константы равновесия (K_p) при разных температурах для реакции изобутилена с изобутаном с образованием изооктана

T, °K	ΔG	ΔH	K_p
298	-5,62	-17,38	13183
400	-1,62	-17,29	7,6
500	2,3	-17,17	0,10



Из приведенных в табл. 3.7 данных следует, что равновесие реакции изобутилена с изобутаном смещается в сторону изооктана при пониженных температурах. Поэтому алкилирование изобутана изобутиленом обычно проводят при 5–7 °С. Использование более низких температур понижает экономичность процесса. Процесс алкилирования сопровождается значительным выделением тепла. Это экзотермический процесс. Поэтому в ходе его осуществления для поддержания требуемой температуры необходимо охлаждение реакционной массы.

3.7. Катализаторы алкилирования изобутана изобутиленом

В качестве катализаторов в процессе алкилирования широко используются концентрированные серная и фтористоводородная кислоты. Соответственно различают процессы сернокислотного и фтористоводородного алкилирования. О роли ассоциатов фтористого водорода в процессе алкилирования было сказано выше. Серная кислота также является сильно ассоциированной жидкостью. Она является таковой и в газовой фазе. В работе [49] с использованием масс-спектропии отрицательных ионов изучено состояние серной кислоты в газовой фазе (рис. 3.11).

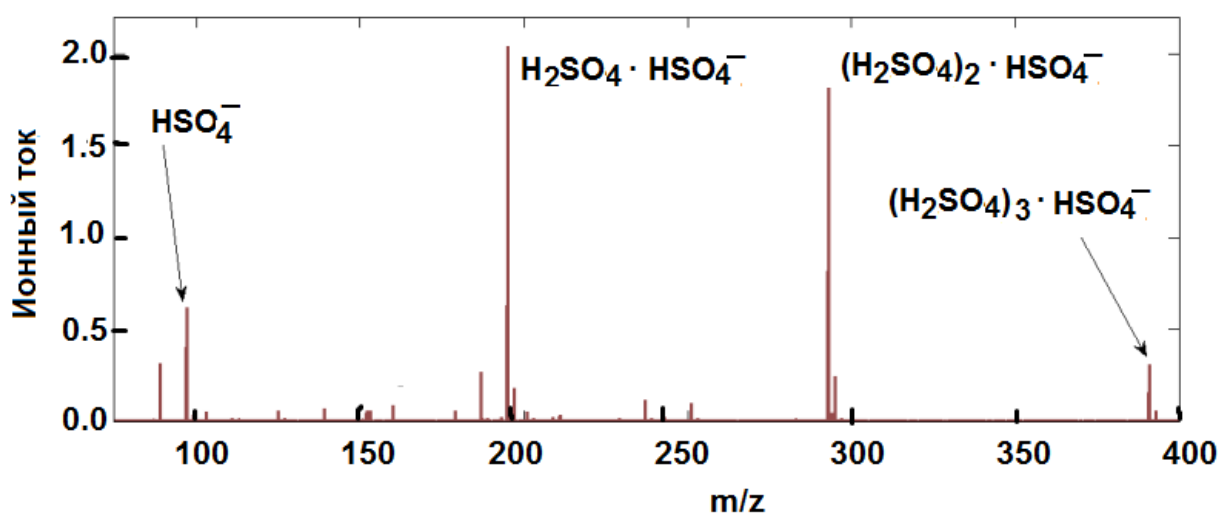
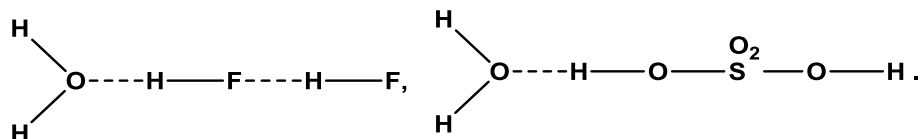


Рис. 3.11. Масс-спектр отрицательных ионов серной кислоты в газовой фазе в атмосфере сухого воздуха [49]

Из приведенных данных (рис. 3.11) следует, что даже в газовой фазе основная масса серной кислоты находится в виде комплексов, связанных водородными связями (димера, тримера, тетрамера), состоящими из димеров, тримеров и тетрамеров.

Даже в присутствии следов воды и серная, и фтористоводородная кислоты образуют с ней комплексы с водородными связями, например:



На рис. 3.12 приведены данные работы [50] по исследованию паров серной кислоты на воздухе со влажностью 4,1 % методом масс-спектропии отрицательных ионов. Как следует из приведенных данных, во влажном воздухе не регистрируются мономерные молекулы серной кислоты. В масс-спектре обнаруживаются димерные, тримерные и тетрамерные молекулы серной кислоты. В большом количестве присутствуют гидраты тримеров и тетрамеров серной кислоты.

На рис. 3.13 приведены оптимизированные структуры димера серной кислоты и его гидратов, полученные квантово-химическим расчетом методом RI-MP2/CBS//6-31+G* [51].

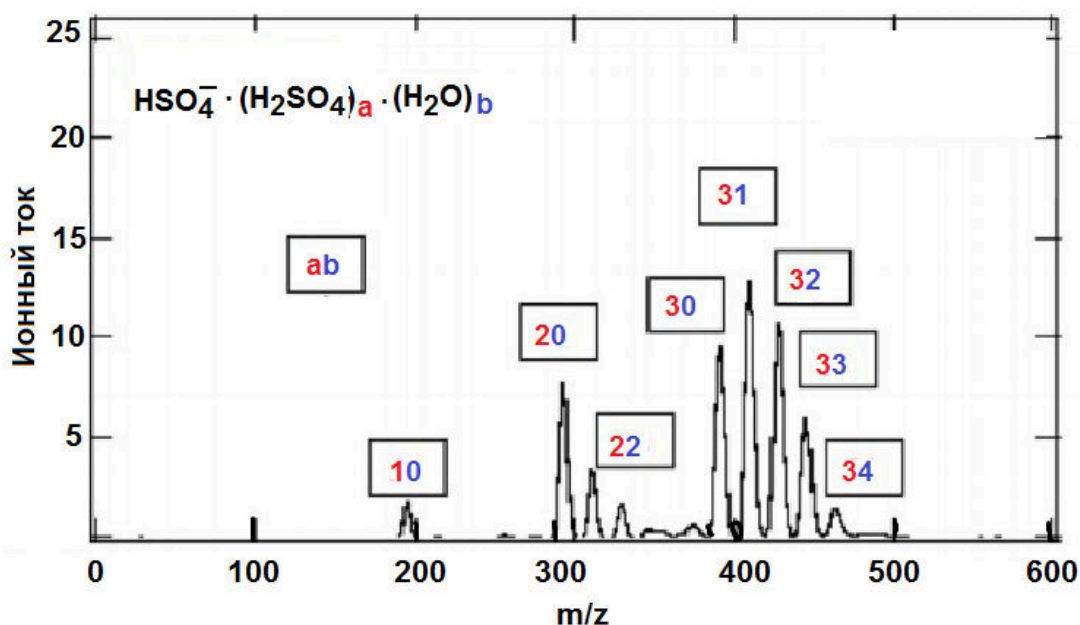


Рис. 3.12. Масс-спектр серной кислоты в атмосфере воздуха со влажностью 4,1 % [50]

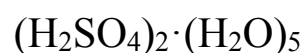
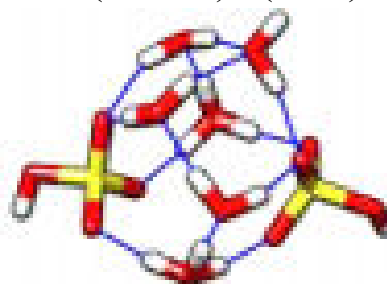
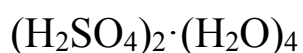
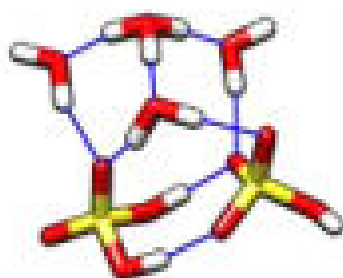
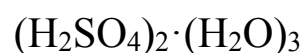
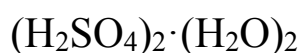
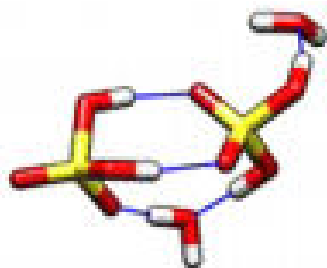
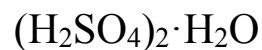
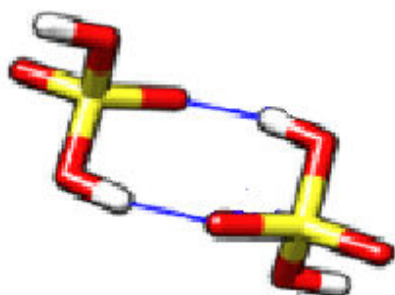


Рис. 3.13. Структура димера серной кислоты и его гидратов. Расчет методом RI-MP2/CBS//6-31+G[51] Белым цветом выделены атомы водорода, красным – кислорода, желтым – серы, синим – водородные связи*

Образование гидратов серной кислоты происходит с выделением энергии. Как следует из рис. 3.13, начиная с тригидрата димера серной кислоты внутри гидратной сферы образуется гидроксоний катион H_3O^+ . Подобные же гидраты образует фтористоводородная кислота (рис. 3.14) [52].



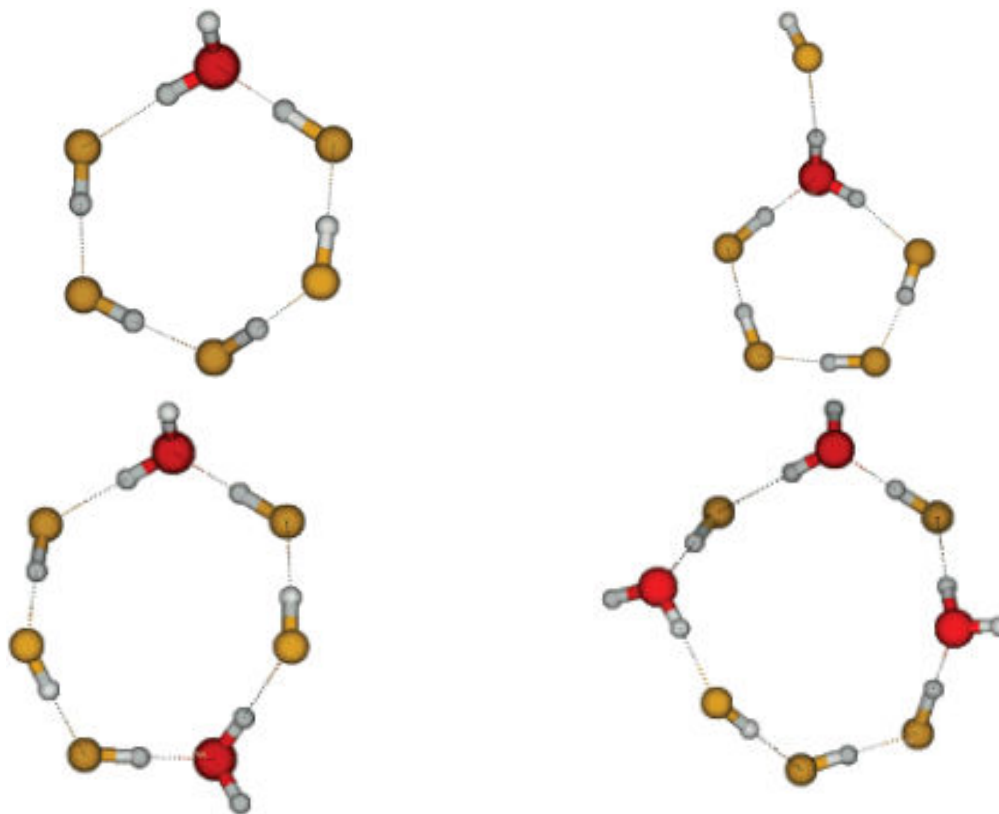
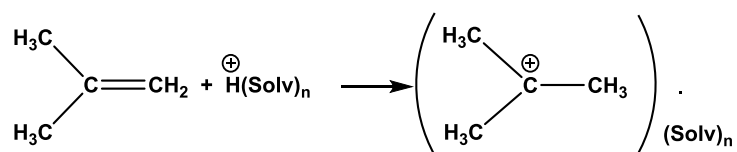


Рис. 3.14. Структура гидратов фтористоводородной кислоты состава $(\text{HF})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1-3}$ [52] Данные квантово-химического расчета методом $m\text{PW1B95/6-31+G(d,p)}$. Серым цветом выделены атомы водорода, красным – кислорода, желтым – фтора

В зависимости от соотношения фтористоводородная кислота – вода в этой системе происходит образование кластеров различного состава (рис. 3.15).

Углеводороды, подаваемые на процесс алкилирования, даже при тщательной осушке содержат незначительное количество воды. И серная, и фтористоводородная кислоты являются гигроскопичными веществами. Поэтому в ходе процесса концентрированные кислоты превращаются в их комплексы водой. Эти комплексы являются более слабыми бренстедовскими кислотами, чем ассоциаты чистых кислот. Протонирующая способность кислот с увеличением в них содержания воды понижается. Косвенным подтверждением этого являются данные по энтальпиям сольватации протона различными средами. Если энтальпия сольватации протонов водой составляет -261 ккал/моль, то энтальпия сольватации протонов серной кислотой равна -240 ккал/моль [53]. Еще в меньшей мере сольватируется протон жидкой фтористоводородной кислотой. Энтальпия сольватации протона в ней составляет –

220 ккал/моль [54] Механизм алкилирования включает перенос протона из сольватной оболочки на кратную связь молекулы непредельного соединения, например:



Чем меньше энергия сольватации протона, тем легче будет протекать процесс протонирования непредельного соединения. Из приведенных данных следует, что поглощение воды кислотами ведет к понижению их каталитической активности.

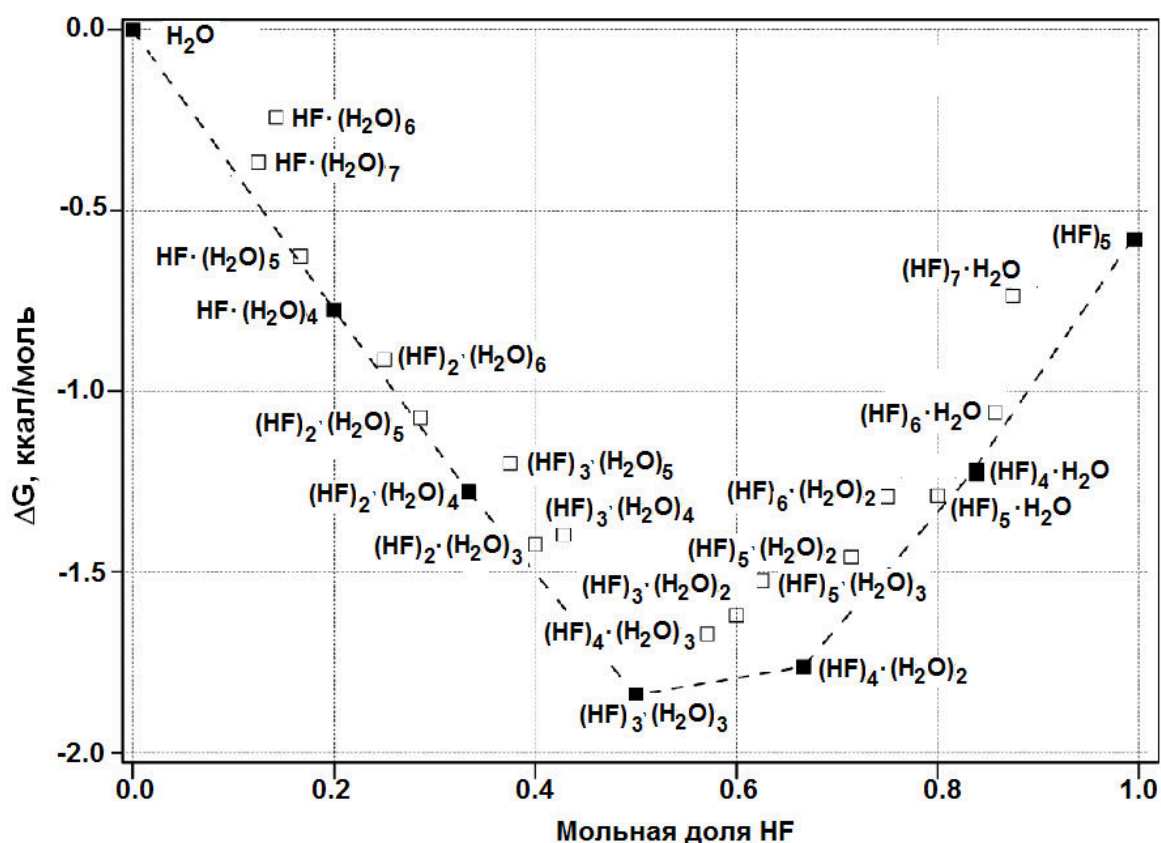


Рис. 3.15. Относительные изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) при образовании комплексов с водородной связью фтористого водорода с водой в зависимости от мольной доли HF в системе при 298 K [52]. Черными квадратами выделены наиболее устойчивые кластеры, белыми – менее предпочтительные. Данные расчета методом *mPW1B95/6-31+G(d,p)*

Фтористоводородная кислота легко может быть регенерирована, так как она обладает низкой температурой кипения (19,5 °С). Регенерация же серной кислоты практически невозможна. Утилизация отходов серной кислоты является сложной проблемой в сернокислотном алкилировании. Отработанная серная кислота может быть использована для производства сульфата аммония, который используется как удобрение в сельском хозяйстве [55].

Существовала необходимость количественной оценки протонирующей способности концентрированных и водных растворов кислот с опорой на какие-либо экспериментальные данные. Эта проблема была решена Л. Гамметом, который ввел в химию понятие *функции кислотности*.

3.8. Функция кислотности Гаммета

Для оценки протонирующей способности водных растворов кислот различных концентраций Гаммет изучал кислотно-основные взаимодействия различных кислот с соединениями, протонированные и свободные формы которых различались по электронным спектрам поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях [32]. Это обстоятельство позволяло количественно определить концентрации протонированных и свободных форм этих соединений в растворах кислот. На основе полученных данных можно было вычислить константы равновесия протонирования. В качестве таких соединений, получивших название индикаторов, были использованы нитроанилины, основность которых в зависимости от количества нитрогрупп в ароматическом ядре анилина существенно меняется.



Луис Плек Гаммет (Hammett) (07.04.1894–23.02.1987) – видный американский химик, считающийся основателем физической органической химии. Ввел в органическую химию уравнения, количественно описывающие соотношение между структурой соединений и их реакционной способностью (уравнение Гаммета, константы заместителей Гаммета). Для описания скоростей кислотнокатализируемых реакций ввел понятие



функции кислотности. Большую известность получила книга Л. Гаммета «Физическая органическая химия», которая в русском переводе вышла в 1972 г.

Это позволяло исследовать процесс протонирования в кислотах при изменении их концентраций в широких пределах.

Процесс протонирования индикаторов описывается уравнением



Константа равновесия протонирования индикатора описывается уравнением

$$K_{\text{Ind.}} = \frac{a_{\text{IndH}^+}}{a_{\text{Ind}} a_{\text{H}^+}}.$$

Величины *a* являются активностями соответствующих соединений. Их часто выражают в виде произведений концентраций веществ на их коэффициент активности (*f*):

$$a_X = [X] \cdot f_X.$$

Методы экспериментального определения активностей и коэффициентов активностей подробно изложены в работе [57].

С учетом последнего выражения уравнение для константы равновесия протонирования индикатора приобретает вид

$$K_{\text{Ind.}} = \frac{[\text{IndH}^+]}{[\text{Ind}]} \cdot \frac{f_{\text{IndH}^+}}{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{Ind}}}.$$

Это уравнение может быть преобразовано в выражение

$$\lg K_{\text{Ind}} - \lg \frac{[\text{IndH}^+]}{[\text{Ind}]} = -\lg a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{Ind}}}{f_{\text{IndH}^+}}.$$

Левая часть последнего уравнения является экспериментально определяемой величиной. Она получила название *функции кислотности H₀*:

$$H_0 = \lg K_{\text{Ind}} - \lg \frac{[\text{IndH}^+]}{[\text{Ind}]}.$$



С изменением концентрации кислоты в растворе меняется ее протонирующая способность. Чем сильнее протонирующая способность кислоты, тем больше концентрация протонированной формы индикатора, тем меньше величина функции кислотности. Увеличение функции кислотности на единицу означает, что концентрация протонированной формы индикатора уменьшилась в 10 раз, т. е. протонирующая способность кислоты уменьшилась в 10 раз.

Из сопоставления двух последних уравнений следует, что функция кислотности также равна величине

$$H_0 = -\lg a_{H^+} \cdot \frac{f_{\text{Ind}}}{f_{\text{IndH}^+}}.$$

Гаммет допустил [56, 58], что величина

$$a_{H^+} \cdot \frac{f_{\text{Ind}}}{f_{\text{IndH}^+}}$$

не зависит от типа протонируемого соединения, и изменение этой величины определяется только активностью протонов, которая зависит от содержания воды в кислоте. Справедливость этого допущения подтверждена многочисленными экспериментами [56, 58, 59].

В табл. 3.8 и 3.9 приведены величины функций кислотности серной и фтористоводородных кислот в зависимости от их концентрации.

Таблица 3.8

**Функция кислотности H_0 водных растворов
серной кислоты [60]**

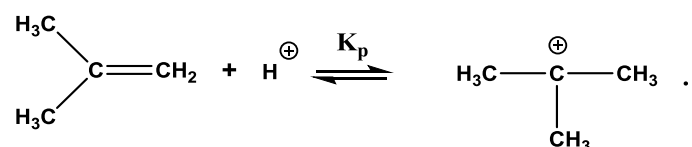
Концентрация H_2SO_4 , %	$-H_0$	Концентрация H_2SO_4 , %	$-H_0$
99,44	11,12	97,00	10,21
99,27	10,92	96,00	10,03
98,82	10,62	95,00	9,85
98,00	10,41	90,00	8,92



**Функция кислотности H_0 водных растворов
фтористоводородной кислоты [61]**

Концентрация HF, %	$-H_0$	Концентрация HF, %	$-H_0$
100,00	10,2	98,31	9,12
99,76	9,59	97,93	8,86
99,29	9,47	93,30	8,39
99,07	9,31	89,2	8,17

Рассмотрим, как изменение функции кислотности будет влиять на протонирование изобутилена:



Константа равновесия данной реакции описывается выражением

$$K_p = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+]}{[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]} \cdot \frac{f_{(\text{CH}_3)_3\text{C}^+}}{a_{\text{H}^+} \cdot f_{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2}} .$$

Из последнего выражения следует, что равновесная концентрация *трет*-бутильных катионов равна

$$[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+] = K_p [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2] \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2}}{f_{(\text{CH}_3)_3\text{C}^+}} .$$

Логарифмирование последнего выражения приводит к уравнению

$$\lg [(\text{CH}_3)_3\text{C}^+] = \lg \{K_p [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]\} + \lg a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2}}{f_{(\text{CH}_3)_3\text{C}^+}} .$$



Из полученного результата следует, что

$$\lg[(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus] = \lg \{K_p[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]\} - H_0.$$

Таким образом, при возрастании функции кислотности на единицу, равновесная концентрация *трет*-бутильных катионов уменьшится в 10 раз. Поскольку скорость взаимодействия *трет*-бутильных катионов с изобутиленом прямо пропорциональна произведению их концентраций, то и скорость образования изооктильных катионов уменьшится в 10 раз. С возрастанием количества воды с серной, фтористоводородной кислотами будет понижаться их каталитическая активность.

3.9. Организация процессов сернокислотного и фтористоводородного алкилирования изобутана изобутиленом

Серная кислота практически нерастворима в предельных углеводородах. Предельные углеводороды также нерастворимы в серной кислоте. Поэтому в процессах сернокислотного алкилирования реакции могут протекать только на границе раздела двух жидких фаз. Естественно, с увеличением границы раздела фаз процесс протекает интенсивнее. Поэтому в установках сернокислотного алкилирования применяют интенсивные перемешивающие устройства – импеллеры. На рис. 3.15 приведена схема реактора сернокислотного алкилирования изобутана изобутиленом фирмы DuPont (США) [62].

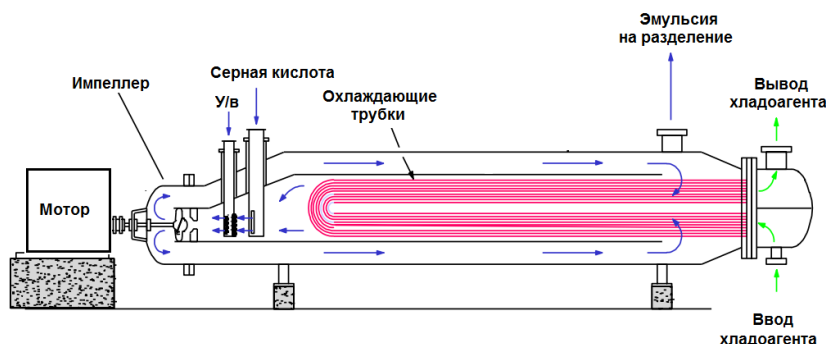


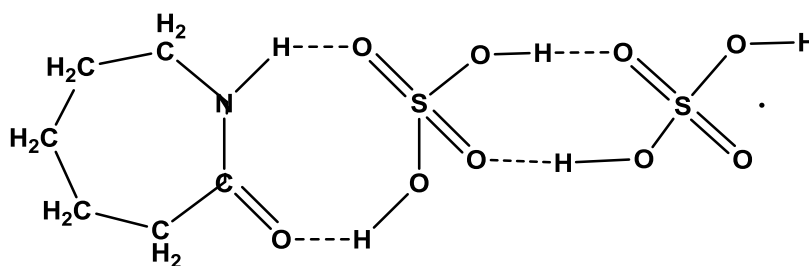
Рис. 3.15. Реактор сернокислотного алкилирования изобутана изобутиленом фирмы DuPont (США) [62]



Алкилирование осуществляется в аппарате горизонтального типа непрерывного действия. В реактор подается смесь изобутана и олефинов (молярное соотношение изобутан:олефины 7÷10:1). Охлаждение реакционной смеси осуществляется пучками труб, внутри которых циркулирует охлаждающая жидкость. Температура в алкиляторе составляет 6–10 °С. Импеллер (лопастная мешалка с большой скоростью вращения) обеспечивает образование тонкой эмульсии серной кислоты и углеводородов. Как указывалось выше (разд. 3.6), процесс алкилирования является экзотермичным. Большая скорость циркуляции реакционной смеси предотвращает возникновение градиентов температур в аппарате.

Часть эмульсии, состоящая из серной кислоты, изооктана, изобутана и остаточного изобутилена, постоянно выводится из алкилятора и поступает в отстойник, в котором происходит разделение углеводородной и сернокислотной фаз. Отделенная кислота частично поступает на утилизацию, и часть ее смешивается со свежей серной кислотой и вновь подается в алкилятор. Концентрация серной кислоты в алкиляторе поддерживается не ниже 90 %. Процесс алкилирования, осуществляемый по данной схеме, является непрерывным.

Существуют подходы по интенсификации процесса алкилирования изобутана изобутиленом в присутствии серной кислоты за счет использования межфазного катализа. Основной идеей этого подхода является стремление увеличить растворимость серной кислоты в углеводородной фазе. В работе [63] для этого предложено использовать ε -капролактam. Он является бифильным соединением и способен образовывать комплексы с водородными связями с ассоциатами серной кислоты, например:



Эти смешанные ассоциаты содержат углеводородный фрагмент, что увеличивает их растворимость в алканах (рис. 3.16).

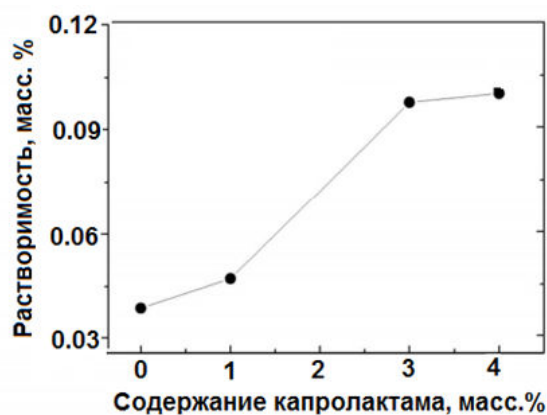


Рис. 3.16. Растворимость серной кислоты в изобутане в зависимости от содержания ϵ -капролактама в системе [63]

Растворимость серной кислоты в углеводородной фазе при использовании ϵ -капролактама может быть увеличена почти в 3 раза. ϵ -капролактама является переносчиком ассоциатов серной кислоты из жидкой фазы серной кислоты в жидкую фазу углеводородов. Это позволяет развиваться процессу алкилирования изобутана изобутиленом не только на границе раздела двух жидких фаз серная кислота – углеводороды. Превращения протекают и в углеводородной фазе. Положительным качеством использования ϵ -капролактама является то, что его применение позволяет увеличить селективность реакций по C_8 -углеводородам (рис. 3.17).

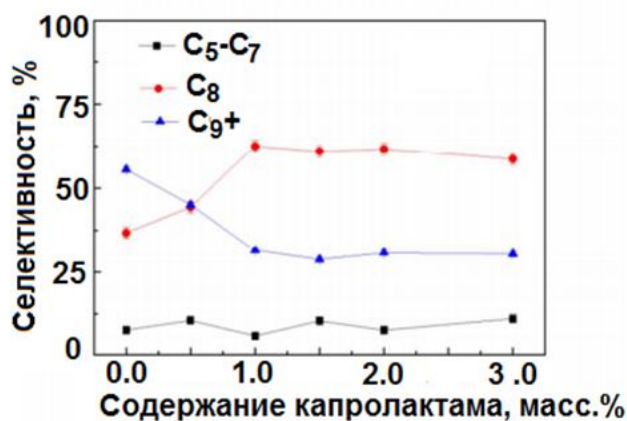


Рис. 3.17. Селективность образования различных углеводородов при алкилировании изобутана бутеном-2 в зависимости от содержания ϵ -капролактама [63]. Соотношение изобутан:бутен-2 – 8:1. Соотношение объемов кислота:углеводороды – 1.5:1. 12 °С. Время взаимодействия – 10,5 мин



Фтористоводородная кислота частично растворяется в углеводородах. Углеводороды также в небольшом количестве растворимы в ней. Растворимость изобутана при 5 °С в фтористоводородной кислоте составляет 5,4 % мас., а растворимость фтористоводородной кислоты в изобутане равна 1,5 % мас. Это приводит к тому, что катализатор и реакционные продукты могут находиться в одной жидкой фазе. Следствием является то, что процесс фтористоводородного алкилирования не требует особых интенсивных мешалок. На рис. 3.18 приведена схема фтористоводородного алкилятора, разработанного фирмой *UOP* (США) [64].

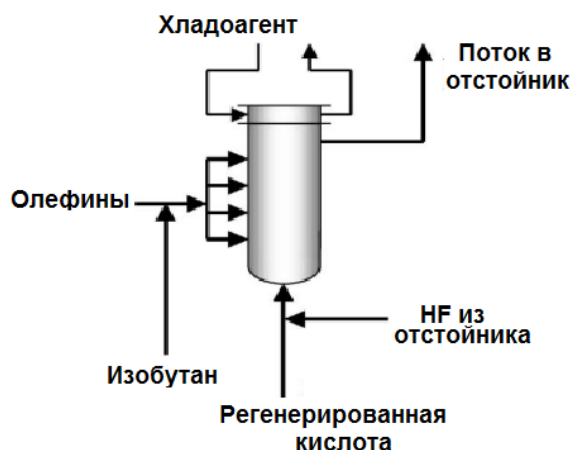


Рис. 3.18. Схема реактора фтористоводородного алкилирования фирмы *UOP* (США) [64]

Алкилирование осуществляется в вертикальных аппаратах в непрерывном режиме. Углеводородная смесь подается в реактор через несколько сопел. Ввод фтористоводородной кислоты осуществляется снизу. Охлаждение осуществляется змеевиками, расположенными внутри аппарата. Из реактора реакционная масса попадает в отстойник, где происходит разделение фаз фтористоводородной кислоты и углеводородов. Часть фтористоводородной кислоты из отстойника смешивается с регенерированной кислотой и подается в реактор алкилирования, другая часть идет на регенерацию. Углеводородная фаза из отстойника, содержащая растворенную фтористоводородную кислоту, идет на разделение на ректификационные колонны, на которых по отдельности выделяют *HF*, изобутан и алкилат. Выделенный на этой стадии фтористый водород является практически безводным.

Низкая температура кипения фтористоводородной кислоты приводит к тому, что даже при 0 °С ее парциальное давление составляет 48 кПа [65]. Это приводит к тому, что она начинает проникать в атмосферу через неплотности аппаратуры. Фтористоводородная кислота является высокотоксичной. Поэтому установки фтористоводородного алкилирования требуют организации специальных мер предосторожности, исключающих отравления обслуживающего персонала.

Недостатки серной и фтористоводородной кислот как катализаторов в процессах алкилирования изобутана стимулировали поиск гетерогенных катализаторов, которые могли бы использоваться в этом процессе. В ходе этих работ была исследована возможность применения как нанесенных катализаторов, так и твердых кислот.

Фирмой Haldor Topsøe (Дания) была разработана технология алкилирования изобутана олефинами с использованием трифторметансульфокислоты, нанесенной на высокопористые твердые носители, в частности, кремнезем [66].

Ряд работ были посвящены использованию цеолитов как катализаторов алкилирования изобутана [67–71]. В качестве катализаторов использовали гетерополиокислоты [72–74], нафийон [75–77], сульфокатиониты [78] и другие гетерогенные системы. Было показано, что во многих случаях на начальных стадиях гетерогенные катализаторы показывают высокую активность. Однако по мере поглощения остаточной влаги из сырья их активность уменьшается и требуется регенерация катализатора. Технологически процесс регенерации гетерогенных катализаторов оказывается сложным, что делает их неконкурентоспособными по сравнению с серной и фтористоводородной кислотами. Поэтому в современных установках алкилирования именно эти кислоты и находят применение как катализаторы.

Контрольные вопросы

1. Что такое детонация топлива? Какие физические причины приводят к этому явлению?
2. Как количественно характеризуют детонационную стойкость бензинов?



3. Как структура предельных углеводородов связана с их октановыми числами?

4. Непредельные соединения в составе бензина повышают его октановое число. Тем не менее их содержание в бензине стремятся минимизировать. Чем это обусловлено?

5. Введение незначительных количеств тетраэтилсвинца в состав бензина (этилированный бензин) позволяет резко увеличить его октановое число. Этилированный бензин очень широко использовался во многих странах мира. В настоящее время применение тетраэтилсвинца в составе бензинов запрещено. Какие причины привели к этому запрету?

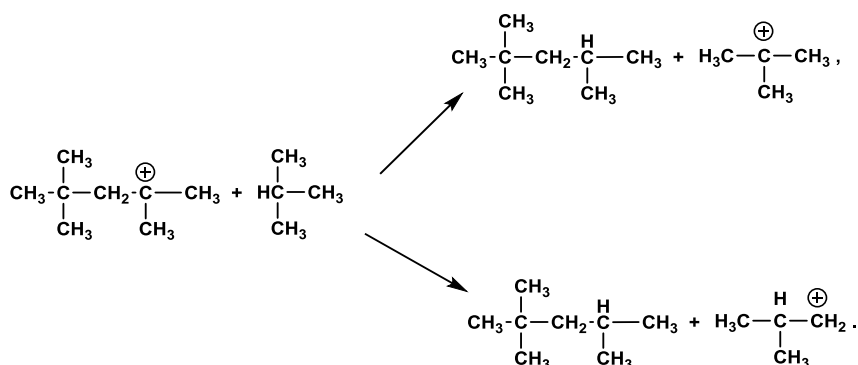
6. Какие угрозы несет использование метил-*трет*-бутилового эфира для повышения октанового числа бензинов?

7. Что такое цетановое число? Для характеристики скорости сгорания каких топлив используется этот параметр?

8. Какие эффекты способствуют быстрой реакции протонов, трет-бутильного катиона с изобутиленом?

9. В какой ряд активности расположатся кислоты Бренстеда–Лаури – фторсульфоновая кислота $F-SO_2-OH$, серная кислота, трифторметансульфокислота CF_3-SO_2-OH – в реакции алкилирования изобутана изобутиленом? Чем обусловлено возникновение определенного ряда активности кислот?

10. Взаимодействие изооктильных катионов с изобутаном принципиально может протекать по двум альтернативным направлениям:



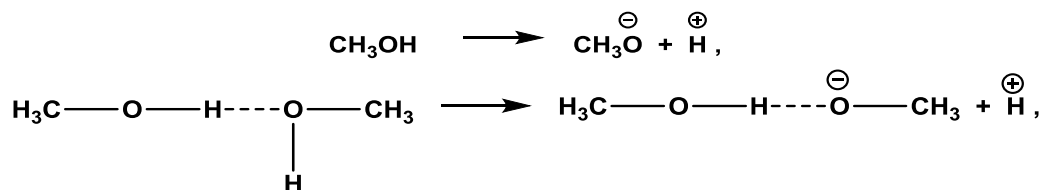
Какое из приведенных направлений реализуется реально? Какова причина протекания процесса по одному из направлений?

11. В реакции алкилирования изобутана изобутиленом с целевой реакцией образования 2,2,4-триметилпентана конкурирует процесс катионной полимеризации изобутилена. Какими мерами можно уменьшить роль этой побочной реакции?

12. Используя молекулярно-орбитальные представления объясните природу водородной связи.

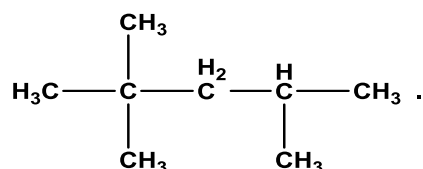
13. Вода, фтористый водород (т. кип. 20 °С) являются жидкостями, их аналоги – сероводород H_2S (т. кип. –60 °С), хлористый водород HCl (т. кип. –85 °С), несмотря на бóльшую молекулярную массу – газами. Какие причины ведут к столь различным свойствам?

14. Изменения свободных энергий диссоциации мономера и димера метанола в газовой фазе при 298 К (газофазная кислотность):



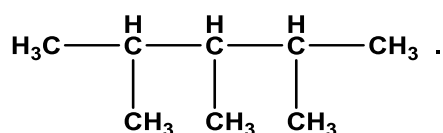
соответственно составляют 368,8 и 347,5 ккал/моль. Почему диссоциация димера метанола как кислоты Бренстеда–Лаури происходит легче? Каковы различия в константах диссоциации мономера и димера метанола?

15. Основным продуктом в реакции алкилирования изобутилена изобутаном должен быть 2,2,4-триметилпентан:



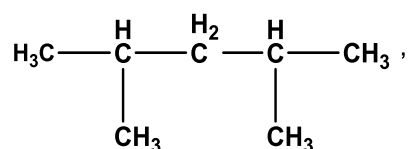
Однако в ходе реакции в существенных количествах образуется также 2,3,4-триметилпентан:





Укажите пути образования этого изомера октана в ходе реакции.

16. Приведите схему образования 2,4-диметилпентана:



в катализируемом кислотами Бренстеда–Лаури алкилировании изобутана изобутиленом.

17. Активность катализаторов алкилирования изобутана изобутиленом – серной и фтористоводородной кислот – уменьшается с увеличением в них воды. Какие причины ведут к этому явлению?

18. Какие непредельные соединения вместо изобутилена можно использовать в алкилировании изобутана?

19. 100 % серная кислота практически не проводит электрический ток, разбавленные же водные растворы серной кислоты обладают высокой электропроводностью. О чем свидетельствует это явление?

20. В качестве количественной меры силы кислот часто используют их константы диссоциации в воде. Чем они больше, тем сильнее кислота. Константа диссоциации 100 % серной кислоты равна 10^{-4} , а 30 % – 10^3 . Тем не менее, алкилирование изобутана изобутиленом при катализе серной кислотой ингибируется водой. В чем причина наблюдаемого явления?

21. Что характеризует функция кислотности Гаммета?

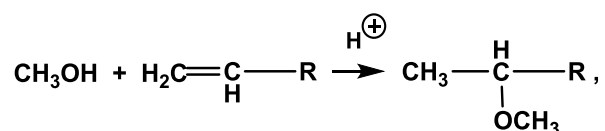
22. Проведите анализ термодинамики реакции алкилирования изобутана изобутиленом. При каких температурах необходимо проводить данный процесс?



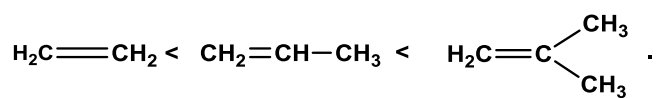
23. Приведите уравнения реакций алкилирования изобутана пропиленом. Какие продукты будут получаться в указанном процессе?

24. В качестве катализатора в реакции алкилирования изобутана изобутиленом используется нанесенная на двуокись кремния серная кислота. Активность катализатора возрастает при введении в каталитическую систему кислот Льюиса, например трехфтористого бора, хлористого алюминия и т. д. Какова причина увеличения каталитических свойств серной кислоты при введении в нее кислот Льюиса?

25. При алкилировании метанола непредельными соединениями в присутствии кислот

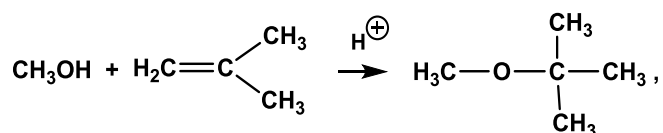


олефины располагаются в следующий ряд активности:



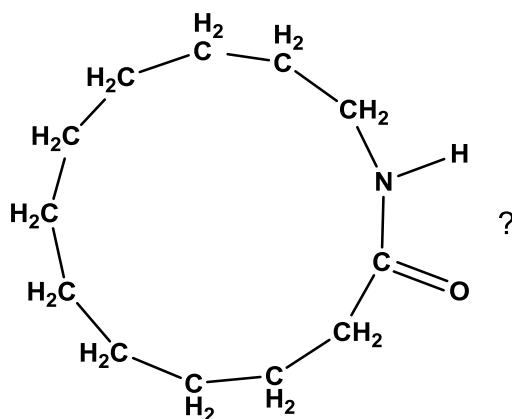
Чем обусловлен указанный ряд активности алкенов?

26. При взаимодействии метанола с изобутиленом в кислой среде:



изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) при 298 К составляет минус 6,53 ккал/моль, а при 400 К – –0,65 ккал/моль. Рассчитайте константы равновесия реакций при указанных температурах. При каких температурах целесообразно проводить данный процесс?

27. В качестве катализатора межфазного переноса в сернокислотном алкилировании изобутана изобутиленом успешно использован ϵ -капролактam. Каких эффектов можно ожидать при использовании в этом процессе ω -додекалактама:



28. Чем обусловлена необходимость использования интенсивных перемешивающих устройств – импеллеров – при сернокислотном алкилировании изобутана изобутиленом?

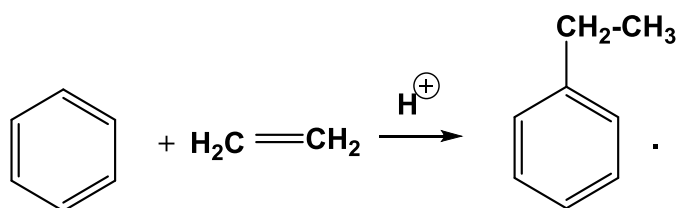
29. Почему при фтористоводородном алкилировании изобутана изобутиленом нет необходимости использования интенсивных мешалок?

30. Укажите на различия регенерации катализаторов при сернокислотном и фтористоводородном алкилировании изобутана изобутиленом.

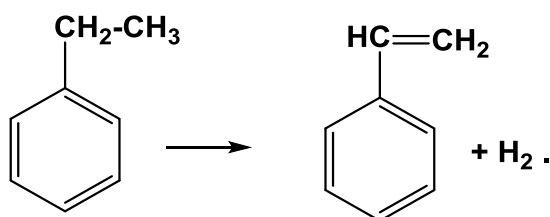
Глава 4. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Получение алкилпроизводных ароматических соединений является широко используемым процессом в промышленной органической химии.

Алкилированием бензола этиленом (ОАО «Нижнекамскнефтехим») получают этилбензол:



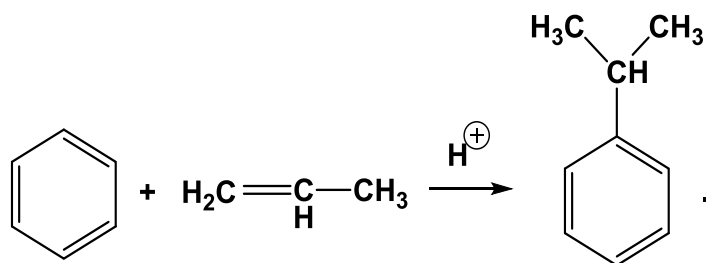
Этилбензол далее дегидрируется и превращается в стирол:



99 % производимого в мире этилбензола используется для получения стирола. Стирол является одним из важнейших мономеров в химии полимеров. Он используется для получения полистирола. Большое количество стирола потребляется в производстве сополимеров на его основе – АБС-пластика (термопластичный тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола), бутадиен-стирольных, бутадиен-изопрен-стирольных каучуков. Соплимеры стирола с малеиновым ангидридом находят применение в лакокрасочной промышленности. Высокими конструкционными свойствами обладает сополимер стирола, метилакрилата и акрилонитрила. На основе стирола получают бутадиен-стирольные, изопрен-стирольные термоэластопласты, которые называют материалами XXI в. В 2010 г. в мире было произведено 26,4 млн т стирола [1]. Мировой объем производства стирола в 2012 г. достиг величины 41 млн т [1]. В 2000 г. в России было произведено 90,5 тыс. т сополимеров на основе стирола. При этом из-за рубежа (импорт) допол-

нительно было завезено 78,2 тыс. т этих сополимеров. Эти данные указывают на то, что отечественная промышленность пока не в состоянии обеспечить потребности внутреннего рынка в этих полимерах.

На ОАО «Казаньоргсинтез» алкилированием бензола пропиленом получают изопропилбензол (кумол):



Окислением изопропилбензола кислородом получают гидроперекись изопропилбензола, которая при разложении в присутствии кислот образует фенол и ацетон. Фенол является мономером при получении фенолформальдегидных смол, он является исходным продуктом при получении таких важнейших мономеров, как капролактамы, адипиновая кислота, дифенилолпропан. При алкилировании фенола образуются его алкилпроизводные. Они используются при производстве поверхностно-активных веществ, антиоксидантов, фенолформальдегидных смол. На основе фенола получают пластификаторы. Аминирование фенола аммиаком является экологически чистым способом получения анилина.

Алкилированием бензола высшими α -олефинами ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $n = 12-14$) получают высшие алкилбензолы (их называют линейными алкилбензолами, ЛАБ). Сульфирование высших алкилбензолов (ОАО «Нефис», г. Казань) серным ангидридом приводит к получению сульфокислот высших алкилбензолов. Их натриевые соли (алкилбензолсульфонаты) являются основой синтетических анионных моющих веществ.

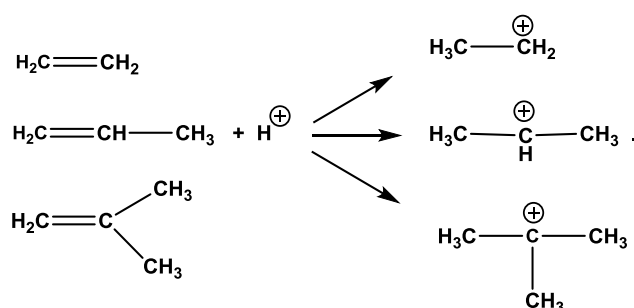
Приведенные данные указывают на то, что алкилароматические соединения являются базовыми соединениями, на использовании которых основан большой круг химических производств. Поэтому их производство является одним из важнейших направлений промышленной органической химии.



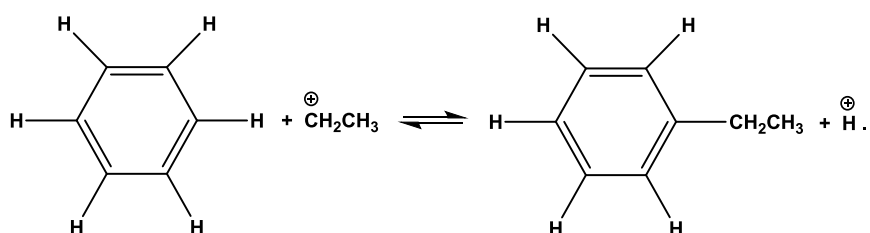
4.1. Механизм алкилирования бензола этиленом

Реакции алкилирования бензола непредельными соединениями катализируются кислотами Бренстеда–Лаури и относятся к реакциям электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях. В классификации органических реакций их обозначают символом S_EAr (S – substitution, E – electrophilic, Ar – aromatic).

Роль кислот Бренстеда–Лаури в обсуждаемых реакциях заключается в том, что протон этих соединений, взаимодействуя с непредельными соединениями, приводит к получению алкильных катионов, например:



Протонирование непредельных соединений осуществляется в соответствии с правилом Марковникова. Особенности структуры первичных, вторичных и третичных карбениевых ионов были уже рассмотрены в разд. 2.6.1. Карбениевые ионы, образующиеся на первой стадии, далее вступают в реакцию с бензолом, как это показано ниже на примере взаимодействия этильного катиона с бензолом:

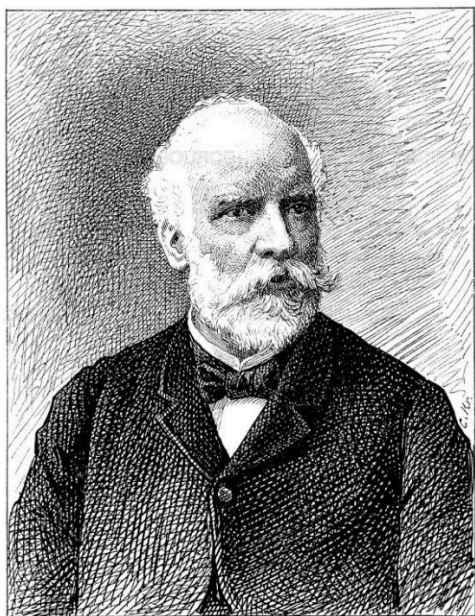


Преобразование заключается в том, что ароматическое соединение – бензол – атакуется электрофильной частицей – этильным катионом. При этом происходит замещение атома водорода в ядре бензола на алкильную группу. Поэтому эти реакции получили название реакций *электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях*.



По предложению английского химика Кристофера Ингольда (1893–1970) все реагенты разделяются на электрофильные и нуклеофильные. Электрофильными (буквальный перевод – любящие электроны. Электроны имеют отрицательный заряд) называют такие соединения, которые имеют на реакционном центре дефицит электронов, т. е. активный центр несет либо полный, либо частичный положительный электрический заряд. Нуклеофильными (буквальный перевод – любящие ядро. Ядро атомов несет положительный заряд) называют такие соединения, реакционный центр которых несет полный или частичный отрицательный электрический заряд. С позиций электростатики взаимодействие противоположно электрически заряженных тел сопровождается выделением энергии. Такого типа взаимодействия благоприятны для осуществления химических превращений. К. Ингольд предложил рассматривать все химические реакции как взаимодействия электрофилов с нуклеофилами [2]. Этот принцип лег в основу классификации органических реакций (например, нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода, электрофильное присоединение к кратным связям, нуклеофильное присоединение к карбонильной группе и т. д.). Эта классификация реакций используется до настоящего времени.

Исторически реакции алкилирования ароматических соединений были открыты французским химиком Шарль Фриделем и американским химиком Дж. Крафтсом.



Шарль Фридель
12.03.1832 – 20.04.1899



Джеймс Мейсон Крафтс
08.03.1839 – 20.06.1917



Представления о том, какие детали включает взаимодействие ароматических соединений с карбениевыми ионами, в немалой степени сложились на основе работы Уэлленда [3]. В работе [3] рассмотрены проблемы ориентации при электрофильном замещении атома водорода в замещенных бензолах. Для понимания логики работы [3] рассмотрим π -электронное строение МО бензола (рис. 4.1).

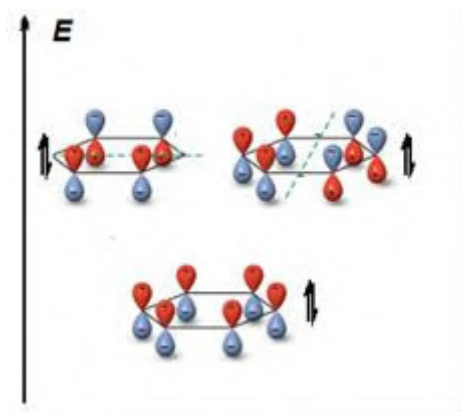
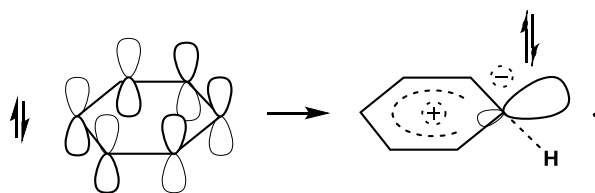


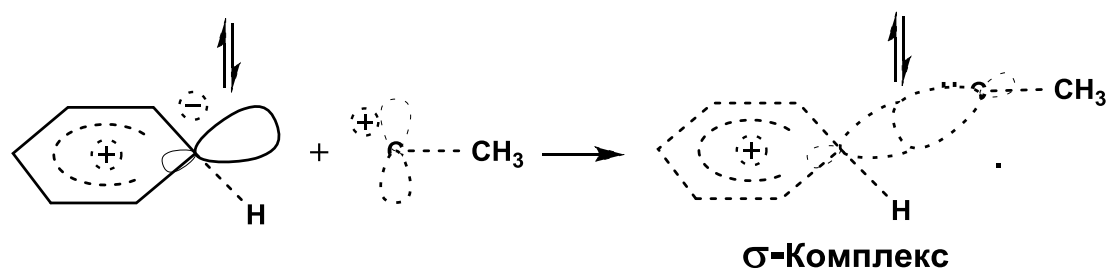
Рис. 4.1. Структура и симметрия занятых π -МО в молекуле бензола [4]

В молекуле бензола находятся 6 π -электронов, которые находятся на 3 π -МО, две из которых по энергии вырождены (рис. 4.1). Логика подхода Уэлленда [3] заключается в следующем. Для образования новой связи с вакантной АО карбениевого иона необходимо иметь пару электронов. Эта пара электронов возникает за счет локализации π -электронов одной занятой МО на атакуемом атоме углерода бензольного ядра:



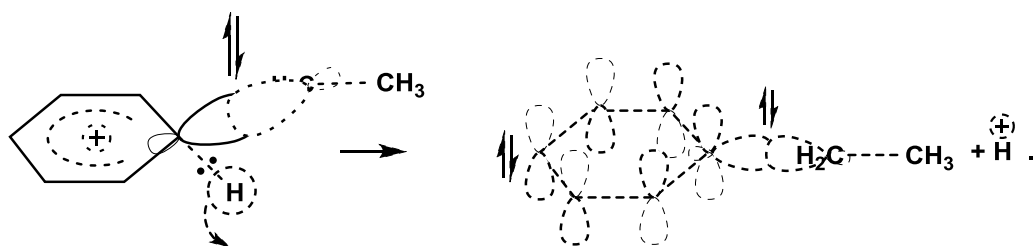
Этот процесс требует затрат энергии (разрушается занятая МО), которая получила название *энергии анионной локализации* [5]. Атом углерода, на котором сосредоточена пара электронов, переходит из состояния sp^2 -гибридизации в состояние sp^3 -гибридизации. Пять атомов углерода в локализованном состоянии несут положительный заряд.

Взаимодействие занятой АО в локализованном состоянии бензола с вакантной АО карбениевого иона приводит к образованию соединения, получившего название *Б-комплекса*:



Предполагалось, что локализация электронов в ароматическом ядре на атакуемом атоме углерода и образование новой связи с электрофильной частицей протекает одновременно. В результате взаимодействия ароматического ядра с электрофильной частицей возникает промежуточное соединение (интермедиат) – *Б-комплекс*.

В заключительной стадии реакции в *Б-комплексе* происходит гетеролитический разрыв связи *C-H*. Атакованный атом углерода из состояния sp^3 -гибридизации переходит в состояние sp^2 -гибридизации. За счет пары электронов связи *C-H* происходит восстановление занятой МО ароматической системы:



Стадией, определяющей скорость реакций, при этом подходе считали образование *Б-комплекса*, поскольку его образование связано с затратами энергии при разрушении ароматической системы. Энергии анионной локализации удовлетворительно предсказывали явления ориентации в реакциях замещения в превращениях с участием замещенных ароматических соединений, их реакционную способность [5–8]. Это считалось доказательством протекания реакций электрофильного замещения в ароматических соединениях с промежуточным образованием *Б-комплексов*. Эта трактовка механизма обсуждаемых взаимодействий широко используется до настоящего времени [9–13].

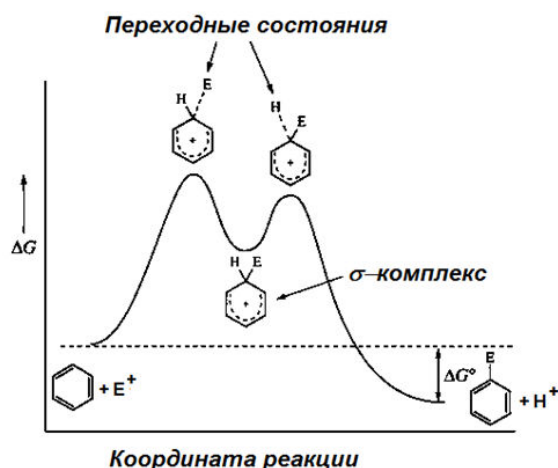
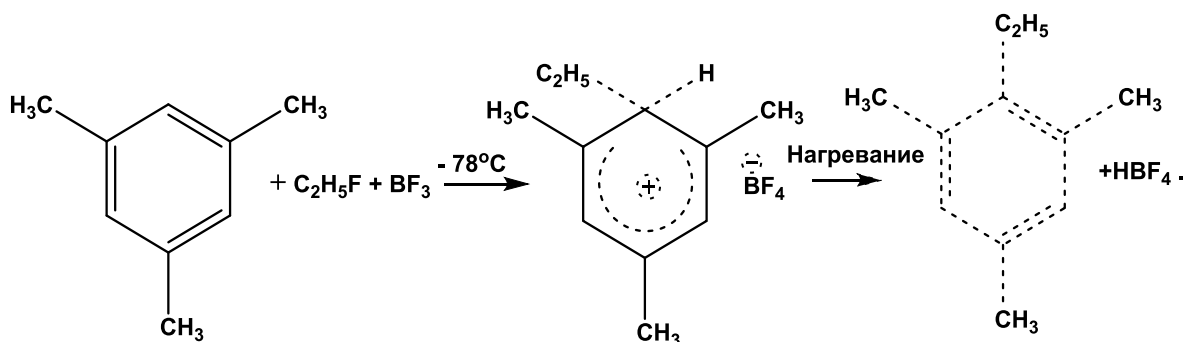


Рис. 4.2. Профиль изменения свободной энергии Гиббса в реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре бензола с электрофилом E^+ при протекании взаимодействия с образованием интермедиата – σ -комплекса

На рис. 4.2 приведен профиль изменения свободной энергии Гиббса реакции электрофильного замещения в бензоле при протекании взаимодействия с образованием σ -комплекса

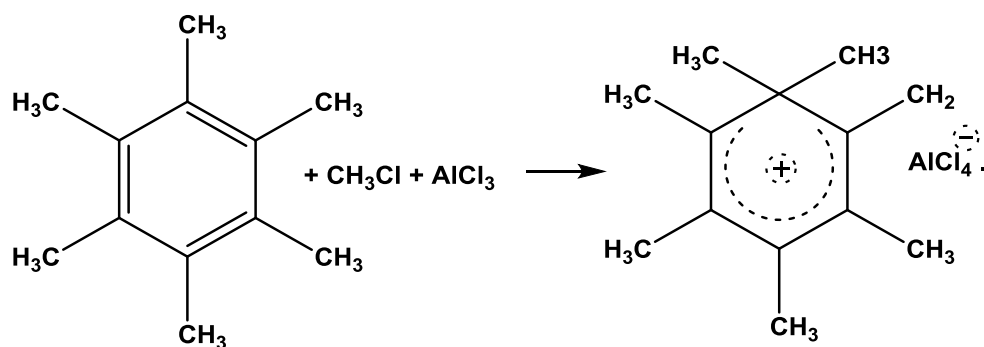
Существуют редкие сведения, которые указывали бы на действительное образование σ -комплексов в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре.

В работе [14] изучили реакции толуола, м-ксилола, мезитилена со фтористом этилом в присутствии трехфтористого бора. Авторы отметили, что в качестве промежуточных соединений при проведении реакций при низких температурах (сухой лед, $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) образуются окрашенные соединения, проводящие электрический ток и переходящие в продукты реакции при нагревании. Авторы работы полагают, что им удалось уловить промежуточный продукт – σ -комплекс. Рассматриваемые реакции протекают по схеме

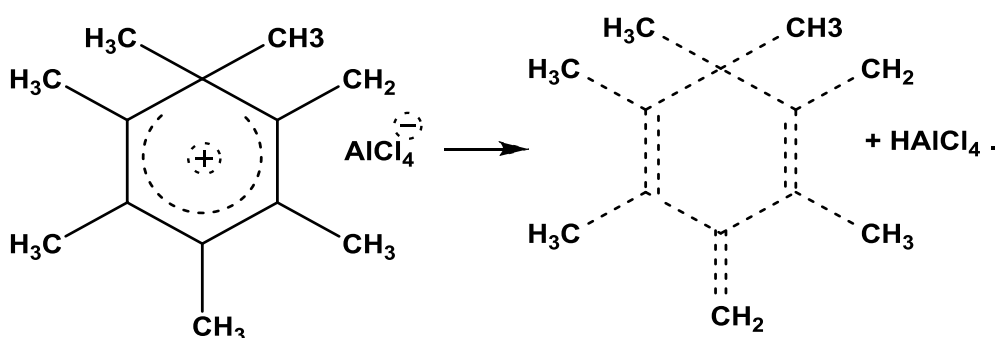


Однако образование окрашенных электропроводящих соединений как промежуточных продуктов в данном взаимодействии не является веским доказательством протекания реакции через σ -комплексы.

В работе [15] при взаимодействии гексаметилбензола с хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия был выделен желтый продукт, кристаллизующийся ниже $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, которому на основании данных УФ- и ЯМР-спектроскопии приписано строение σ -комплекса:



Выделенный в работе [15] комплекс распадается с отщеплением протона от метильной группы:



На основании данных работы [15] трудно утверждать, что реакции электрофильного замещения атомов водорода в ароматическом ядре протекают через образование σ -комплексов, поскольку в гексаметиленбензоле нет атомов водорода, связанных с ароматическим ядром.

В работах [16, 17] рассмотрено алкилирование бензола этанолом в присутствии цеолита H-ZSM-5. На основании использования данных УФ-спектроскопии диффузного отражения, ЯМР-спектроскопии в твердом теле, масс-спектрометрии авторы полагают, что им удалось физическими методами доказать промежуточное образование σ -комплексов.

Появление окраски при смешении реагентов в реакциях электрофильного ароматического замещения отмечается во многих работах. Это часто связано с образованием нового интермедиата в этих превращениях – π -комплексов [18, 19]. π -комплексы как предреакционные комплексы образуются в химических реакциях, в которых один из реагентов проявляет высокие электронодонорные свойства (малые потенциалы ионизации), а другой – большие электроноакцепторные свойства (большие величины сродства к электрону). При сближении молекул таких реагентов уже на расстояниях 3–4 Å их МО начинают перекрываться, что ведет к образованию новых МО. Электроны с МО электронодонорного соединения в ходе взаимодействия частично заселяют свободную МО электроноакцепторного соединения (рис. 4.3).

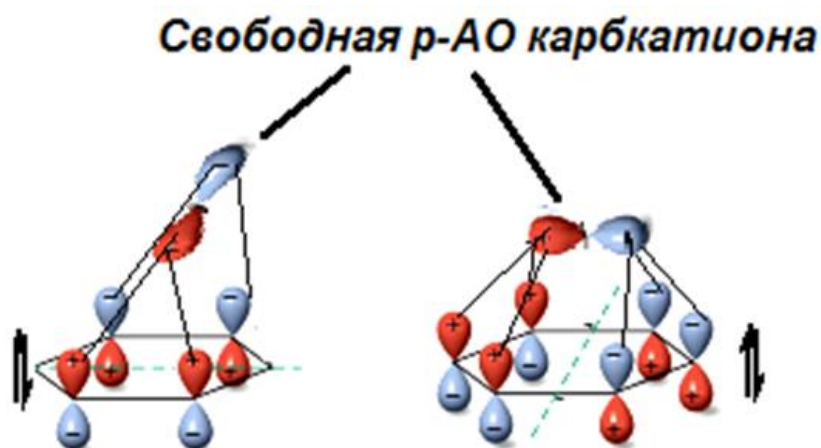


Рис. 4.3. Взаимодействие свободной p-АО карбениевого иона с высшими занятыми МО бензола при образовании π -комплекса

π -комплексы фиксируются спектральными методами и только в редких случаях могут быть выделены в индивидуальном виде [20, 21]. Свое название эти комплексы получили вследствие того, что они образованы за счет взаимодействия π -систем. Их также называют *комплексами с переносом заряда* (charge-transfer complexes), поскольку при их образовании происходит частичный перенос электрона с занятой МО электронодонора на вакантную МО электроноакцептора. Другое их название – донорно-акцепторные комплексы (Elektronen-Donor-Acceptor Complexes, EDA Complexes). При таком названии учитывается электронный характер соединений, образующих комплекс.

Не только межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия ответственны за образование π -комплексов в реакциях ароматического электрофильного замещения. На рис. 4.4 приведено распределение молекулярного электростатического потенциала в молекуле бензола как пример ароматического соединения.

Из рис. 4.4 видно, что отрицательный электростатический потенциал в молекуле бензола сосредоточен в центральной области молекулы. Кулоновские взаимодействия этой области с положительным электростатическим полем электрофильной частицы будет сопровождаться выделением энергии, что является дополнительным стабилизирующим π -комплексы эффектом.

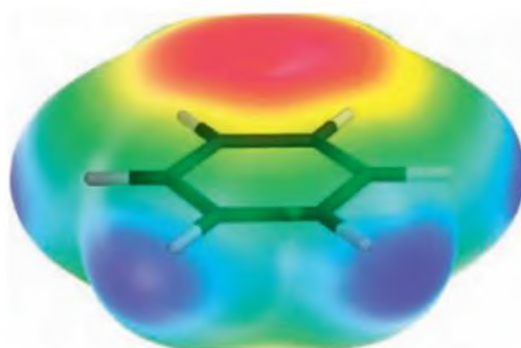
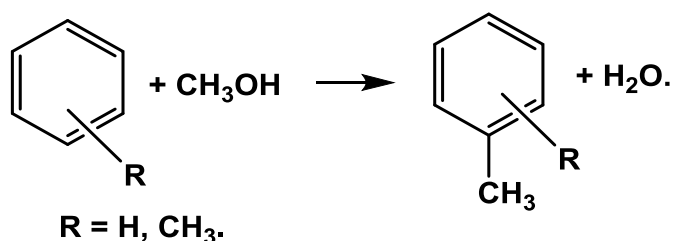
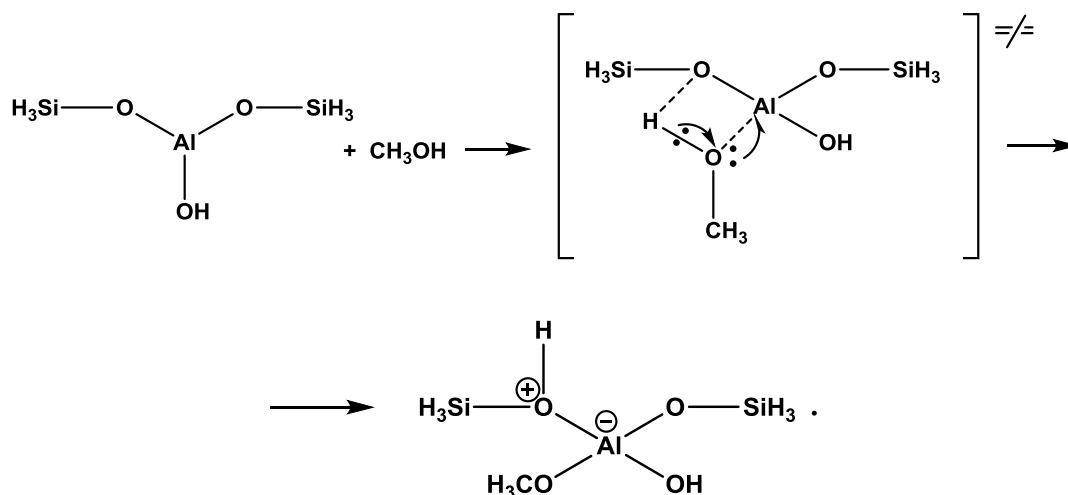


Рис. 4.4. Распределение молекулярного электростатического потенциала в молекуле бензола [22]

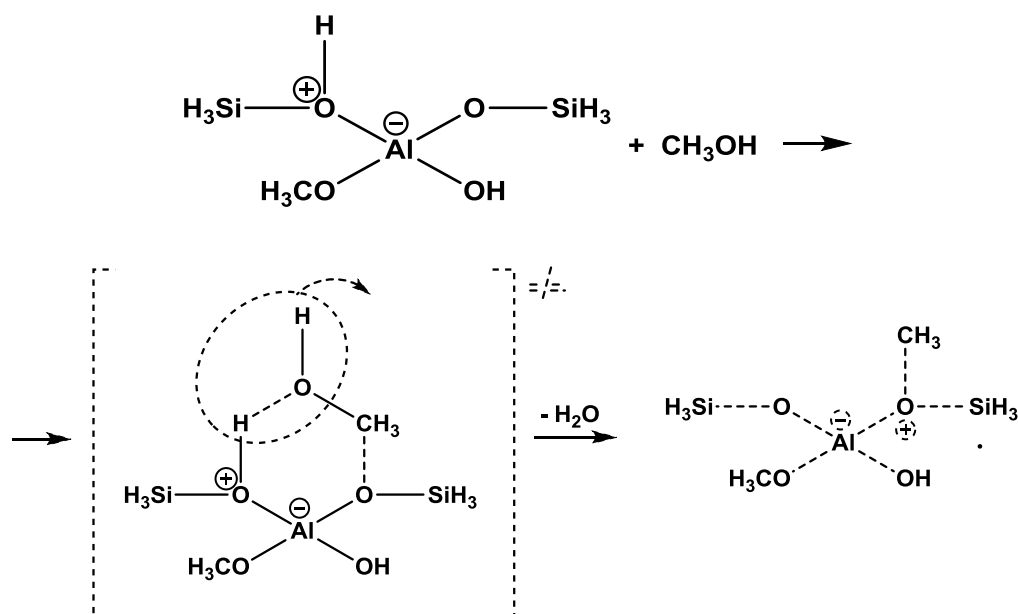
Важные сведения о механизме реакций дает их квантово-химическое рассмотрение. В работе [23] рассмотрено алкилирование бензола и толуола метанолом при катализе цеолитом методом функционала плотности B3LYP/6-31G*:



Авторы работы [23] рассматривали реакцию на фрагменте цеолита. Спирты обладают высокой основностью (разд. 2.5). На первой стадии происходит хемосорбция метанола с образованием истинного катализатора процесса:

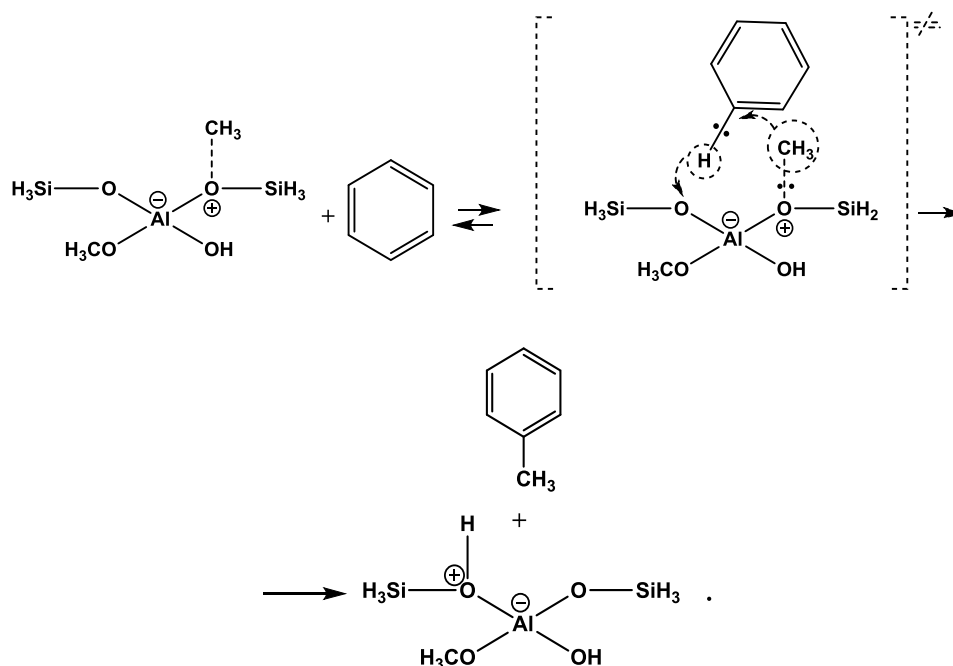


Образование метильного катиона, который существует в виде оксониевого иона, протекает на второй стадии реакции:



Это превращение протекает по согласованному механизму через циклическое переходное состояние. Реакция требует преодоления энергетического барьера в 34,2 ккал/моль. Процесс эндотермичен. Энтальпия реакции составляет 10,4 ккал/моль. В ходе реакции не происходит образование свободного метильного катиона. Он остается хемосорбированным на фрагменте цеолита.

Образование толуола происходит на третьей стадии – при взаимодействии хемосорбированного метильного катиона с молекулой бензола. Здесь выяснились важные детали механизма электрофильного замещения в ароматическом ядре. Взаимодействие требует нуклеофильного содействия для уходящей группы протону:



Атом водорода при атакуемом атоме углерода бензола координируется с атомом кислорода во фрагменте цеолита. Образование новой связи $C-C$ в результате взаимодействия метильного катиона с атомом углерода $C_{арил}$ и разрыв связи $H-C_{арил}$ происходят одновременно. Реакция протекает через циклическое согласованное переходное состояние, в котором разрыв старых и образование новых связей происходят одновременно. Энергетическая диаграмма третьей стадии приведена на рис. 4.5.

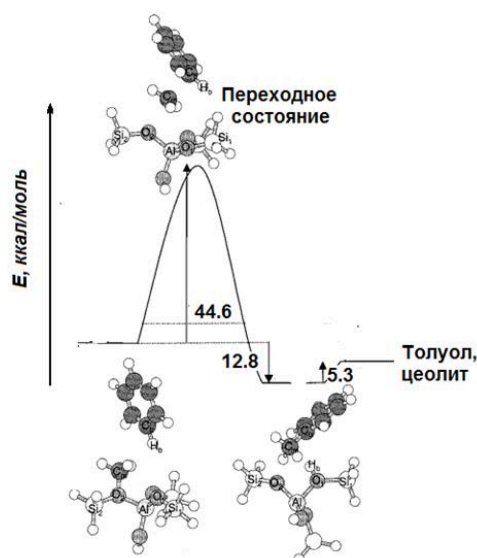


Рис. 4.5. Энергетическая диаграмма и структуры реагентов, переходного состояния и продуктов реакции стадии метилирования бензола метанолом на фрагменте цеолита [23] Данные расчета методом $B3LYP/6-31G^*$

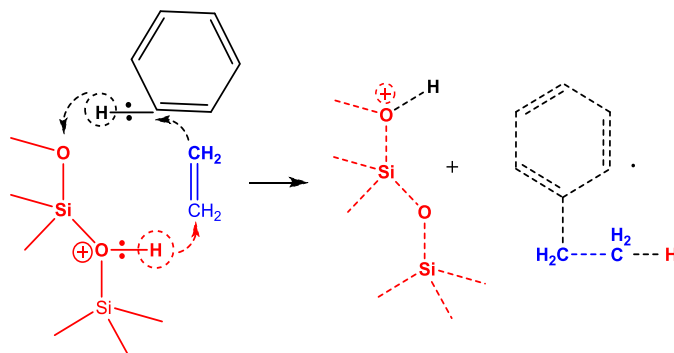
Третья стадия требует преодоления энергетического барьера в 44,6 ккал/моль. Эта стадия протекает с выделением тепла. Энтальпия реакции составляет 12,8 ккал/моль. Образующаяся молекула толуола удерживается фрагментом цеолита ван-дер-ваальсовыми силами. Преодоление этих сил требует затрат энергии в 5,3 ккал/моль.

Таким образом, рассмотренная реакция не включает в себя образования интермедиата – σ -комплекса.

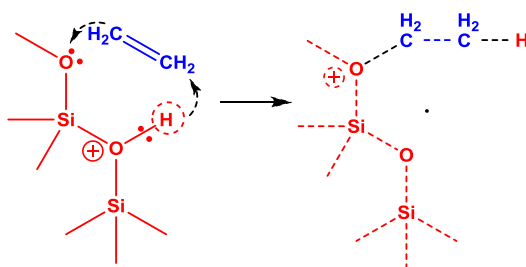
Метилирование толуола протекает по тому же механизму, что и метилирование бензола [23]. Здесь также реализуются те же стадии, что и при метилировании бензола. Образование новой углерод-углеродной связи и разрыв старой связи углерод-водород протекают одновременно. Таким образом, и метилирование толуола не включает образование в качестве промежуточного продукта σ -комплекса.

В работе [24] квантово-химическим гибридным методом MP2/DFT изучили алкилирование бензола этиленом в присутствии катализатора *H-ZSM-5*. Авторы работы [24] обнаружили, что алкилирование может развиваться по одностадийному и двухстадийному маршрутам.

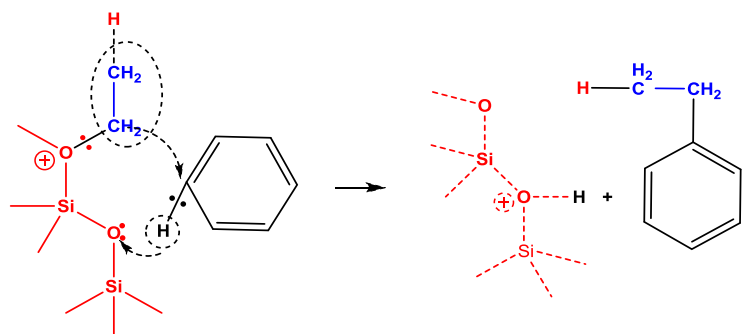
При реализации одностадийного маршрута первоначально происходит диффузия молекул бензола и этилена в полость цеолита. В полости цеолита происходит одновременное столкновение реакционных центров этилена, бензола и кислого *OH*-центра цеолита:



При двухстадийном протекании реакции первоначально образуется хемосорбированный этильный катион (ониевый ион):



На второй стадии происходит взаимодействие ониевого иона с молекулой бензола:



На рис. 4.6 приведены структуры переходных состояний обсуждаемых превращений.

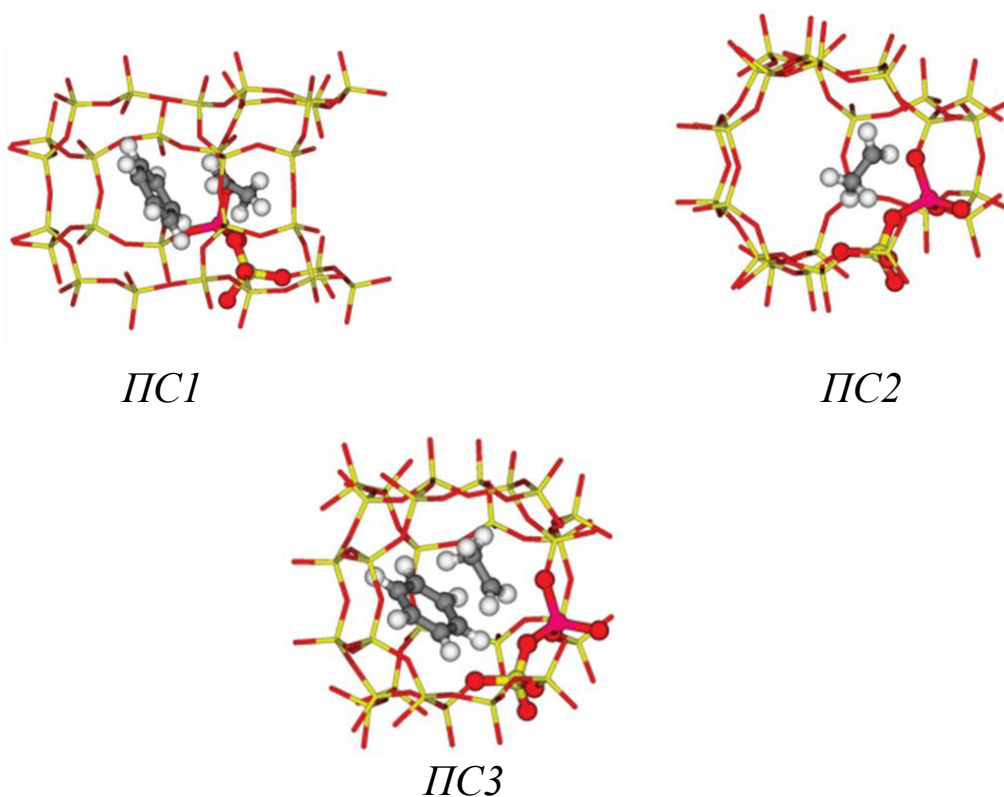


Рис. 4.6. Структуры переходных состояний (ТС) при алкилировании бензола этиленом в полости цеолита H-ZSM-5 при реализации одностадийного маршрута (ТС1) и при протекании по двухстадийному пути (ТС2 и ТС3) [24]

При реализации обоих маршрутов стадии электрофильного замещения в ароматическом ядре бензола протекают через согласованные переходные состояния, в которых разрыв старых и образование новых

связей происходят одновременно. Как промежуточное соединение б-комплекс в этих превращениях не образуется.

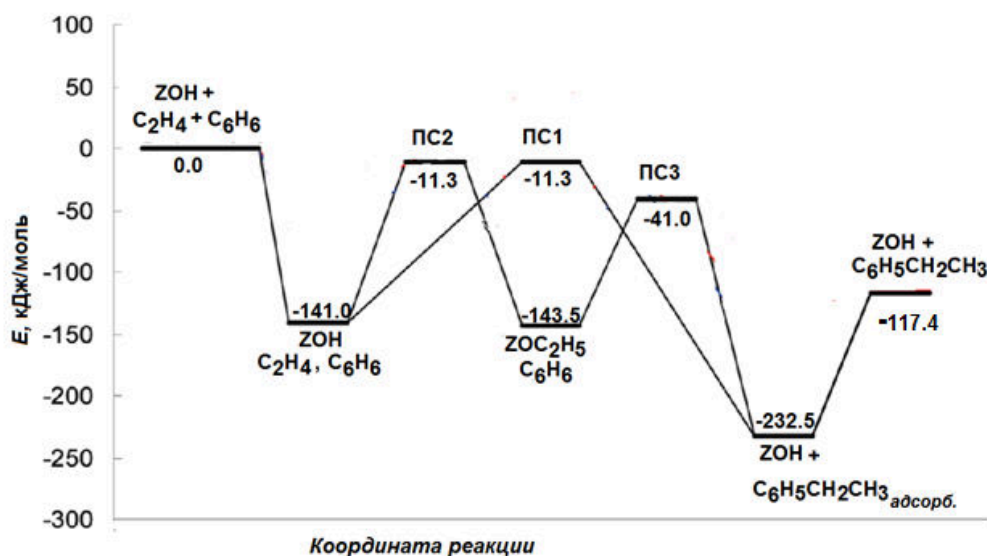
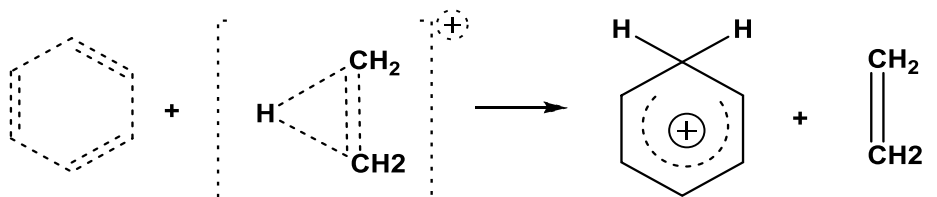


Рис. 4.7. Энергетические диаграммы для алкилирования бензола этиленом на катализаторе *H-ZSM-5* при протекании взаимодействий по одностадийному и двухстадийному маршрутам [24].
ZOH – цеолит *H-ZSM-5*. Номера переходных состояний соответствуют номерам на рис. 4.6

На рис. 4.7 приведены энергетические диаграммы для алкилирования бензола этиленом на катализаторе *H-ZSM-5* при протекании взаимодействий по одностадийному и двухстадийному маршрутам. Адсорбция молекул реагентов в полости цеолита протекает с выделением энергии. Этот процесс экзотермичен. Образующийся в ходе превращения этилбензол также сильно взаимодействует с полостью цеолита. Его десорбция требует затрат энергии в 115,1 кДж/моль.

В работе [25] квантово-химическими и масс-спектрометрическими методами изучена газофазная реакция этильного катиона с бензолом. Масс-спектр реакционной смеси приведен на рис. 4.8. Основным продуктом реакции является протонированный бензол:



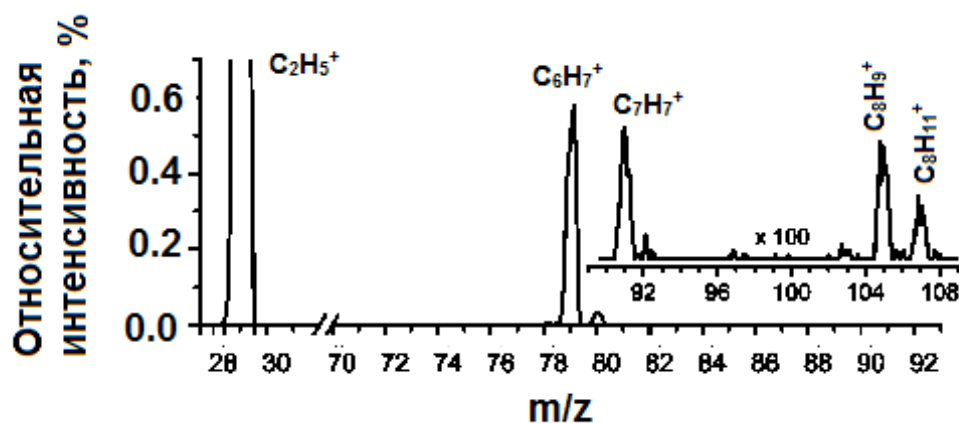
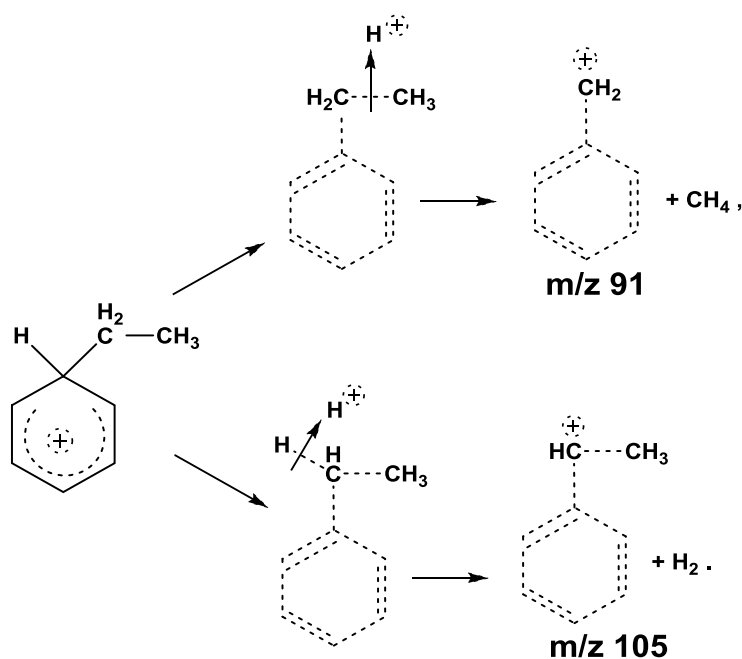


Рис. 4.8. Масс-спектр реакционной смеси бензола и этильного катиона в газовой фазе [25]

В масс-спектре присутствуют в крайне незначительном количестве ионы $C_8H_{11}^+$ (m/z 107) (рис. 4.8), которые можно отнести к Б-комплексу бензола с этильным катионом, поскольку спектр содержит сигналы его распада:



Образованию протонированного бензола предшествует предреакционный комплекс, который по своей геометрической структуре является комплексом протонированного бензола с этиленом. Энергетическая диаграмма этого процесса приведена на рис. 4.9.

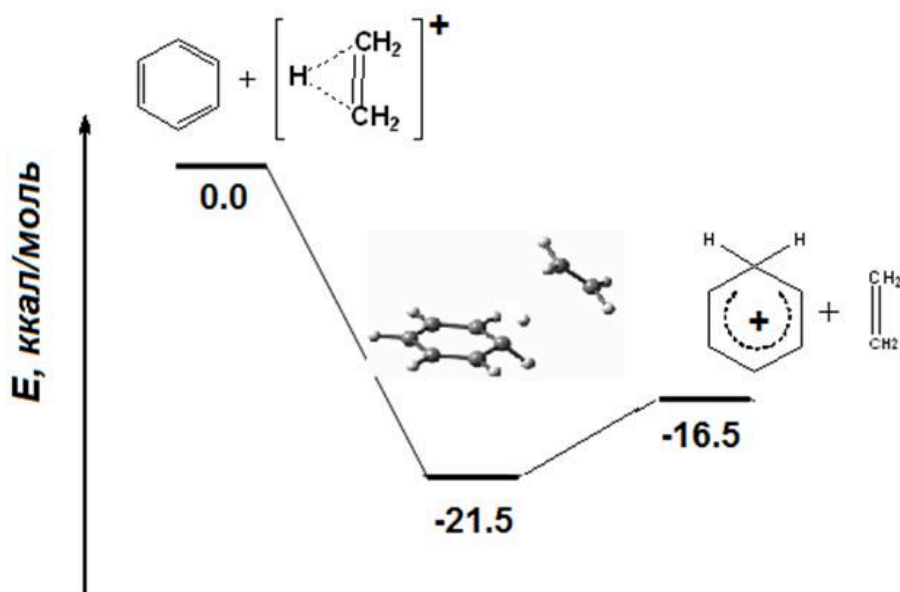
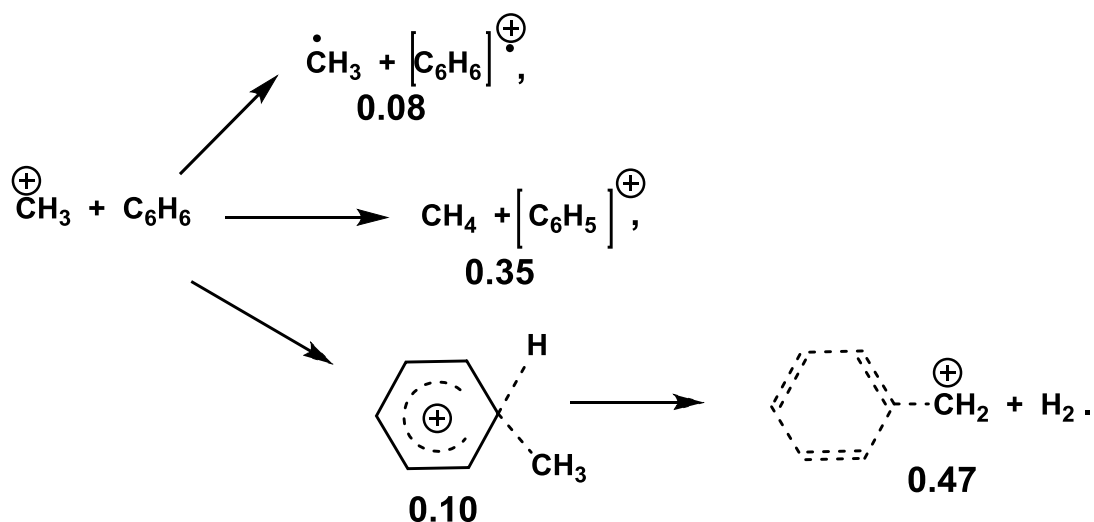


Рис. 4.9. Энергетическая диаграмма взаимодействия этильного катиона с бензолом в газовой фазе. Данные квантово-химического расчета методом G3B3 [25]

Этилбензол в этой реакции не образуется. Этот результат полностью согласуется с данными работами [26], в которой методом ион-циклотронного резонанса изучена реакция метильного катиона с бензолом. Оказалось, что процесс развивается по ряду параллельных направлений:

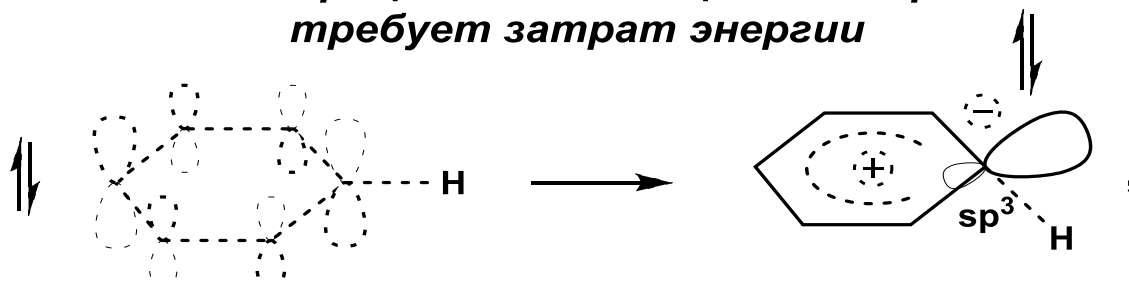


Цифрами в приведенной выше схеме обозначены доли соответствующих продуктов в реакционной смеси.

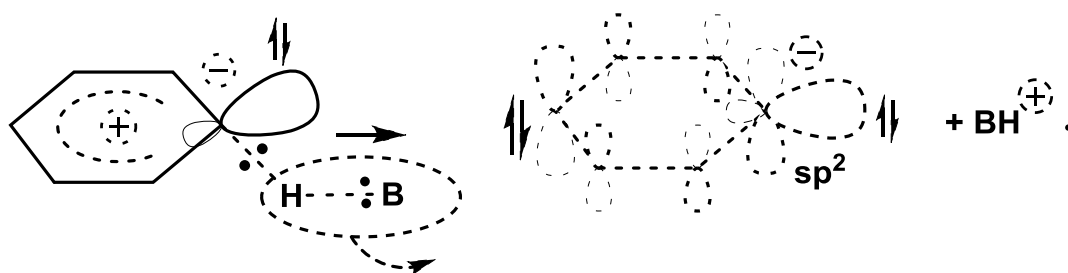
Полученные в работах [25, 26] данные указывают на то, что в отсутствии нуклеофильного содействия уходящему протону реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре при взаимодействии с алкильными катионами начинают развиваться по альтернативным направлениям.

Одновременное образование новой связи с электрофилом и разрыв связи $C_{аром.}-H$ выгодно с позиций энергетики превращения. При локализации электронов на атакуемом электрофилом атоме углерода бензольного ядра затрачивается энергия на разрушение МО. При гетеролизе связи $C_{аром.}-H$ у атакуемого атома углерода пара электронов этой связи используется на восстановление прежней МО ароматического ядра. Это приводит к уменьшению энергетических затрат на процесс локализации электронов:

Процесс локализации электронов требует затрат энергии



При гетеролизе связи C-H электроны этой связи восстанавливают разрушенную МО



Энергия гетеролитического разрыва связи $C_{аром.}-H$ в переходном состоянии при этом частично компенсируется за счет образования новой связи с нуклеофилом.

4.2. Побочные процессы в реакциях алкилирования бензола этиленом

4.2.1. Полиалкилирование бензола

В ходе алкилирования бензола этиленом образуется этилбензол. Встает вопрос, является ли этилбензол инертным по отношению к этильным катионам или он будет дальше вступать с ними в реакции?

Новая химическая связь в процессе алкилирования образуется в результате взаимодействия ВЗМО ароматического соединения и НСМО электрофила (рис. 4.10).

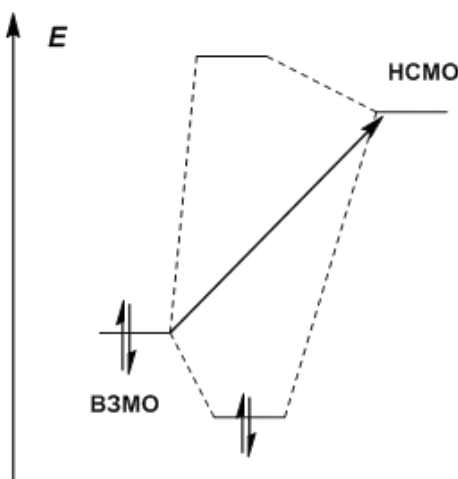


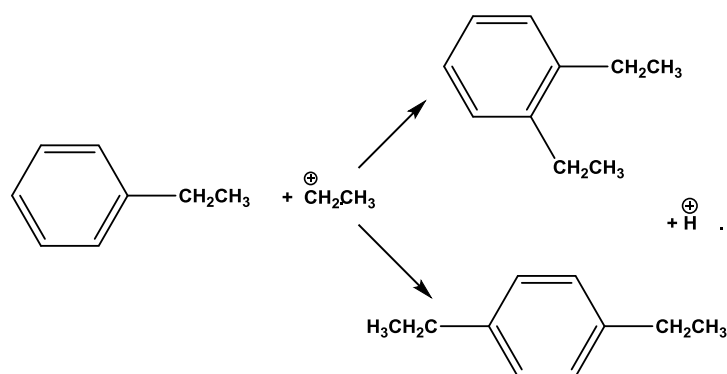
Рис. 4.10. Формирование новых молекулярных орбиталей при взаимодействии ВЗМО ароматического соединения и НСМО электрофила

Чем меньше разница в энергиях взаимодействующих орбиталей, тем быстрее протекает реакция [5]. Если реакции ряда ароматических соединений протекают с одним и тем же электрофилом, то их активность будет возрастать с уменьшением энергии их ВЗМО. Количественным экспериментально определяемым параметром энергий МО являются потенциалы ионизации. Чем меньше потенциал ионизации, тем выше электронодонорные свойства соединения.

Первый потенциал ионизации бензола равен 9,24 эВ [27], этилбензола – 8,76 эВ [27], *n*-диэтилбензола – 8,40 эВ [28], *o*-диэтилбензола –

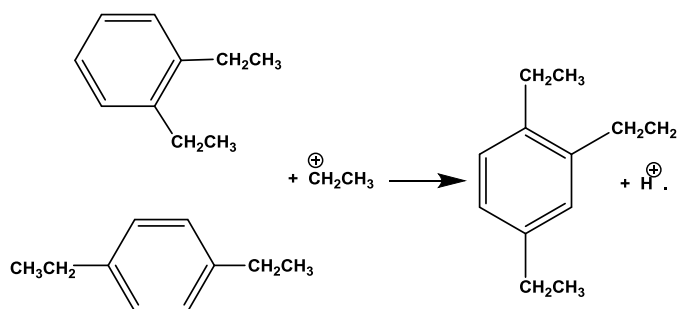
8,51 эВ [29]. Таким образом, с позиций орбитальных взаимодействий этилбензол должен быть более активным, чем бензол. В свою очередь, *п*- и *о*-диэтилбензолы должны быть более активными, чем этилбензол. С увеличением количества алкильных групп в ароматическом ядре увеличиваются электронодонорные свойства соединения, что должно вести к последовательному возрастанию реакционной способности с электрофилами.

Не только орбитальные взаимодействия должны вести к увеличению реакционной способности алкилпроизводных бензола с увеличением степени их алкилирования. Возрастанию активности способствуют и кулоновские (электростатические) эффекты. Алкильные группы в ароматическом ядре проявляет электронодонорный характер [2, 10–13]. Они увеличивают электронную плотность на атомах углерода ароматического ядра, в первую очередь на пара- и орто-атомах углерода. Если ароматическое ядро алкилбензола по сравнению с бензолом более обогащено электронами, то, естественно, частица с положительным зарядом, алкильный катион, будет более легко реагировать с алкилбензолом, чем с бензолом. В случае алкилирования бензола этиленом рассматриваемые эффекты приводят к тому, что первоначально образующийся этилбензол реагирует с образованием пара- и орто-диэтилбензола:

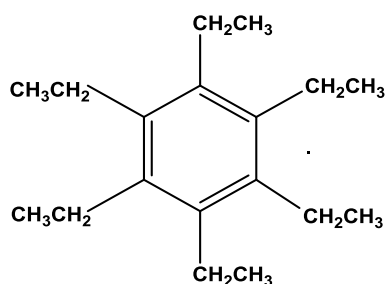


о-диэтилбензол образуется в существенно меньших количествах, чем *п*-диэтилбензол. Меньшая степень образования *о*-диэтилбензола вызвана стерическими препятствиями при достижении переходного состояния в ходе его получения. Эти стерические препятствия отсутствуют при образовании пара-изомера.

В молекулах диэтилбензолов донорно-акцепторные и кулоновские взаимодействия способствуют дальнейшему развитию процесса с образованием 1,2,4-триэтилбензола:



Процесс алкилирования может повторяться снова и снова, пока в ходе этого процесса не образуется гексаэтилбензол:



На рис. 4.11 приведены кинетические кривые образования этилбензола и полиалкилбензолов при алкилировании бензола этиленом в присутствии трифторметансульфокислоты [30].

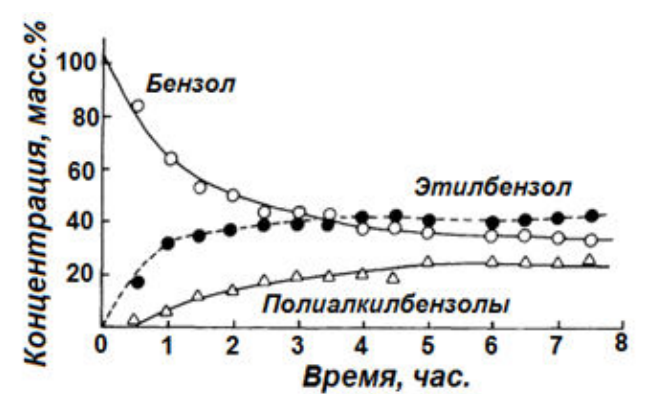


Рис.4.11. Распределение продуктов при алкилировании бензола этиленом [30] Катализатор – CF_3SO_3H . 22 °С. 1 атм. Через реакционную смесь непрерывно пропускается ток этилена со скоростью 15–18 см³/мин

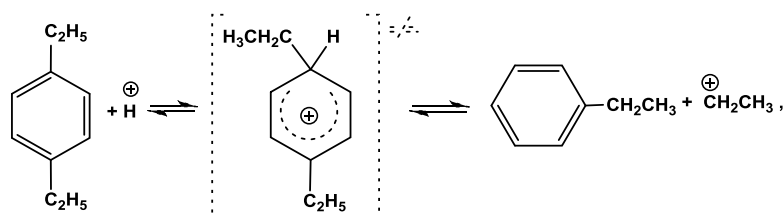
Как следует из данных рис. 4.11, в условиях эксперимента целевой продукт – этилбензол – и побочные продукты – полиэтилбензолы – образуются в сопоставимых количествах.

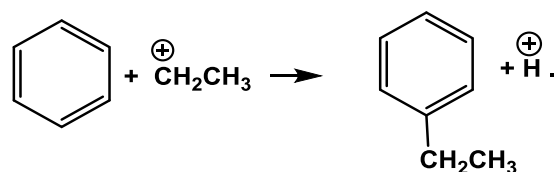
Процесс полиалкилирования бензола является нежелательным. Он связан с бесполезной потерей дефицитного бензола. Поэтому технология производства этилбензола предусматривает решения, позволяющие уменьшить вклад этих побочных направлений. Логика одного из подходов заключается в том, что в реакционной системе бензол всегда должен находиться по сравнению с образующимся этилбензолом в избытке. Тогда возникающие в ходе протонирования этилена этильные катионы преимущественно будут сталкиваться с молекулами бензола, а не этилбензола. Это обстоятельство приводит к тому, что при избыточном содержании бензола в реакционной смеси вклад направлений, приводящих к образованию полиэтилбензолов, уменьшается, хотя полностью избавиться от этих нежелательных процессов не удастся. В промышленных установках при получении этилбензола соотношение бензол:этилен составляет $2\div 3:1$, но в некоторых технологических установках оно достигает $8\div 16:1$ (в молях).

Другим направлением, позволяющим уменьшить затраты бензола на побочные процессы, является использование в процессе алкилирования реакции транс-алкилирования.

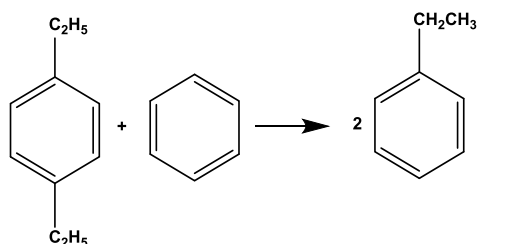
4.2.2. Реакции транс-алкилирования и диспропорционирования

Реакции алкилирования ароматических соединений являются обратимыми. В ходе процесса алкилирования бензола этиленом протекают взаимодействия не только приводящие к получению полиалкилпроизводных, но и обратные процессы. Молекулы полиалкилбензолов могут протонироваться по атому углерода ароматического ядра, связанного с алкильной группой. При этом отщепляется карбениевый ион. Образующийся катион далее может прореагировать с молекулой бензола, например:





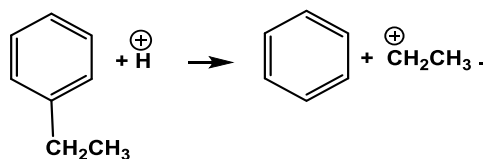
Краткая запись этих процессов в виде химического уравнения выглядит следующим образом:



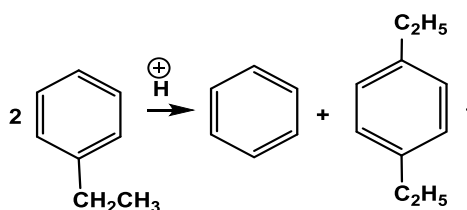
В ходе этого процесса от молекулы полиалкилбензола алкильная группа переносится на молекулу бензола. Процессы подобного типа получили название реакций *транс-алкилирования* или *переалкилирования*.

В технологии получения этилбензола образующиеся в ходе процесса ди- и триэтилбензолы выделяют и подают в отдельный реактор (транс-алкилатор), в котором осуществляют процесс транс-алкилирования. Тем самым происходит сокращение непроизводительного расхода бензола в процессе получения этилбензола.

Протоны могут атаковать и атом углерода в этилбензоле, связанный с этильной группой:



Образовавшийся этильный катион может прореагировать с молекулой этилбензола, что приведет к получению диэтилбензолов. Протеканию этой реакции способствует то, что в реакциях электрофильного замещения этилбензол более активен, чем бензол. Суммарное уравнение процесса имеет вид



Последний процесс получил название реакции *диспропорционирования*. Представление о легкости протекания диспропорционирования дают данные рис. 4.12, на котором приведены результаты работы [31] по трансформации этилбензола на цеолите *H-ZSM-5*.

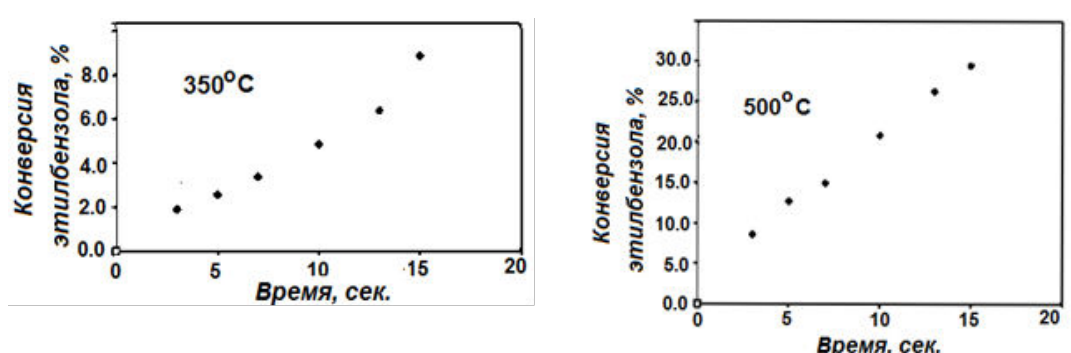
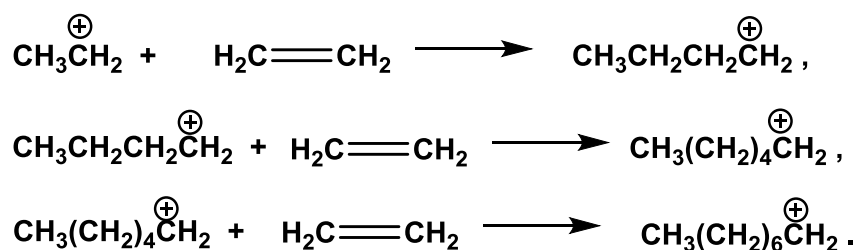


Рис. 4.12. Конверсия этилбензола в процессе диспропорционирования на цеолите *H-ZSM-5* при разных температурах [31]

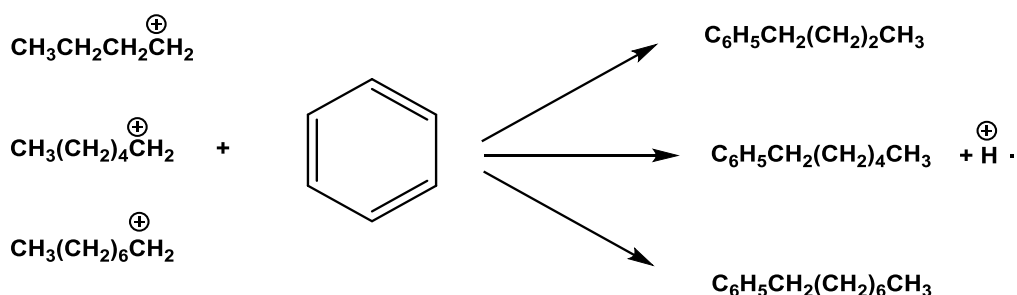
Когда этилбензол является целевым продуктом, диспропорционирование понижает его выход. Негативное влияние этого процесса на выход моноалкилбензолов уменьшается при использовании избытка бензола по сравнению с этиленом.

4.2.3. Образование высших линейных алкилбензолов

Другим побочным направлением в процессе получения этилбензола является образование высших линейных алкилбензолов. Это направление связано с тем, что в условиях алкилирования частично идет катионная олигомеризация этилена, которая приводит к получению бутильных, гексильных, октильных и т. п. катионов [32–34]:



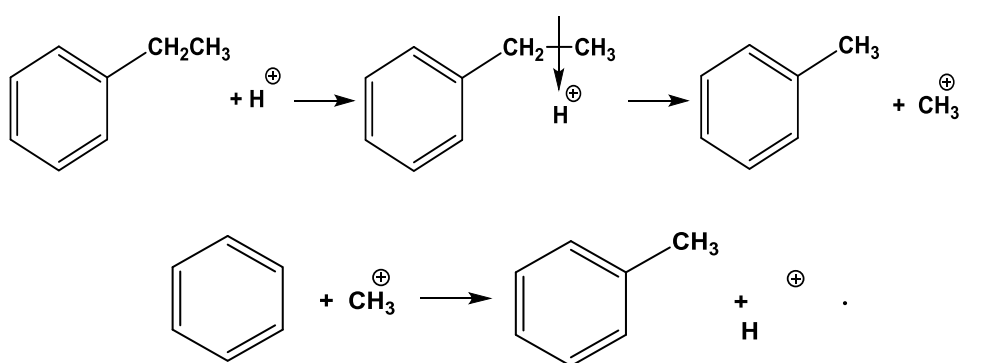
Каждый из образующихся катионов способен алкилировать бензол, что приводит к появлению в реакционной смеси н-бутил-, н-гексил-, н-октилбензола:



Высшие линейные алкилбензолы имеют более высокие температуры кипения и отделяются от этилбензола в процессе ректификации.

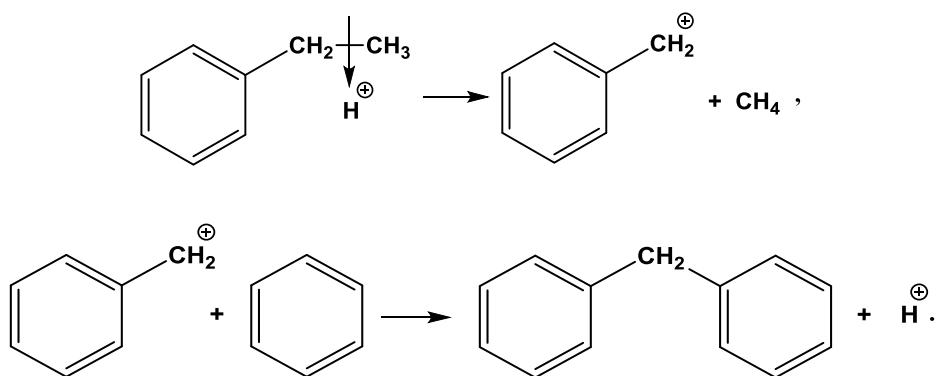
4.2.4. Побочные процессы, связанные с протонированием боковой цепи этилбензола

В качестве побочного продукта в реакции алкилирования бензола этиленом образуется толуол. Образование толуола связано с тем, что в ходе реакции протекает побочный процесс – протонирование простой углерод-углеродной связи в этильном фрагменте этилбензола:

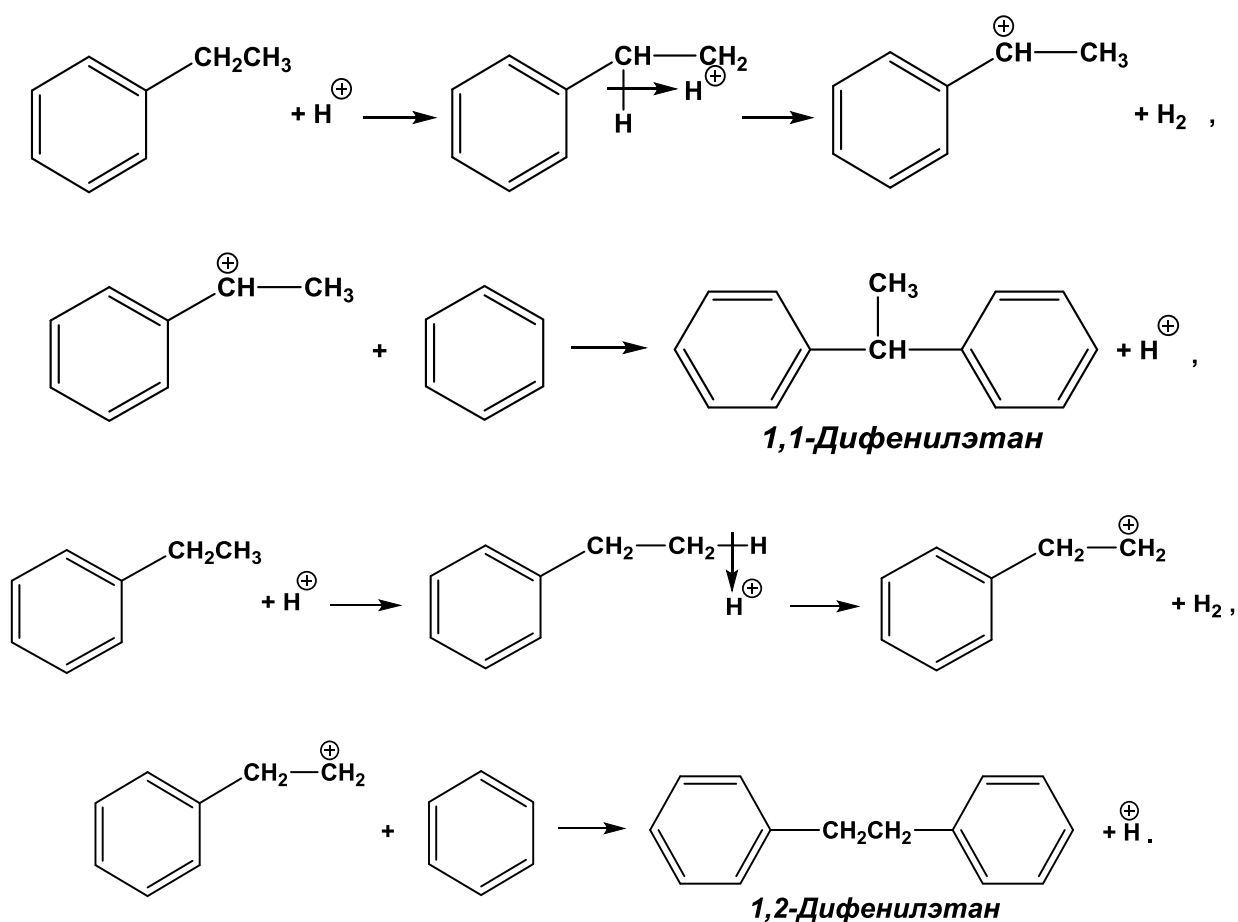


Промежуточный карбониевый ион может распадаться не только по приведенной выше схеме, но и по альтернативному пути, приводящему к бензильному катиону и метану. Взаимодействие бензильного катиона с бензолом приводит к получению дифенилметана:





Протонированию могут подвергаться и углерод-водородные связи этильного фрагмента этилбензола. Это направление взаимодействия приводит к получению изомерных дифенилэтанов:



Таким образом, процесс получения этилбензола является сложным. В условиях реакции образуется не только целевой продукт, но и ряд побочных соединений, включая такие неожиданные продукты, как водород, метан.



4.3. Термодинамика процессов алкилирования бензола этиленом

В табл. 4.1–4.6 приведены изменения свободной энергии Гиббса и константы равновесия при разных температурах для процессов обсуждаемых процессов алкилирования, вычисленных с использованием данных работы [35].

Из приведенных в табл. 4.1–4.5 данных следует, что константы равновесия образования моно- и диалкилбензолов уменьшаются с ростом температуры.

Таблица 4.1

Изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) и константы равновесия (K_p) в алкилировании бензола этиленом с образованием этилбензола в газовой фазе

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$$

T, K	ΔG	K_p
298	–16,06	$6,2 \cdot 10^{11}$
400	–12,96	$1,2 \cdot 10^7$
500	–9,94	$2,3 \cdot 10^4$

Таблица 4.2

Изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) и константы равновесия (K_p) в алкилировании этилбензола этиленом с образованием п-диэтилбензола в газовой фазе

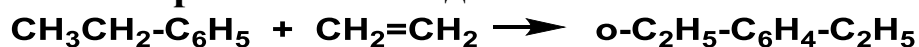
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{п-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$$

T, K	ΔG	K_p
298	–14,54	$4,7 \cdot 10^{10}$
400	–11,00	$1,0 \cdot 10^6$
500	–7,56	$2,0 \cdot 10^3$



Таблица 4.3

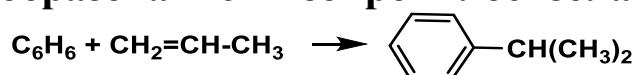
**Изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль)
и константы равновесия (K_p) в алкилировании этилбензола
этиленом с образованием о-диэтилбензола в газовой фазе**



T, K	ΔG	K_p
298	-13.77	$1,4 \cdot 10^{10}$
400	-10.27	$4,3 \cdot 10^5$
500	-6.89	$1,1 \cdot 10^3$

Таблица 4.4

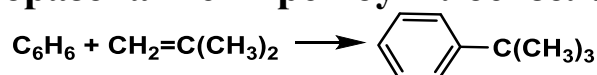
**Изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль)
и константы равновесия (K_p) в алкилировании бензола
пропиленом с образованием изопропилбензола в газовой фазе**



T, K	ΔG	K_p
298	-14.53	$5,0 \cdot 10^{10}$
400	-8.75	$6,3 \cdot 10^4$
500	-3.03	21.3

Таблица 4.5

**Изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль)
и константы равновесия (K_p) в алкилировании бензола
изобутиленом с образованием трет-бутилбензола в газовой фазе ***



T, K	ΔG	K_p
298	-10.11	$2,8 \cdot 10^7$
400	-6.24	$2,6 \cdot 10^3$
500	-2.50	12,5

*Использованы данные по термодинамическим параметрам образования трет-бутилбензола, приведенные в работе [36].



Таблица 4.6

**Изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль)
и константы равновесия (K_p) в транс-алкилировании бензола
п-диэтилбензолом в газовой фазе**



T, K	ΔG	K_p
298	-1,52	13,06
400	-1,96	11,80
500	-2,38	11,00

В реакции алкилирования бензола этиленом (табл. 4.1–4.3), изменяя температуру, невозможно добиться преимущественного образования одного лишь этилбензола. Константы равновесия алкилирования бензола этиленом сохраняются большими в широком интервале температур. Это создает условия для интенсификации этого процесса за счет его проведения при высоких температурах.

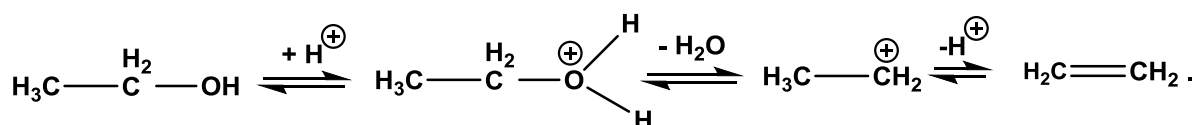
Реакции с замещенными этиленами (пропилен, изобутилен) являются более обратимыми по сравнению с реакцией с этиленом. Увеличение алкильных заместителей у кратной связи способствует повышению обратимости реакций.

Равновесие реакции транс-алкилирования (табл. 4.6) сдвинуто в сторону образования этилбензола. Константы равновесия процесса транс-алкилирования мало чувствительны к температуре. Повышение температуры в процессе транс-алкилирования будет способствовать более быстрому установлению равновесия.

Реакции алкилирования протекают с выделением тепла. Энтальпия реакции алкилирования бензола этиленом равна -25,2 ккал/моль, этилбензола этиленом – -24,94 ккал/моль. Процесс транс-алкилирования практически термонеutralен. Энтальпия реакции транс-алкилирования бензола п-диэтилбензолом составляет -0,26 ккал/моль.

В последние годы возрос интерес к использованию биоэтанола (этанол, получаемый из растительных отходов) для этилирования ароматических соединений [37–40]. Этанол в присутствии кислых катализаторов дегидратируется с образованием этилена [41–43]:





В табл. 4.7 приведены термодинамические параметры этилирования бензола этанолом.

Таблица 4.7

Изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) и константы равновесия (K_p) в алкилировании бензола этанолом с образованием этилбензола в газовой фазе



T, K	ΔG	K_p
298	-14.20	$6,2 \cdot 10^{10}$
400	-14.19	$5,7 \cdot 10^7$
500	-14.25	$1,7 \cdot 10^6$

Из приведенных в табл. 4.7 данных следует, что изменения свободных энергий в реакции этилирования бензола этанолом мало чувствительны к изменению температуры. Константы равновесия этого превращения остаются большими в широком интервале температур, что создает условия для интенсификации процесса путем проведения взаимодействия при повышенных температурах. Реакция является экзотермичной. Энтальпия превращения равна 14,4 ккал/моль.

4.4. Катализаторы реакции алкилирования

В процессе алкилирования долгое время в качестве катализатора использовался хлористый алюминий (AlCl_3). Он продолжает использоваться до настоящего времени на некоторых существующих производствах алкилирования ароматических соединений.

Основы использования хлористого алюминия как катализатора в различных органических реакциях заложил известный российский химик Г. Г. Густавсон.



Гавриил Гавриилович Густавсон (1842–1908) окончил в 1865 г. физико-математический факультет Петербургского университета.



С момента окончания университета по 1875 г. состоял лаборантом при кафедре технической химии этого университета. В эти годы Г. Г. Густавсон являлся ближайшим помощником выдающегося русского химика-органика А. М. Бутлерова. В 1873 г. Густавсон защитил магистерскую диссертацию и в 1875 г. возглавил кафедру органической химии в Петровской сельскохозяйственной академии. В стенах этой академии им была выполнена докторская диссертация на тему «Органические соединения в их отношении к галоидным солям алюминия» (1884 г.). Эта работа, изложен-

ная на 84 страницах, была оценена очень высоко. С нее началось широкое использование хлористого алюминия как катализатора в органической химии.

Исторические сведения о применении хлористого алюминия при катализе химических превращений подробно изложены в работе [44]. Наряду с французскими химиками Фриделем и Крафтсом, Густавсон является полноправным разработчиком методов получения алкилароматических соединений. Густавсоном было открыто превращение α , ω -дигалоидпроизводных под действием цинка в циклические углеводороды. Так, им был получен из 1,3-дибромпропана циклопропан. Впоследствии это превращение получило название реакции Густавсона. Г. Г. Густавсон является одним из организаторов исследований в области агрохимии. Его учебное пособие «Двадцать лекций агрономической химии» (1889 г.) имело большой успех.

Из приведенных выше данных видно, что алкилирование ароматических соединений непредельными углеводородами возможно в присутствии кислот Бренстеда–Лаури. Хлористый алюминий не относится к этому классу соединений. Поэтому он не должен катализировать рассматриваемые процессы. Это действительно наблюдается экспериментально. Химически чистый хлористый алюминий не проявляет никакой активности в реакциях алкилирования. Каталитическая активность хло-

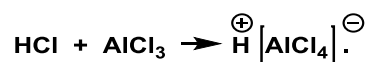


ристого алюминия в реакциях алкилирования ароматических соединений непредельными соединениями проявляется только тогда, когда к нему дополнительно в реакционную систему вводят соединения с подвижным атомом водорода, например воду, спирты, хлористый водород.

Такие соединения, как вода, спирты, энергично реагируют с хлористым алюминием с выделением хлористого водорода:



Эти процессы приводят к появлению в реакционной системе кислоты Бренстеда–Лаури – хлористого водорода. Это соединение не является инертным по отношению к хлористому алюминию. На атоме хлора в хлористом водороде на внешней электронной оболочке локализованы три неподеленные пары электронов. Поэтому этот атом способен проявлять свойства основания Льюиса. Атом же алюминия в хлористом алюминии имеет вакантную атомную орбиталь, и этот атом проявляет свойства кислоты Льюиса. При взаимодействии хлористого алюминия с хлористым водородом в системе генерируется новое соединение – алюминийхлористоводородная кислота:

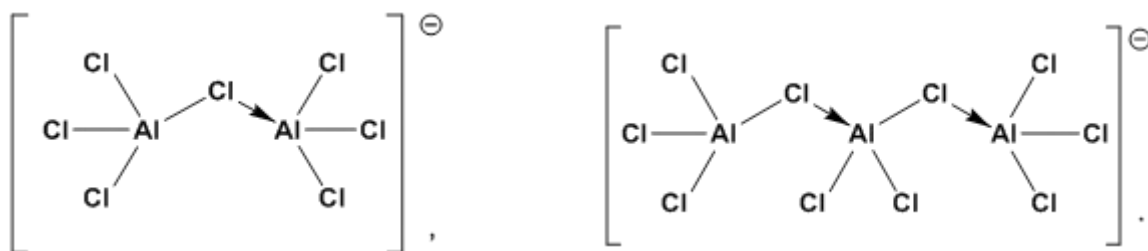


В тетрахлоралюминат-анионе, имеющем тетраэдрическое строение, отрицательный заряд делокализован на пяти атомах. Это обстоятельство приводит к тому, что кулоновское взаимодействие протона с комплексным анионом становится малым. Поэтому алюминийхлористоводородная кислота является по сравнению с хлористым водородом намного более сильной кислотой. Величина функции кислотности H_0 , которая характеризует протонирующую способность соединения, для алюминийхлористоводородной кислоты равна -15 [45], в то время как концентрированная серная кислота характеризуется величиной H_0 , равной -12 [46]. Алюминийхлористоводородная кислота является по функции кислотности в 1000 раз более сильной кислотой, чем концентрированная серная кислота. Понимание того, что истинным катализатором в многочисленных процессах является не хлористый алюми-



ний, а HAlCl_4 , возникло достаточно давно. Так, уже в работе [44] указывается, что «...образование активного промежуточного соединения HAlCl_4 и его легкая ионизация на H^+ и AlCl_4^- могут служить объяснением для многочисленных каталитических реакций с хлористым алюминием». Отметим, что работа [44] на английском языке в США была издана в 1941 г.

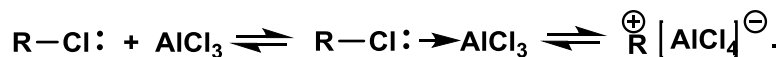
При наличии в системе избыточного хлористого алюминия тетрахлоралюминат-анион образует комплексы со следующими молекулами хлористого алюминия, образуя полиядерные анионные комплексы:



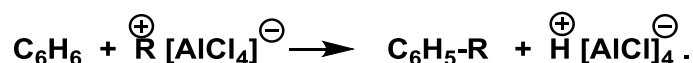
В этих комплексных анионах делокализация отрицательного заряда увеличивается. Это приводит к тому, что протонирующая способность соответствующих этим анионам кислот возрастает.

Таким образом, при алкилировании ароматических соединений непредельными соединениями при катализе реакции хлористым алюминием на первой стадии принимают меры для генерации алюминийхлористоводородной кислоты. Эта кислота является протонирующим непредельные соединения агентом, что ведет к получению алкильных карбениевых ионов.

Карбениевые ионы могут быть генерированными и из галоидных алкилов. В этом случае генерация первичных электрофильных частиц осуществляется за счет взаимодействия




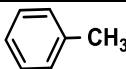
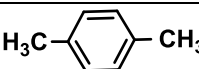
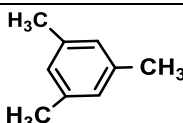
Последующее взаимодействие этой ионной пары с молекулой ароматического соединения приводит к образованию в реакционной смеси алюминийхлористоводородной кислоты:



Алюминийхлористоводородная кислота является кислотой Бренстеда–Лаури. С позиций рассмотренных выше механизмов превращений она, казалось бы, должна инициировать все указанные взаимодействия. Однако алюминийхлористоводородная кислота нерастворима в углеводородах. При введении этой кислоты в реакционную систему в ходе процесса наблюдается индукционный период, после которого реакция начинает протекать нормально. Наличие индукционного периода в химических реакциях свидетельствует о том, что в реакционной системе возникают какие-то промежуточные продукты, которые являются неперенными участниками химического взаимодействия. Наблюдения за состоянием реакционной смеси в реакциях алкилирования ароматических соединений непредельными соединениями при катализе хлористым алюминием показали, что в ходе реакции на поверхности хлористого алюминия первоначально медленно образуется темно-коричневая маслянистая жидкость, которая частично растворима в углеводородах. Индукционный период в реакции алкилирования исчезает тогда, когда на поверхности катализатора появляется эта темная жидкость. Оказалось, что первоначально на поверхности катализатора медленно идет полиалкилирование бензола (например, при алкилировании бензола этиленом образуется 1,2,4-триэтилбензол). Основность полиалкилбензолов возрастает с увеличением степени их алкилирования. В табл. 4.8 приведены данные работы [47] по влиянию метилирования бензола на газофазную основность.

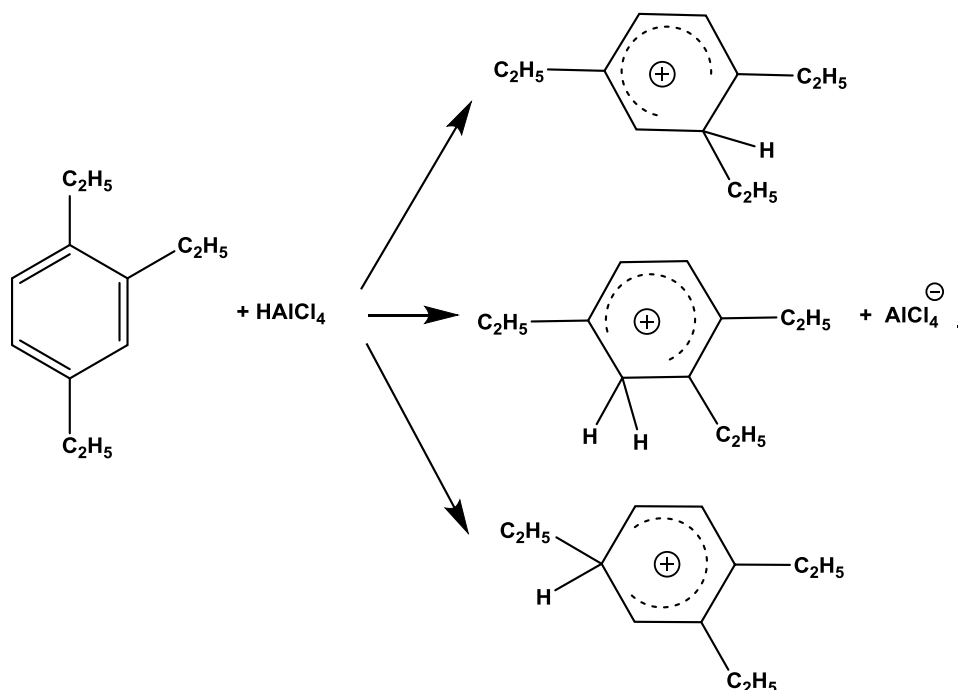
Таблица 4.8

Влияние метилирования бензола на газофазную основность (*GB*) и сродство к протону (*PA*) [47]

Соединение	Формула	<i>GB</i> , ккал/моль	<i>PA</i> , ккал/моль
Бензол		173,4	179,3
Толуол		180,8	187,4
п-Ксилол		183,3	189,9
Мезитилен		193,3	199,9



Это давало основание предполагать, что образующиеся медленно на поверхности алюминийхлористоводородной кислоты полиалкилбензолы образуют устойчивые катионные σ -комплексы, которые могут существовать в виде различных изомерных структур:



Экспериментальные исследования подтвердили это предположение. Так, в работе [48] при действии на мезитилен в дифторбензоле $HALBr_4$ при 0 °С были выделены с количественным выходом кристаллы, которые по данным рентгеноструктурного анализа и ЯМР-спектроскопии представляют собой β -комплекс мезитилена с алюминийбромистоводородной кислотой (рис. 4.13).

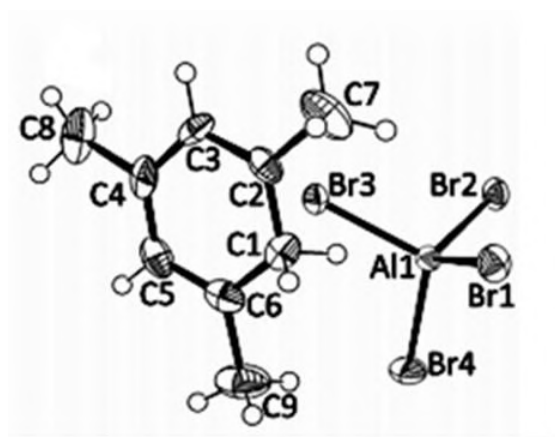
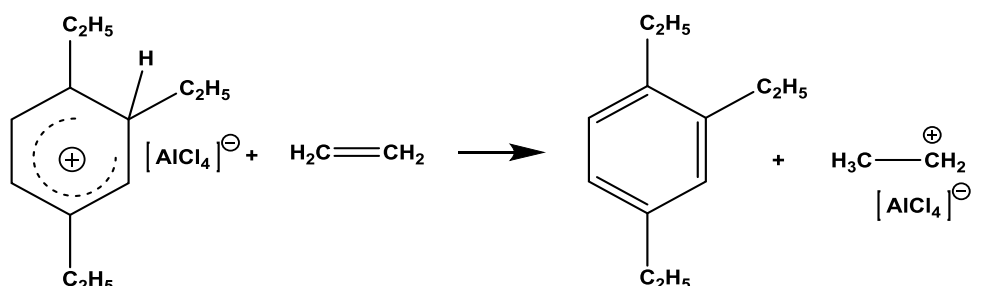


Рис. 4.13. Структура β -комплекса мезитилена с $HALBr_4$, определенная методом рентгеноструктурного анализа [48]

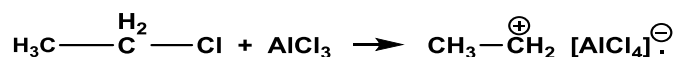
Протонирование толуола, бензола требует использование сильно полярных сред – ионных жидкостей и сильных кислот, что достигается увеличением геометрических размеров их анионов. Незначительное протонирование толуола (15 %) возможно только при использовании кислоты $HA l_2 Br_7$, а протонирование бензола (25 %) требует использования кислоты $HA l_3 Br_{10}$ [48].

σ -комплексы существуют в виде тесной ионной пары и обладают частичной растворимостью в углеводородах. Истинными катализаторами в реакциях алкилирования бензола непредельными соединениями являются не хлористый алюминий, не алюминийхлористоводородная кислота, а катионные σ -комплексы полиалкилбензолов с алюминийхлористоводородной кислотой. σ -Комплексы, содержащие углеводородные фрагменты, растворимы в углеводородной фазе. Это приводит к переходу от гетерогенного катализа к гомогенному катализу в процессе алкилирования. Протонирование молекул этилена в этом случае в углеводородной фазе ведется катионными σ -комплексами. При их взаимодействии с молекулами непредельных соединений генерируются алкильные катионы, например:

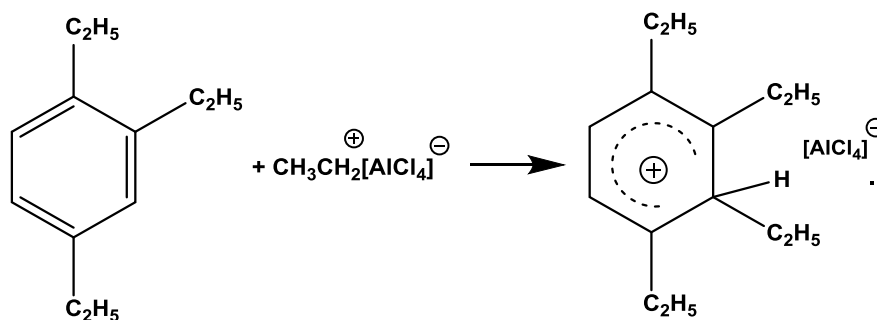


Катионные σ -комплексы, образующиеся в системе непредельное соединение – алюминийхлористоводородная кислота – бензол, в знак признания заслуг Г. Г. Густавсона в развитии представлений о протекании реакций алкилирования ароматических соединений непредельными соединениями, в настоящее время называют *катализаторами (комплексами) Густавсона*.

Катализаторы Густавсона образуются также при взаимодействии молекул галоидалкилов с полиалкилбензолами в присутствии хлористого алюминия. В этом случае первоначально в ходе реакции молекул галоидалкилов с хлористым алюминием генерируются карбениевые ионы, имеющие в качестве противоиона тетрахлоралюминат-анион, например:



При взаимодействии этой ионной пары с молекулами полиалкилбензолов образуются катионные σ -комплексы:



Наличие индукционного периода в химических реакциях является неблагоприятным фактором. Такие процессы трудно управляются. Поэтому для исключения индукционного периода в реакциях алкилирования бензола непредельными соединениями в присутствии хлористого алюминия катализатор Густавсона получают в отдельном реакторе, и уже полученный катализатор подают в реактор алкилирования.

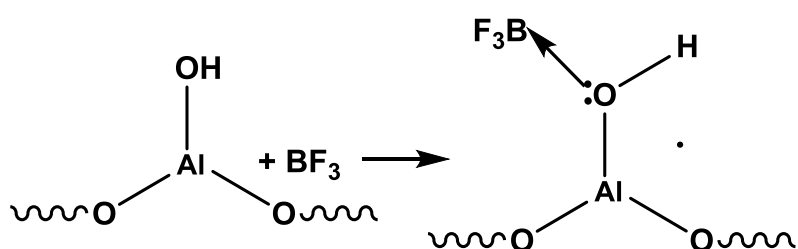
В препаративной органической химии как катализаторы алкилирования ароматических соединений непредельными соединениями также широко используются комплексы трехфтористого бора с серной, фосфорной, фтористоводородной кислотами [49, 50].

Процессы алкилирования ароматических соединений алкенами с использованием хлористого алюминия как катализатора широко использовались в промышленности начиная с 1930 г. Большим недостатком этих технологий является то, что в них появляется отдельная стадия – отделение органических компонент реакционной среды от хлористого алюминия. Эта процедура включает водно-щелочную обработку. Появляется необходимость отделения соединений алюминия от органической фазы и их утилизация. Возвратный бензол обводняется, что влечет за собой появление узла по сушке бензола. Все это ведет к усложнению технологической схемы. Хлористый алюминий способствует коррозии металлической аппаратуры.

Современные процессы алкилирования являются непрерывными. Они основаны на использовании твердых катализаторов. При этом в технологии полностью исчезает стадия отделения катализато-

ров от органических компонент реакционной среды. Различные аспекты использования гетерогенных катализаторов в процессах алкилирования ароматических соединений освещены в работах [51, 52]

Первый гетерофазный катализатор для алкилирования бензола этиленом в газовой фазе (*Alkar Process*) был разработан фирмой *UOP* (США) в 1958 г. Этот катализатор представлял собой окись алюминия (поверхность которой содержит гидроксильные группы), на которую наносился трехфтористый бор. Логика такой обработки заключалась в том, что стремились получить комплексы атомов кислорода гидроксильных групп с трехфтористым бором, который является кислотой Льюиса:



Эта процедура приводила к возрастанию бренстедовской кислотности окиси алюминия. Выход этилбензола составлял 99 %. Недостатком процесса явилось то, что из-за гидролиза остаточной водой в сырье этот катализатор необратимо терял активность. Последний завод с использованием этого катализатора был построен в 1979 г.

Дальнейшим совершенствованием в области использования гетерогенных катализаторов при получении этилбензола в газофазном процессе явилось применение цеолита *H-ZSM-5* (*Mobil/Badger ZSM-5 Process*). Первый завод с использованием этого катализатора был построен в 1981 г. Температура алкилирования составляла 390–440 °С. Соотношение бензол:этилен составляло 7,6:1. Время непрерывной работы катализатора в настоящее время составляет 2 года. Технология предусматривает использования транс-алкилятора. Суммарный выход этилбензола достигает 99,2 %.

В 1995 г. был разработан жидкофазный процесс алкилирования бензола этиленом с использованием в качестве катализатора цеолита *MCM-22* (MWW) (*Mobil/Raytheon E&C, EB Process*). Цеолит марки *MCM-22* содержит 10- и 12-членные циклы (рис. 4.15).



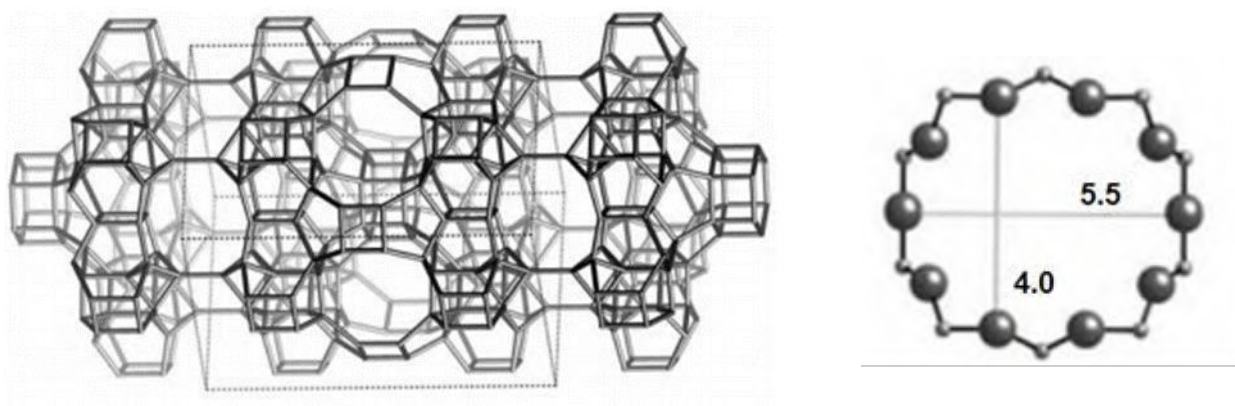


Рис. 4.15. Структура цеолита MCM-22 (слева) и геометрические параметры в Å 10-членного цикла [53]

В каналах, образованных из этих циклов, и протекает реакция алкилирования. Соотношение бензол:этилен составляло 4:1. Катализатор сохраняет работоспособность в течение 3 лет. Процесс обеспечивает выход этилбензола, равный 99.5 %. Указывается, что процесс проводится при умеренных температурах и давлениях, но точные их значения не приводятся. В ходе этого процесса практически не происходит олигомеризации этилена.

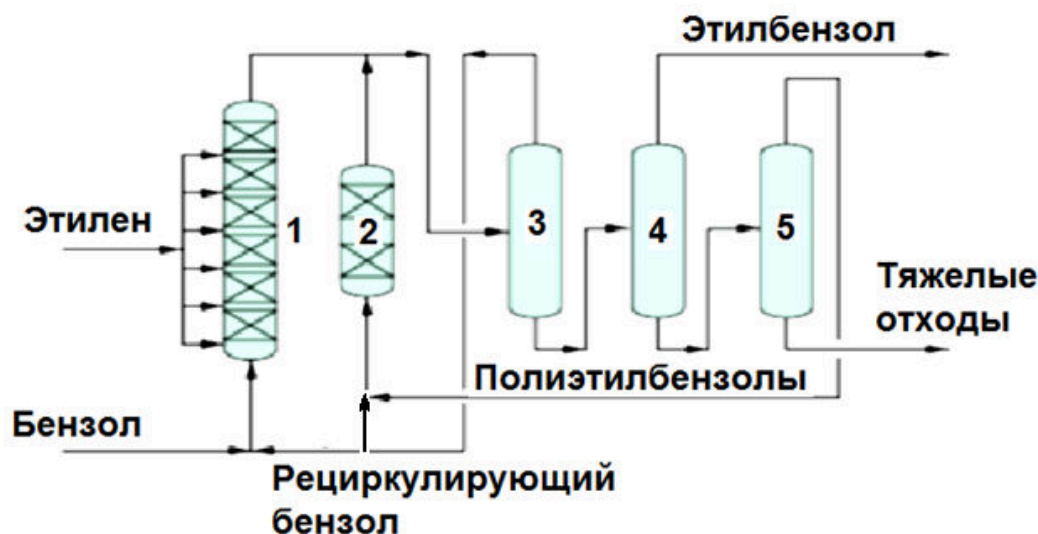
В России в 2003 г. в Салавате (Башкирия) на ОАО «Газпром нефтехим Салават» был запущен газофазный процесс алкилирования бензола этиленом. В данном процессе использовался импортный цеолитный катализатор *EBEMAX-1* (Германия). В Салавате в настоящее время разработан собственный катализатор алкилирования на основе композиции цеолита *H-ZSM-5* и псевдобемита (мелкодисперсной гидроокиси алюминия), который по своей эффективности превосходит существующие импортные [54].

В 2010 г. ЗАО «СИБУР-Химпром» в Перми запустило производство этилбензола мощностью 220 тыс. т в год по технологии фирмы Badger Licensing LLC (США) с использованием цеолитов в качестве катализаторов. Прежнее производство этилбензола мощностью 120 тыс. т в год предусматривало использование в качестве катализатора хлористого алюминия, что приводило к появлению экологических проблем.

На ПАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань) долгое время изопропилбензол получали взаимодействием бензола с пропиленом с использованием в качестве катализатора хлористого алюминия. В настоящее время началось внедрение новой технологии получения изопропилбензола с использованием в качестве катализаторов цеолитов.



На рис. 4.16 приведена технологическая схема алкилирования бензола в присутствии гетерогенных твердых катализаторов.



*Рис. 4.16. Технологическая схема жидкофазного алкилирования бензола этиленом (лицензиары *Lumtus Technology & Chemical Research and Licensing*) в присутствии гетерогенных нанесенных катализаторов*

Приведенная схема является простой и мало металлоемкой. Важным достоинством этой схемы является непрерывность процесса. Бензол и этилен подаются в реакционную колонну 1, где на полках находится катализатор. Поскольку реакция является экзотермичной, во избежание локальных перегревов этилен подается в различные точки по высоте колонны. Избыточный бензол отделяется на колонне 3 и возвращается в рецикл. Целевой продукт – этилбензол – отделяется на ректификационной колонне 4. Ди- и триэтилбензолы отделяются на ректификационной колонне 5 и подаются в транс-алкилатор 2. Продукты транс-алкилирования поступают на разделение в колонну 3. Тяжелые отходы отправляются на утилизацию. Разработчики данной установки отмечают, что на 1 т этилбензола (99,9 %) расходуется 265 кг этилена и 738 кг бензола.

Контрольные вопросы

1. Укажите сферы применения этилбензола, изопропилбензола в промышленной органической химии.



2. Какое практическое применение находят алкилбензоллы, получаемые взаимодействием бензола с высшими α -олефинами?
3. В чем отличие электрофильных и нуклеофильных частиц?
4. Какой смысл заложен во фразе «электрофильное замещение водорода в бензоле»?
5. Что понимают под термином «комплекс Уэлленда»? Как трансформируются занятые МО бензола при его образовании?
6. Как вычисляются энергии анионной локализации?
7. В реакциях электрофильного замещения в ароматических системах на первых этапах превращения образуются π -комплексы. Какие взаимодействия вызывают их появление?
8. Как понимать термин «нуклеофильное содействие уходящей группе в реакции электрофильного замещения в бензоле»?
9. Этилбензол в реакции алкилирования этиленом в присутствии кислых катализаторов проявляет большую реакционную способность по сравнению с бензолом. Чем это вызвано?
10. Какие меры позволяют уменьшить полиалкилирование бензола при взаимодействии бензола с этиленом в присутствии кислых катализаторов?
11. В чем сущность процесса транс-алкилирования?
12. Алкилирование бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия сопровождается индукционным периодом. В чем причина этого явления? Что необходимо предпринять, чтобы исключить индукционный период в рассматриваемом процессе?
13. В реакции алкилирования бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия как катализатора при использовании эквимольных количеств реагентов основными продуктами являются п-диэтилбензол и 1,2,4-триэтилбензол. Почему этилбензол в этих условиях не является



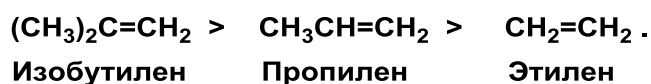
основным продуктом? Какие меры необходимо предпринять для того, чтобы в реакции в основном получался этилбензол?

14. В реакциях алкилирования ароматических соединений алкенами в качестве катализатора часто используют катализатор Густавсона. Что из себя представляет этот катализатор? В чем причина высокой активности этого катализатора в реакциях алкилирования ароматических соединений непредельными соединениями?

15. В процессе алкилирования бензола этиленом в присутствии кислых катализаторов в качестве побочных продуктов образуются н-бутилбензол, н-гексилбензол, н-октилбензол. Какие превращения приводят к получению указанных продуктов?

16. При алкилировании бензола этиленом в присутствии кислых катализаторов в качестве побочного продукта образуется толуол, а при алкилировании бензола пропиленом – этилбензол и толуол. Какие реакции приводят к получению этих соединений?

17. При алкилировании бензола непредельными соединениями в условиях катализа хлористым алюминием активность олефинов располагается в ряд



Почему активность алкенов в приведенном выше ряду понижается?

18. Какие продукты образуются при диспропорционировании этилбензола? Какие соединения могут катализировать этот процесс?

19. Можно ли изменяя температуру добиться в реакции алкилирования бензола этиленом преимущественного образования этилбензола и уменьшения доли полиалкилбензолов?

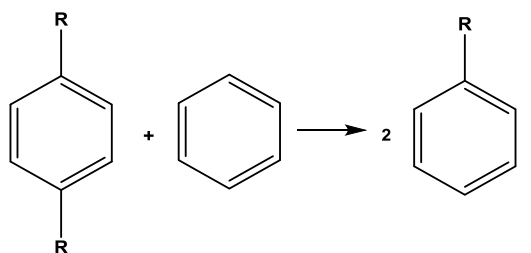
20. Проведите анализ термодинамики процесса получения этилбензола из бензола и этилена. Почему процесс алкилирования бензола этиленом проводят при повышенных температурах?



21. Химически чистый хлористый алюминий не катализирует алкилирование бензола этиленом. Выдержка его на воздухе приводит к появлению каталитической активности. Чем это вызвано?

22. Какое преимущество имеют цеолитные катализаторы в процессах алкилирования ароматических соединений по сравнению с хлористым алюминием?

23. В реакциях транс-алкилирования:



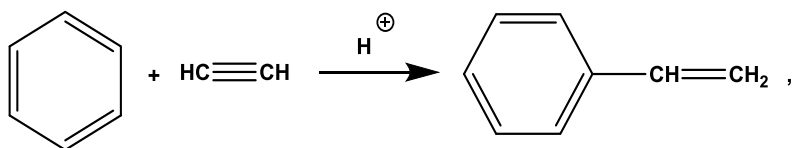
способность к миграции алкильных групп уменьшается в ряду



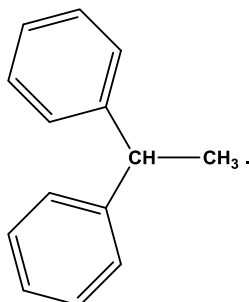
трет-бутил изопропил этил метил

Дайте объяснение наблюдаемому явлению.

24. Попытка получения стирола алкилированием бензола ацетиленом в присутствии хлористого алюминия:

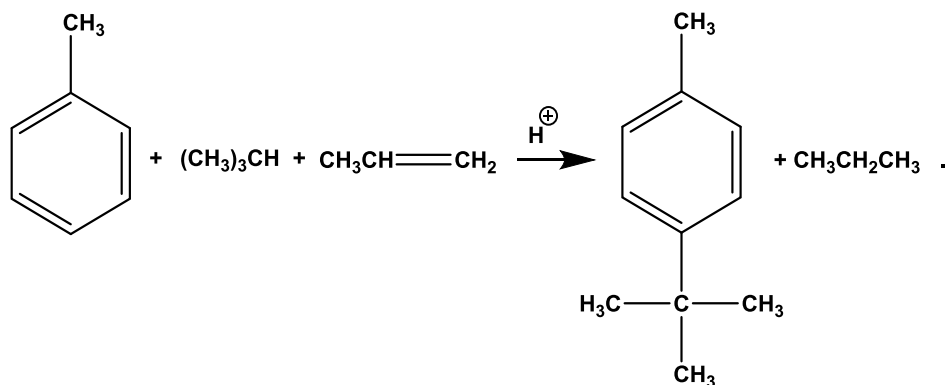


приводит к смеси продуктов, основным из которых является 1,1-дифенилэтан:



Приведите уравнения реакций, объясняющих его образование.

25. При смешении эквимольных количеств толуола и пропилена в присутствии избытка изобутана с количественным выходом образуется 1-метил-4-трет-бутилбензол:



Приведите схемы превращений, объясняющих образование указанных продуктов.

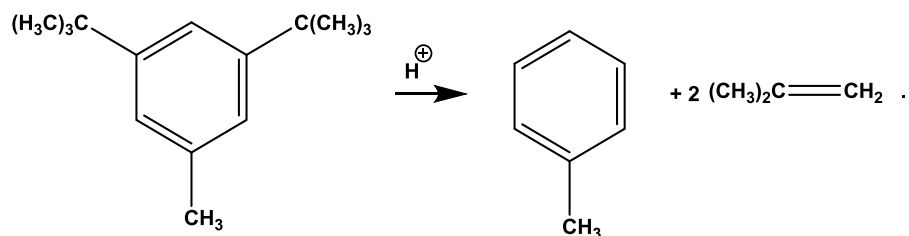
26. При катализе хлористым алюминием взаимодействия бензола с этиленом возникает индукционный период. Что вызывает его появление?

27. При катализе алкилирования бензола этиленом алюминийхлористоводородной кислотой ($HA\text{AlCl}_4$) введение в реакционную систему дополнительных количеств хлористого алюминия (AlCl_3) приводит к возрастанию скорости процесса. Чем это вызвано?

28. Реакция алкилирования бензола этиленом катализируется хлористым алюминием. Будет ли эта реакция катализироваться пятихлористой сурьмой (SbCl_5), трехфтористым бором (BF_3), пятифтористым танталом (TaF_5)?

29. При действии на 1-метил-3,5-дитрет-бутилбензол концентрированной серной кислоты можно с количественным выходом получить толуол:





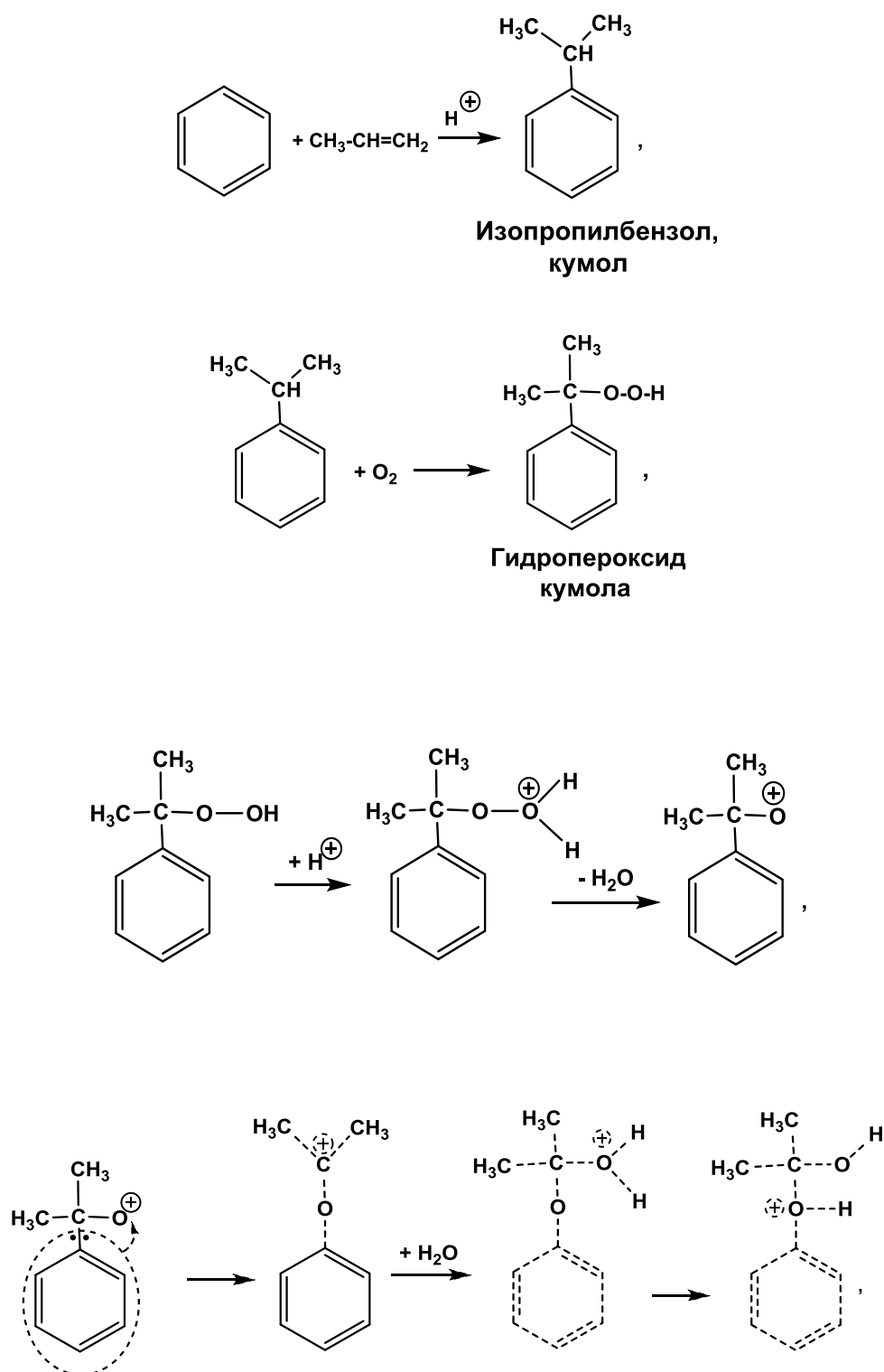
Почему в процесс деалкилирования вовлекаются только трет-бутильные группы? В каких условиях возможно проведение указанной реакции?

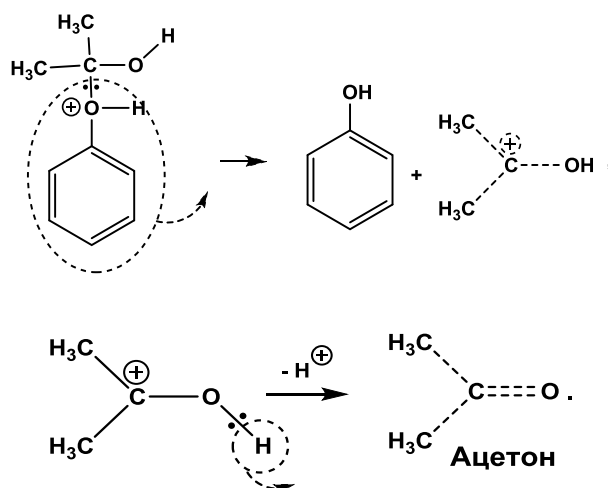
30. Каталитическая активность серной кислоты в процессе алкилирования бензола этиленом возрастает при введении в систему трехфтористого бора. Чем это вызвано?



Глава 5. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА

Фенол является одним из важнейших крупнотоннажных продуктов промышленной органической химии. Одним из важнейших методов получения фенола является кумольный способ, сущность которого заключается в реализации следующей цепи превращений:

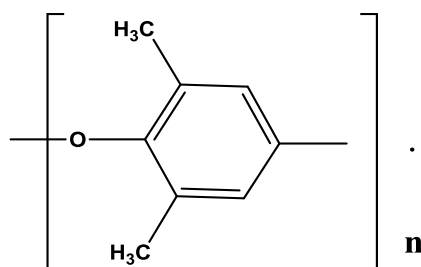




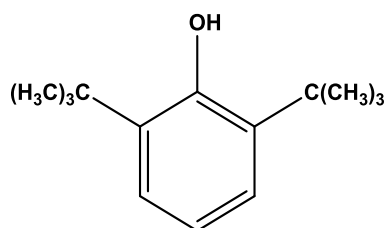
Этот метод позволяет получать два важных продукта – фенол и ацетон.

Фенол широко используется в химии полимеров. Мировое производство полимерных материалов на основе фенола достигло 120 млн т в год [1]. Фенол применяется для получения фенолформальдегидных, фенолформальдегид-мочевинных, фенолформальдегид-меламинных, фенолформальдегид-фурановых, эпоксидных смол. Фенол является сырьем для получения поликарбонатов, производство которых в России организовано в Казани (ПАО «Казаньоргсинтез»). Многие из этих полимеров характеризуются высокими адгезионными свойствами, большой жесткостью, стабильностью размеров при повышении температуры, высокой механической прочностью, теплостойкостью, инертностью к агрессивным средам. Все это определяет их широкие сферы применения.

Среди производных фенола важное значение имеют его алкилированные производные [2–4]. *Пара*-алкилированные фенолы используются для получения поверхностно-активных веществ. *Пара*-алкилированием фенола ацетоном получают 2,2-ди-(*п*-оксифенил) пропан (бисфенол А), являющийся важнейшим мономером для получения поликарбонатов и эпоксидных смол. Окислительной конденсацией 2,6-диметилфенола получают поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид):



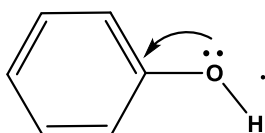
2,6-Ди-*tert*-бутилфенол



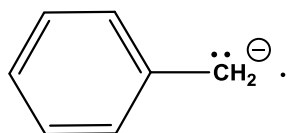
является основой многих фенольных антиоксидантов [5]. Ввиду того, что *пара*- и *орто*-алкилированные производные фенола имеют разные сферы использования, встает задача их селективного получения.

5.1. Электронное строение фенола и его реакционная способность относительно электрофильных агентов

Атом кислорода в гидроксильной группе фенола имеет две неподеленные пары электронов. Одна из них находится в сопряжении с ароматическим ядром:



Фенол по своему строению изoeлектронен бензильному аниону, в котором неподеленная пара электронов сосредоточена на метиленовом атоме углерода:



На рис. 5.1 приведены структуры занятых молекулярных орбиталей бензильного аниона [6].

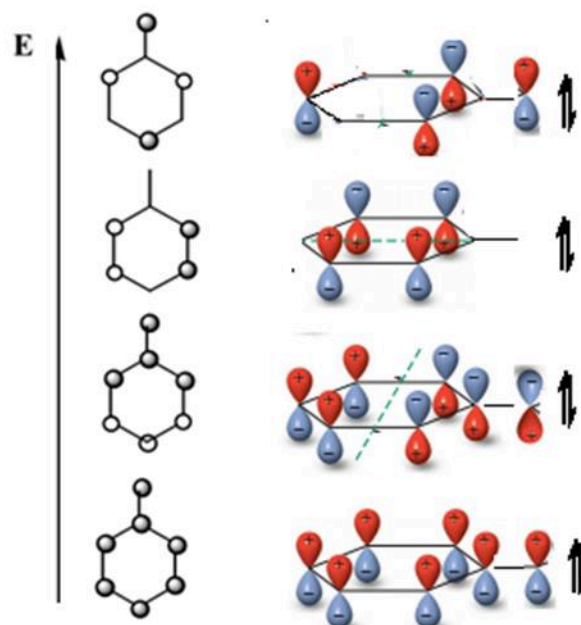


Рис. 5.1. Структуры занятых молекулярных орбиталей бензильного аниона [6]

Из рис. 5.1. следует, что высшая занятая молекулярная орбиталь в бензильном анионе делокализована на атоме углерода метиленовой группы и на *пара*- и *орто*-атомах бензольного ядра. В химических превращениях новые связи возникают при взаимодействии занятых орбиталей одного реагента со свободными орбиталями другого реагента. При этом особую важность приобретают взаимодействия между высшими занятыми молекулярными орбиталями одного реагента и низшими свободными молекулярными орбиталями второго реагента [6, 7]. Реакции соединений, изоэлектронных бензильному аниону, например фенола, анилина, с позиций строения высших занятых π -молекулярных орбиталей, с электрофильными агентами должны протекать преимущественно по неподеленной паре гетероатома и ароматическому ядру с участием *пара*- и *орто*-атомов углерода.

Регияселeктивнoсть химических реакций (преобладание одного структурного изомера над другими) определяется не только межмолекулярными донорно-акцепторными, но и кулоновскими (электростатическими) взаимодействиями. На рис. 5.2 приведено распределение молекулярного электростатического потенциала в молекуле фенола [8].

Из рис. 5.2 видно, наибольший отрицательный заряд в молекуле фенола находится на атоме кислорода. Отрицательный заряд на атомах углерода ароматического ядра заметно меньше.

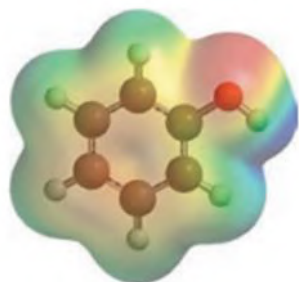
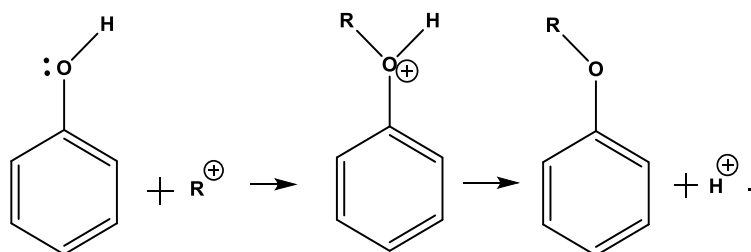


Рис. 5.2. Распределение молекулярного электростатического потенциала в молекуле фенола [8]

Таким образом, особенности строения высшей занятой молекулярной орбитали фенола, распределение молекулярного электростатического потенциала в нем, приводят к заключению, что в его реакциях с электрофильными частицами, в частности, карбениевыми ионами, неизбежным становится побочный процесс – взаимодействие по атому кислорода. В случае карбениевых ионов это должно приводить к получению простых эфиров фенолов:



В этой связи представляют интерес данные работы [9], в которой изучено влияние строения электрофильных агентов на соотношение образования *O*- и *C*-продуктов при их взаимодействии с фенолом. Методом хромато-масс-спектрологии для превращений в газовой фазе было показано, что протонирование фенола осуществляется только по ароматическому ядру. Для реакций же с метильным и этильным катионами соотношение *O*- и *C*-продуктов составляет 1:6 [9].

Приведенные выше особенности электронного строения фенола пока не дают исчерпывающего представления о возможности протекания реакций электрофильных частиц с фенолом. Как уже указывалось

выше, с позиций строения ВЗМО фенола атака такими частицами на ароматическое ядро должна проходить на *орто*- и *пара*-атомы углерода. Однако эти атомы неэквивалентны в стерическом отношении. Гидроксильная группа в феноле вращается вокруг связи $O-C_{ар}$. Барьер внутреннего вращения гидроксильной группы составляет всего 3,5 ккал/моль [10] Это приводит к некоторому стерическому экранированию *орто*-атомов углерода. *Пара*-положение в феноле свободно от этого влияния (рис. 5.3).

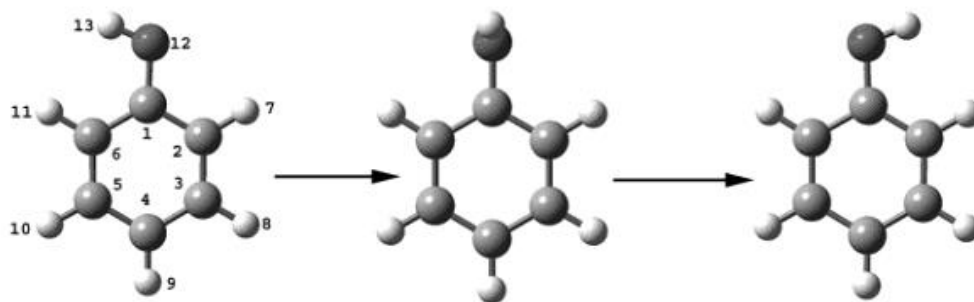


Рис. 5.3. Вращение гидроксильной группы в феноле вокруг связи $O-C_{ар}$

Стерические ограничения для *орто*-положений фенола приводят к тому, что реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре с ним первоначально протекают по *пара*-положению, и когда оно занято каким-либо заместителем, в процесс вовлекаются *орто*-атомы углерода.

Представляет интерес анализ относительной реакционной способности фенола и бензола в реакциях электрофильного замещения. Активность химических соединений в превращениях определяется совокупностью кулоновских, межорбитальных донорно-акцепторных и локализационных эффектов [6]. Гидроксильная группа в ароматическом ядре повышает электронную плотность в *пара*-положении (σ -константа для *пара*-положения равна $-0,37$) и понижает ее в *мета*-положении (σ -константа для *мета*-положения равна $+0,12$) [11]. Таким образом, с позиций кулоновских взаимодействий, реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре фенола, ориентированные на *пара*-положение, должны протекать быстрее, чем с бензолом. *Мета*-положение фенола должно быть менее активным.

С позиций орбитальных взаимодействий реакционная способность определяется различиями в энергиях высших занятых МО донорной молекулы и низших свободных МО акцепторных частиц. Фенол, по

сравнению с бензолом, обладает повышенными электродонорными свойствами. Если потенциал ионизации бензола составляет 9,25 эВ, то потенциал ионизации фенола равен 8,50 эВ [12]. Повышенные электродонорные свойства фенола приводят к тому, что его реакции с электрофильными агентами протекают намного быстрее, чем с бензолом.

В табл. 5.1 приведены величины сродства к электрону ряда алкильных катионов.

Таблица 5.1

Сродство к электрону (E_A) алкильных катионов [13]

Карбениевый ион	E_A , эВ
CH_3^+	9,84
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$	8,51
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^{\text{H}_2}-\text{CH}_2^+$	8,43
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^{\text{H}_2}-\text{C}^{\text{H}_2}-\text{CH}_2^+$	8,50
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^{\text{H}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3^+$	7,69
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^{\text{H}_2}-\text{C}^{\text{H}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3^+$	7,41
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}^{\text{CH}_3}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3^+$	6,93

Из приведенных в табл. 5.1 данных следует, что сродство к электрону алкильных катионов уменьшается при переходе от первичных к третичным катионам, что и вызывает понижение их реакционной способности в реакциях электрофильного замещения с участием ароматических соединений. Уменьшение сродства к электрону с увеличением количества алкильных групп у карбениевого центра связано с тем, что алкильные группы являются электронодонорными заместителями. Электрофильная константа (σ^+) для метильной группы равна $-0,311$. Поэтому увеличение количества алкильных групп у электрофильного центра карбениевых ионов, естественно, будет понижать их электроноакцепторные свойства и, как следствие, их реакционную способность с нуклеофильными агентами.



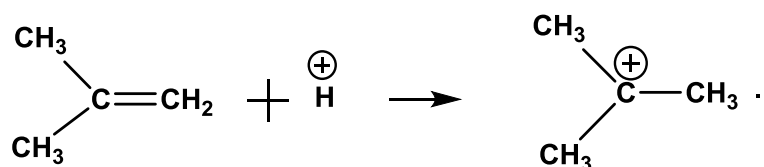
Энергии анионной локализации для *орто*- и *пара*-положений фенола меньше, чем для бензола [14], что должно приводить к повышенной активности фенола по сравнению с бензолом.

Таким образом, кулоновские, межорбитальные донорно-акцепторные, локализационные эффекты должны приводить к большей реакционной способности фенола по сравнению с бензолом. Это явление действительно наблюдается экспериментально. Например, при метилировании смеси фенола и бензола, взятых в мольном соотношении 2:6, метанолом в присутствии *H*-нафтона (сульфированного политетрафторэтилена) было получено лишь 2,3 % толуола (образуется при метилировании бензола) и 75,2 % крезолов и 22,5 % диметилфенолов (образуются при метилировании фенола) [15].

Предпочтительными реакционными центрами при электрофильной атаке на молекулу фенола являются атом кислорода и *орто*- и *пара*-положения ароматического ядра.

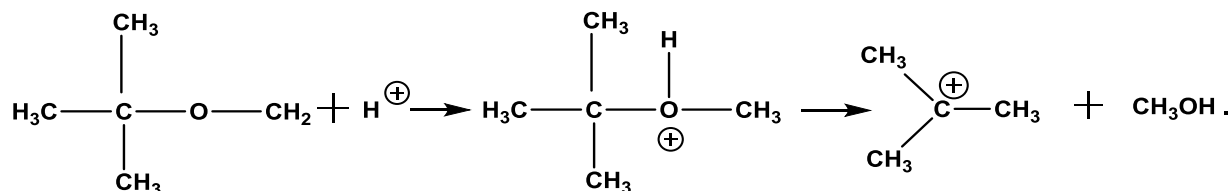
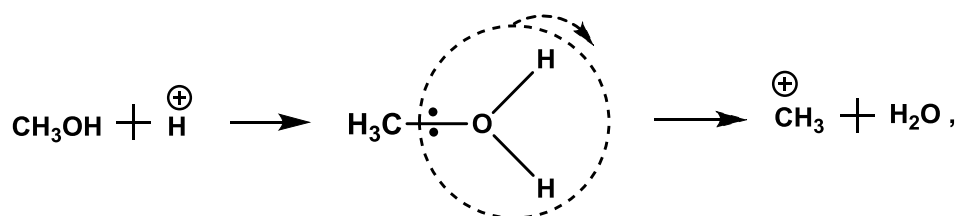
5.2. Алкилирующие фенолы агенты

Как правило, непосредственно алкилирующими фенолы агентами являются карбениевые ионы. Их генерация может осуществляться различными способами [16] Широко распространенным методом является взаимодействие непредельных соединений с протонными кислотами, например:

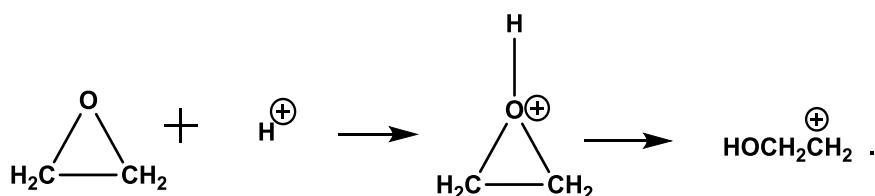


Взаимодействие спиртов, простых эфиров с протонными кислотами также является методом генерации карбениевых ионов, например:

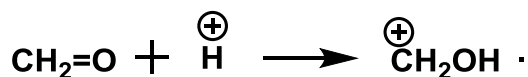




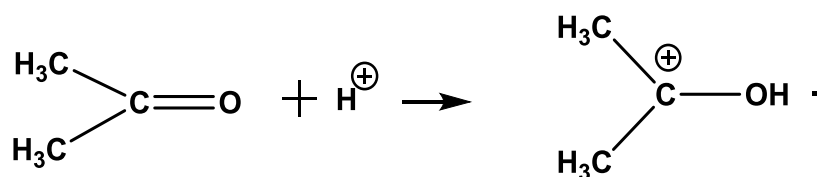
При взаимодействии оксиранов с кислотами Бренстеда–Лаури образуются оксиэтильные карбениевые ионы, например:



Альдегиды реагируют с протонными кислотами, образуя оксиметильные катионы, которые играют ключевую роль в образовании фенолальдегидных смол, например:

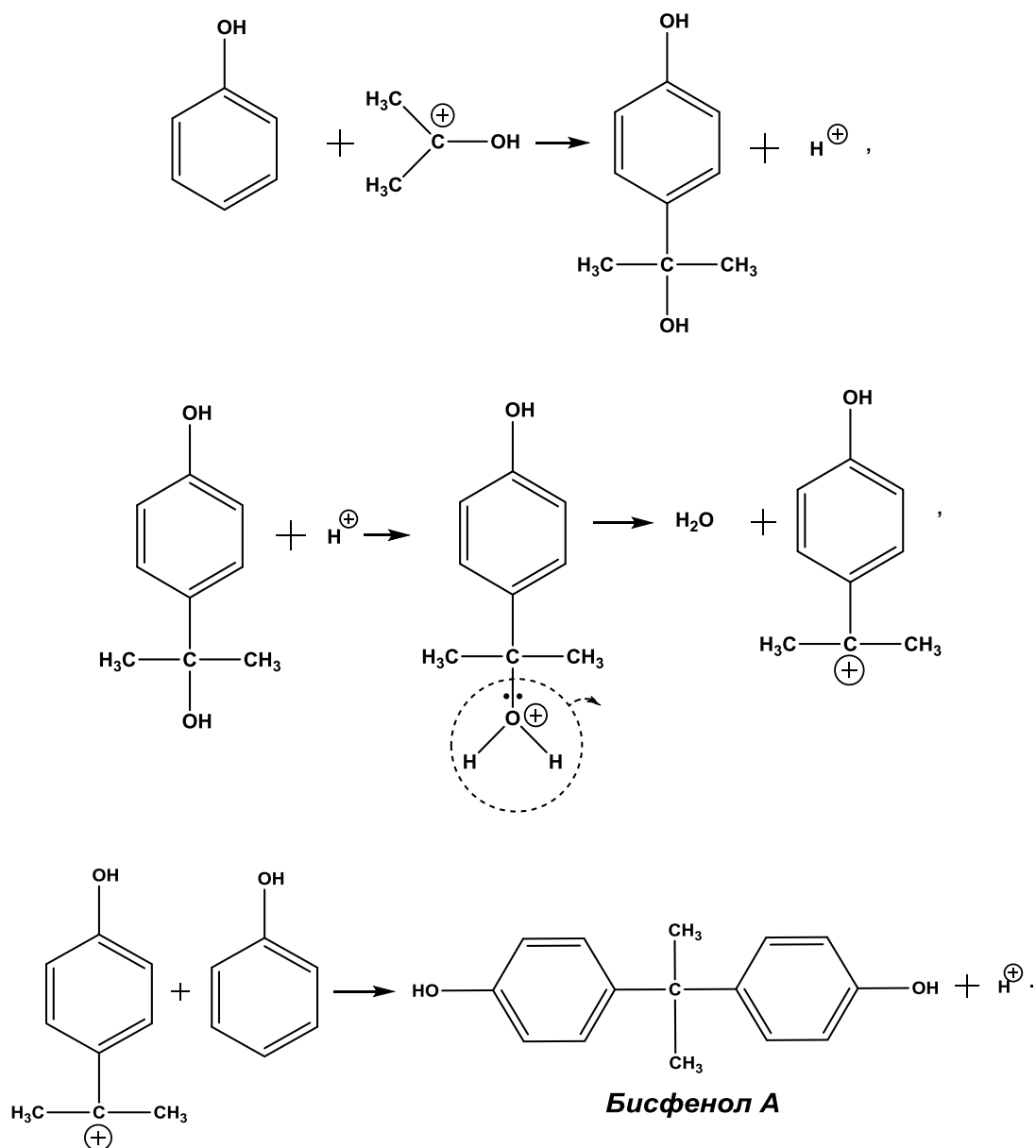


Сходным образом с протонными кислотами реагируют и кетоны:



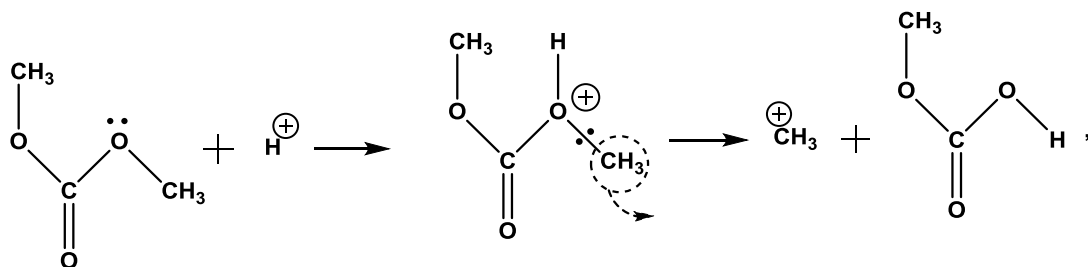
Кислотнокатализируемая конденсация фенола с ацетоном является методом получения 2,2-ди(4¹-гидроксифенил) пропана (бисфенола А) [17]:

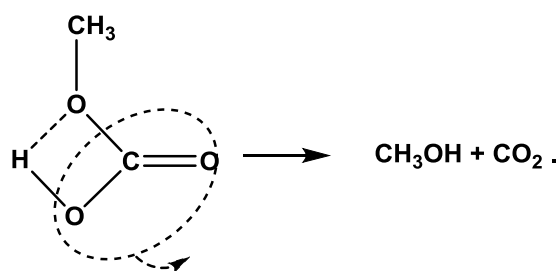




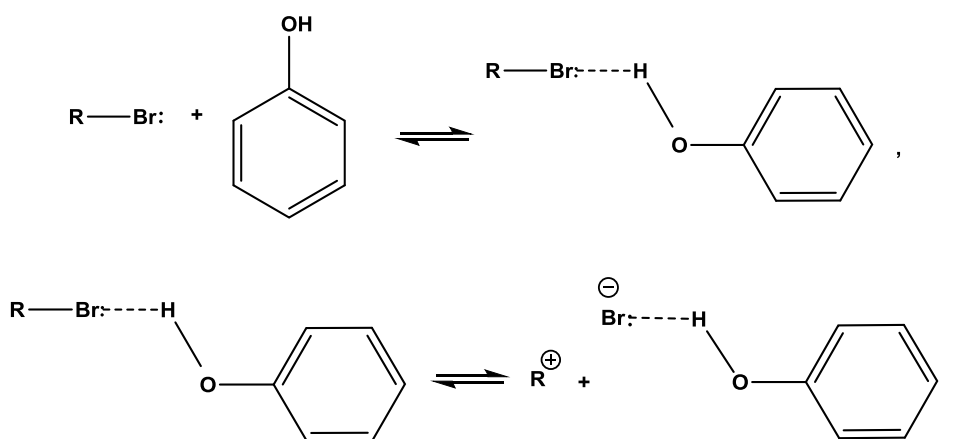
Крупным производителем бисфенола А из фенола и ацетона является ПАО «Казаньоргсинтез», где на его основе бесфосгенным способом получают поликарбонаты.

В присутствии кислот в качестве алкилирующих соединений могут выступать органические карбонаты [18, 19], например:



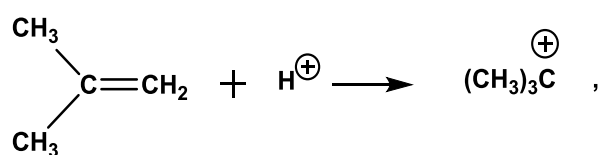


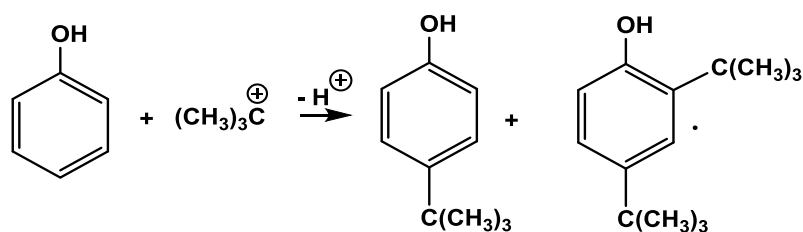
Галоидные алкилы иногда выступают в качестве алкилирующих фенолы реагентов в отсутствие каких-либо катализаторов [20, 21]. Генерация алкильных катионов в этом случае осуществляется в результате гетеролиза связи *C-Hal*, чему способствуют водородные связи между атомом галогена в галоидном алкиле и протоном в гидроксильной группе фенола, например:



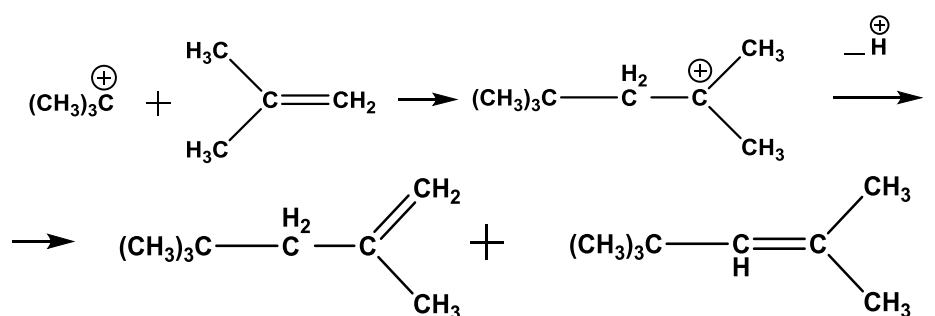
5.3. Катализаторы алкилирования фенолов

Исторически первоначально в качестве катализаторов в процессах алкилирования фенолов использовались минеральные кислоты. Так, например, в работе [23] показано, что при смешении 1 моля фенола с 1.78 моль изобутилена при 100 °С в присутствии 89 % фосфорной кислоты образуется с выходом 40 % *n*-*трет*-бутилфенол и 30 % 2,4-ди-*трет*-бутилбензол:



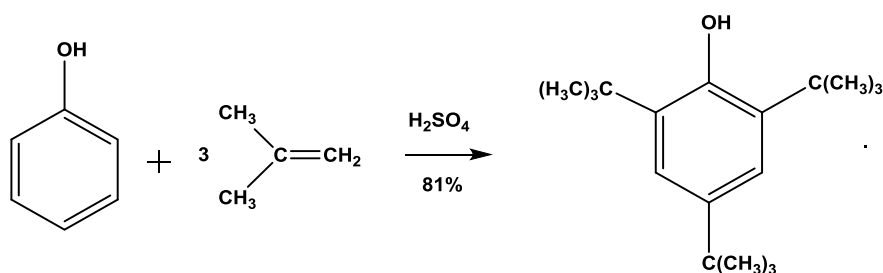


Процесс осложняется димеризацией изобутилена:



Каждое из неопределенных соединений получаемой смеси, называемой диизобутиленом, также участвует в алкилировании фенола. Это приводит к образованию побочных продуктов в процессе алкилирования фенола изобутиленом.

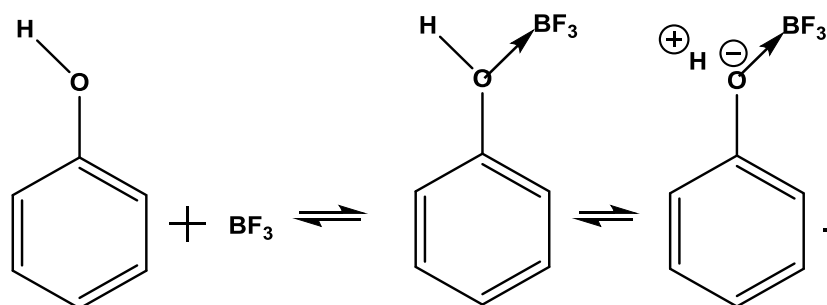
В работе [24] взаимодействием фенола и изобутилена, взятых в мольных соотношениях 1:3 в присутствии серной кислоты при 50 °C за 7 ч был получен 2,4,6-три-*tert*-бутилфенол с выходом 81 %:



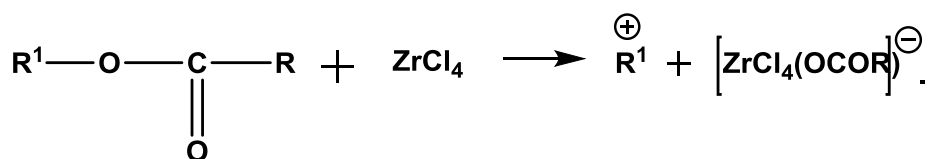
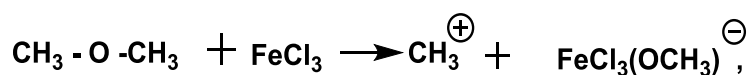
Высокая коррозионная активность минеральных кислот привела к тому, что их перестали использовать в качестве катализаторов в процессах алкилирования фенолов. Широкое распространение в этих процессах в качестве катализаторов стали находить твердые кислоты, коррозионная активность которых значительно ниже жидких минеральных кислот. Использование таких кислот предполагает, что в реакциях будет наблюдаться гетерогенный катализ.

В качестве таких гетерогенных катализаторов были предложены твердые кислоты Бренстеда–Лаури: гетерополикислоты [25, 26], катионообменные смолы [27, 28], различные цеолиты [29–32]. Иногда процессы алкилирования фенолов ведут вообще в отсутствие катализаторов. Как правило, такого типа взаимодействия проводят при высоких температурах. С повышением температуры константы диссоциации фенолов возрастают [33]. При повышенных температурах в качестве кислоты Бренстеда–Лаури выступают сами молекулы фенолов.

В качестве катализаторов могут быть использованы кислоты Льюиса. Их взаимодействие с гидроксильными группами фенола приводит к образованию кислот Бренстеда–Лаури с повышенной кислотностью, например:

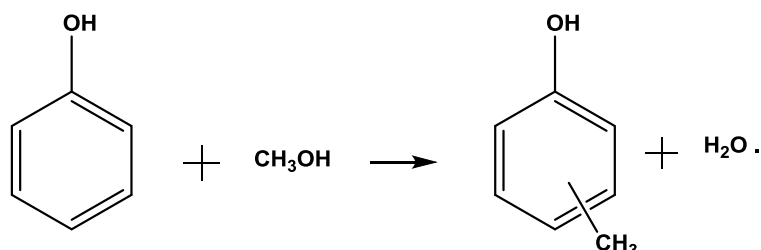


Карбениевые ионы могут быть непосредственно генерированы из галоидных алкилов, простых и сложных эфиров при их взаимодействии с кислотами Льюиса:



5.4. Термодинамика алкилирования фенола

В табл. 5.2 приведены термодинамические параметры реакций алкилирования фенола метанолом, приводящих к образованию изомерных крезолов (метилфенолов):



Необходимые для вычислений термодинамические данные по реагентам и продуктам данного превращения взяты из работы [34].

Таблица 5.2

Изменения свободных энергий Гиббса (ΔG , ккал/моль), энтальпий (ΔH , ккал/моль) и константы равновесия реакций (K_p) в реакции алкилирования фенола метанолом при разных температурах (К) в газовой фазе

Параметр	п-Крезол	м-Крезол	о-Крезол
ΔG_{298}	-15,32	-17,63	-16,80
ΔG_{400}	-14,89	-17,42	-16,63
ΔG_{500}	-14,52	-17,28	-16,55
ΔH_{298}	-16,62	-18,28	-17,39
ΔH_{400}	-16,42	-18,08	-17,07
ΔH_{500}	-16,24	-17,89	-16,78
K_{p298}	$1,72 \cdot 10^{11}$	$8,52 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
K_{p400}	$1,37 \cdot 10^8$	$3,30 \cdot 10^9$	$1,22 \cdot 10^9$
K_{p500}	$2,22 \cdot 10^6$	$3,58 \cdot 10^7$	$1,72 \cdot 10^7$



Из приведенных в табл. 5.2 данных следует:

– все реакции образования изомерных крезолов из фенола и метанола протекают экзотермично и в рассмотренном интервале температур характеризуются отрицательными величинами стандартных величин энергий Гиббса;

– константы равновесия процессов образования изомерных крезолов уменьшаются с повышением температуры. Однако они остаются большими даже при высоких температурах. Это обстоятельство позволяет интенсифицировать процесс получения алкилированных фенолов использованием повышенных температур;

– термодинамическая предпочтительность образования изомерных крезолов уменьшается в ряду



В реакциях алкилирования фенола по ароматическому ядру, как правило, образуются только незначительные количества *мета*-изомера, а основная масса продуктов представлена *орто*- и *пара*-изомерами. Эти данные указывают на то, что изомерный состав получаемых продуктов при алкилировании фенола соответствует не термодинамическому контролю превращений, а кинетическому. Преимущественная атака *о*- и *п*-положений карбениевыми ионами фенола связана с особенностями строения его высшей занятой молекулярной орбитали, которые уже обсуждались выше.

Как уже указывалось выше, нуклеофильным центром, способным реагировать с карбениевыми ионами, в молекуле фенола является также атом кислорода в гидроксильной группе. В этой связи представляет интерес сопоставление термодинамических параметров *С*- и *О*-алкилирования фенола. В табл. 5.2 приведены термодинамические параметры реакции метанола с фенолом, приводящей к образованию анизолу [34, 35]:

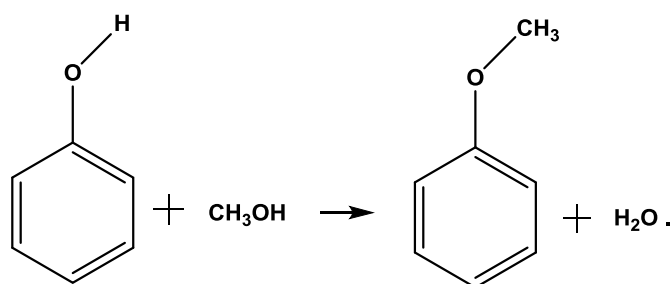


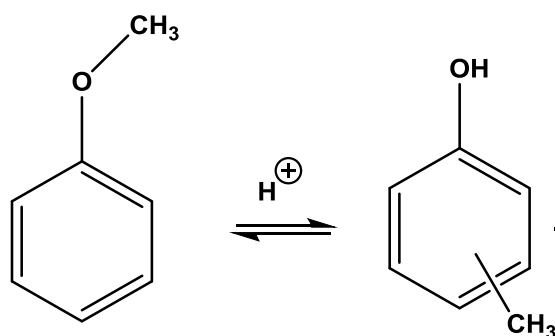
Таблица 5.3

Изменения энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль), и константы равновесия (K_p) в реакции фенола с метанолом с образованием анизола при разных температурах в газовой фазе [34, 35]

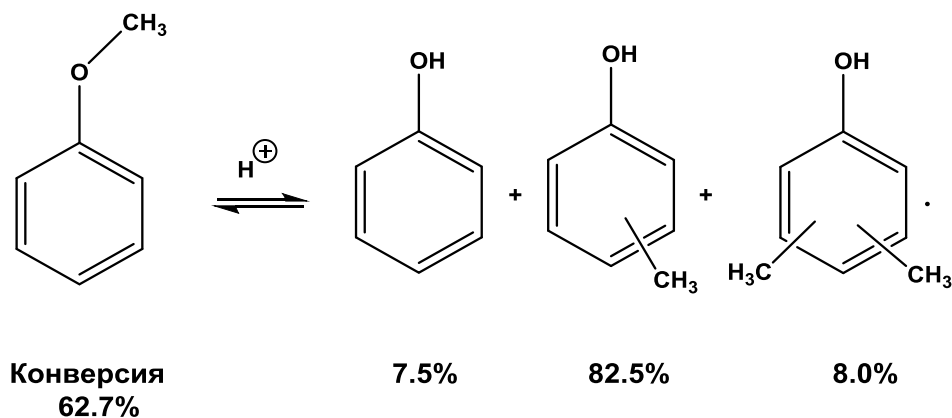
Температура, К	ΔG	K_p
298	-8.33	$1,29 \cdot 10^6$
400	-8.19	$3,00 \cdot 10^4$
500	-8.05	$3,30 \cdot 10^3$

Как следует из данных, приведенных в табл. 5.3, *O*-алкилирование фенола сопровождается меньшим выигрышем в свободной энергии Гиббса по сравнению с реакциями *C*-алкилирования. Процесс образования анизола характеризуется существенно меньшими величинами констант равновесия по сравнению с реакциями *C*-алкилирования (табл. 5.2). Константы равновесия образования анизола так же, как и реакций получения крезолов из метанола и фенола, уменьшаются с увеличением температуры. Образование анизола является по сравнению с процессами синтеза крезолов менее экзотермичной реакцией: энтальпия взаимодействия фенола с метанолом с образованием анизола составляет при 298 К – 8,75 ккал/моль [34, 35].

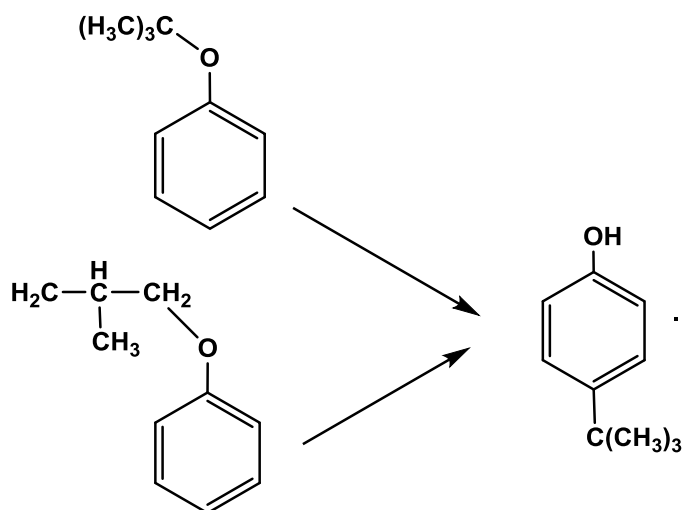
Таким образом, из различий термодинамических параметров образования продуктов *O*- и *C*-алкилирования возникает посылка, что, если в ходе алкилирования фенолов будут возникать *O*-алкилированные соединения, то они могут вследствие обратимости реакции их образования изомеризовываться в *C*-алкилпроизводные фенолов:



Высказанное положение находится в полном соответствии с существующими экспериментальными данными. Например, анизол при температуре 330 °С в присутствии цеолитного катализатора Pd / Н-морденит и молекулярного водорода (спилlover водорода!) образует фенол, крезолы и ксиленолы (диметилфенолы) [36]:



Подобные же результаты получены при изомеризации анизола на цеолите HY [37] *Трет*-бутиловый и изобутиловый эфиры фенола в присутствии хлористого алюминия дают один и тот же продукт – *п-трет*-бутилфенол [38]:



В работе [39] определены энтальпии образования различных изомеров *трет*-бутилфенола. Эти результаты совместно с данными работы [34] позволяют вычислить энтальпии алкилирования фенола изобутиленом (табл. 5.4).

**Энтальпии алкилирования фенола изобутиленом
в газовой фазе при 298 К**

Реакция	$-\Delta H$, ккал/моль
Фенол + изобутилен \rightarrow 2- <i>трет</i> -бутилфенол	17,07
Фенол + изобутилен \rightarrow 3- <i>трет</i> -бутилфенол	20,25
Фенол + изобутилен \rightarrow 4- <i>трет</i> -бутилфенол	17,70
4-Трет-бутилфенол + изобутилен \rightarrow 2,4-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	18,90
2-Трет-бутилфенол + изобутилен \rightarrow 2,4-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	19,53
2-Трет-бутилфенол + изобутилен \rightarrow 2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	16,83

С позиций изменения энтальпий реакций позиционная предпочтительность образования изомеров моно-трет-бутилфенолов образует ряд

мета > *пара* > *орто*.

С термодинамических позиций при алкилировании фенола метанолом было более предпочтительным образование *орто*-крезола по сравнению с образованием *пара*-крезола (табл. 5.2). При алкилировании же фенола изобутиленом *пара*-изомер становится более предпочтительным по сравнению с *орто*-изомером. Наблюдаемое различие обусловлено тем, что *трет*-бутильный радикал в *орто*-положении вызывает стерические взаимодействия с гидроксильной группой. Эти взаимодействия отсутствуют, если *трет*-бутильная группа находится в *мета*- или *пара*-положениях фенола.

Алкилирование 2- и 4-*трет*-бутилфенолов с образованием 2,4-ди-*трет*-бутилфенола является более предпочтительным, чем *орто*- и *пара*-алкилирование фенола. Наименее предпочтительной реакцией является алкилирование 2-*трет*-бутилфенола с образованием 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, в котором стерические взаимодействия *трет*-бутильных фрагментов с гидроксильной группой наиболее высоки.

Как уже указывалось выше, для алкилирования фенолов могут быть использованы различные соединения. В этой связи возникает вопрос, как термодинамические параметры реакций алкилирования фенолов зависят



от структуры алкилирующего агента? В табл. 5.5 приведены термодинамические параметры реакций этилирования фенола различными реагентами с образованием 4-этилфенола. Используются термодинамические параметры соединений, приведенные в работе [34]. Энтропии диэтилкарбоната и 4-этилфенола, которые отсутствовали в литературе, были рассчитаны нами квантово-химическим методом функционала плотности B3LYP/6-311G++(d, f, p). Эти энтропии для состояния идеального газа при 298 К соответственно равны 114,94 и 110,35 кал/К·моль.

Таблица 5.5

Энтальпии (ΔH , ккал/моль), энтропии (ΔS , кал/К·моль), свободные энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) и константы равновесия (K_p) реакций этилирования фенола с образованием 4-этилфенола при 298К в газовой фазе

Реакция	ΔH	ΔS	ΔG	K_p
$C_6H_5OH + CH_2=CH_2 \rightarrow 4-C_2H_5C_6H_4OH$	-24,02	-17,53	-18,80	$6.83 \cdot 10^{13}$
$C_6H_5OH + CH_3CH_2OH \rightarrow 4-C_2H_5C_6H_4OH + H_2O$	-13,20	12,49	-25,99	$1.34 \cdot 10^{19}$
$C_6H_5OH + (C_2H_5O)_2CO \rightarrow 4-C_2H_5C_6H_4OH + C_2H_5OH + CO_2$	-9,19	38,59	-20,68	$1.66 \cdot 10^{15}$
$C_6H_5OH + (C_2H_5)_2O \rightarrow 4-C_2H_5C_6H_4OH + C_2H_5OH$	-7,36	20,56	-13,49	$8.45 \cdot 10^9$
$C_6H_5OH + CH_3CH_2Cl \rightarrow 4-C_2H_5C_6H_4OH + HCl$	-6,88	13,63	-10,94	$1.12 \cdot 10^8$

Из данных табл. 5.5 следует, что наиболее экзотермично протекает реакция алкилирования этиленом. В ходе реакции с участием этилена разрушается π -связь. Во всех других случаях происходит разрыв σ -связей. π -связи являются менее прочными, чем σ -связи. Это обстоятельство приводит к тому, что алкилирование этиленом сопровождается наибольшим выделением тепла. В тоже время при алкилировании этиленом из двух частиц образуется одна частица. В ходе взаимодействия происходит потеря трех поступательных и трех вращательных степеней свободы движения. Это приводит к тому, что энтропия превращения является большой отрицательной величиной. С повышением температуры вклад энтропийного члена в величину свободной энергии реакции будет возрастать, что



будет приводить к уменьшению константы равновесия. Так, ее величина для алкилирования фенола этиленом при 400 К составляет $2.12 \cdot 10^9$.

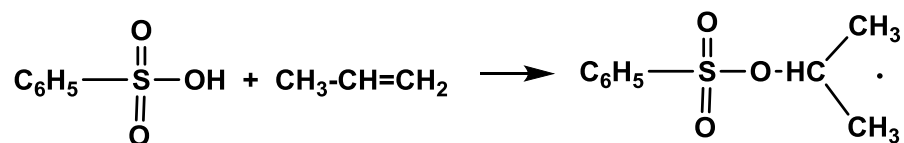
Во всех других случаях энтропии реакций положительные величины, что способствует смещению положения равновесия взаимодействий в сторону продуктов. Наиболее большая величина энтропии реакции наблюдается при алкилировании фенола диэтилкарбонатом. В ходе этого превращения система приобретает три поступательных и два вращательных степени свободы движения.

Все реакции характеризуются большими величинами констант равновесия, которые остаются таковыми и при повышенных температурах. Это обстоятельство позволяет интенсифицировать процесс алкилирования фенола путем повышения температуры.

5.5. Механизм *O*- и *C*-алкилирования фенола

Стадии, приводящие к образованию *O*-алкилированных производных фенолов в их реакциях с карбениевыми ионами, уже были рассмотрены выше. Они включают на первом этапе образование ониевого иона. Отщепление протона от них приводит к *O*-алкилпроизводным фенола. Синтетические методы получения *O*-производных фенола подробно описаны в работе [40]. Изомеризация простых эфиров фенолов является методом получения *C*-алкилпроизводных фенола.

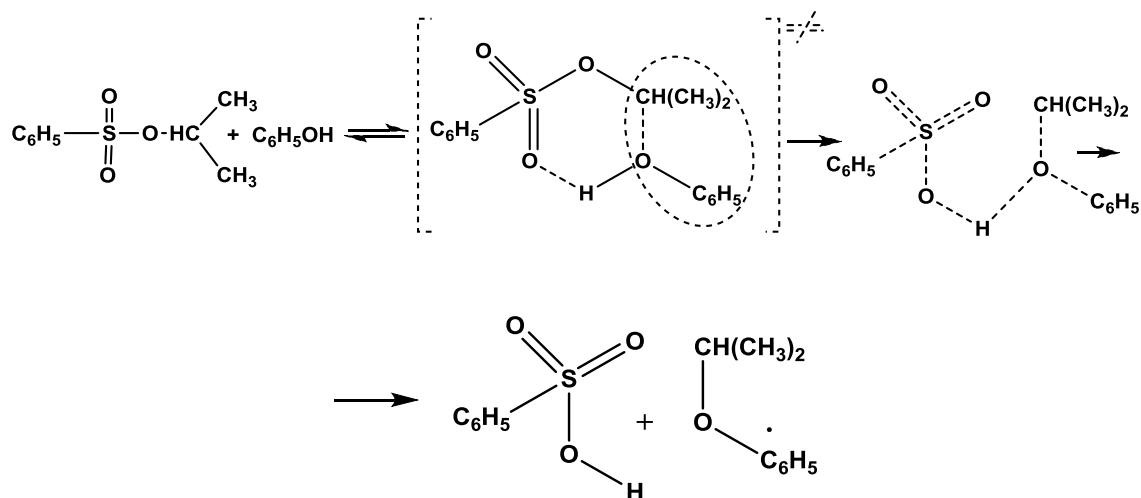
Не всегда процессы образования *C*-алкилпроизводных фенола аналогичны реакциям алкилирования бензола. В работе [41] квантово-химическим методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) изучена реакция пропилена с фенолом при катализе бензолсульфокислотой. Фенол одновременно рассматривался как реакционная среда. Вычисления показали, что на первой стадии с большим выделением энергии образуется изопропиловый эфир бензолсульфокислоты:



Этот процесс сопровождается существенным понижением энергии системы (рис. 5.6). Дальнейшие превращения протекают с участием



этого эфира. *O*-Алкилирование фенола протекает по механизму бимолекулярного замещения у насыщенного атома углерода S_N2:



Реакция сопровождается образованием послереакционного комплекса, который представляет собой комплекс с водородной связью.

Энергетический профиль образования изопропилового эфира фенола из фенола и пропилена в присутствии бензолсульфокислоты приведен на рис. 5.6.

Эффективная энергия активации этого процесса составляет 12,92 ккал/моль.

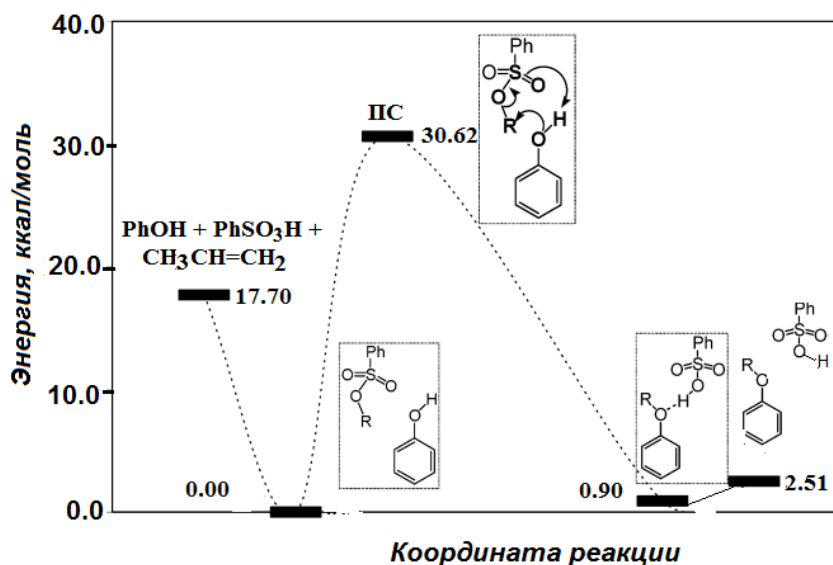
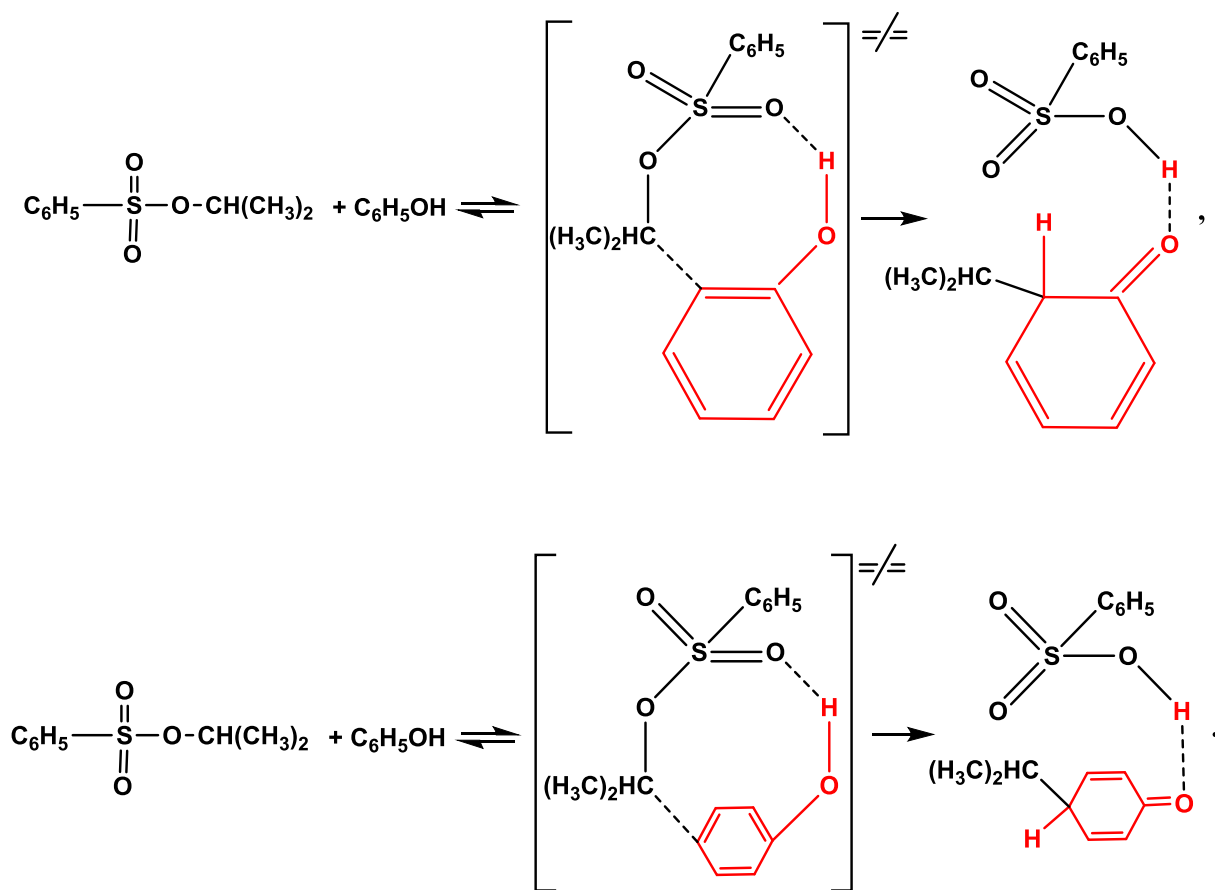


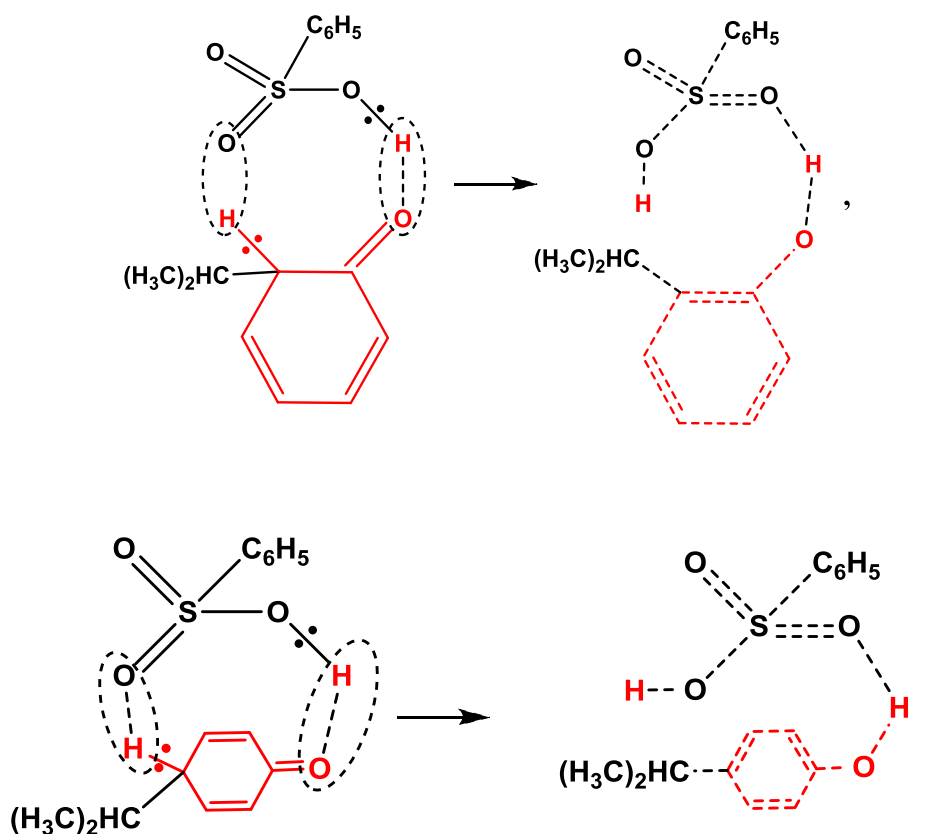
Рис. 5.6. Энергетический профиль *O*-алкилирования фенола пропиленом при катализе бензолсульфокислотой в среде фенола [41]
 $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$

Таким образом, в рассматриваемом превращении *O*-алкилирование фенола осуществляется под действием электронейтрального соединения – изопропилового эфира бензолсульфокислоты. Реакция не включает промежуточного образования соединений ионного характера. Взаимодействие протекает через согласованное циклическое переходное состояние, в котором разрыв старых и образование новых связей происходят одновременно. Молекулы реагентов через одно переходное состояние переходят в продукты реакции.

Этот же изопропиловый эфир бензолсульфокислоты способен атаковать ароматическое ядро с образованием *орто*- и *пара*-изопропилфенолов. Эти реакции, также протекающие через согласованные циклические переходные состояния, приводят уже к образованию промежуточных продуктов – производных 1,3- и 1,4-циклогексадиенонов:

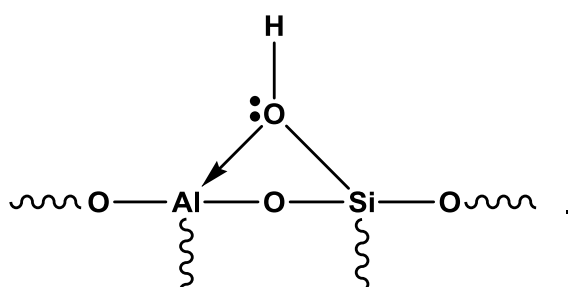


Дальнейшие превращения, приводящие к образованию *C*-алкилпроизводных фенола, также протекают через циклические согласованные переходные состояния:



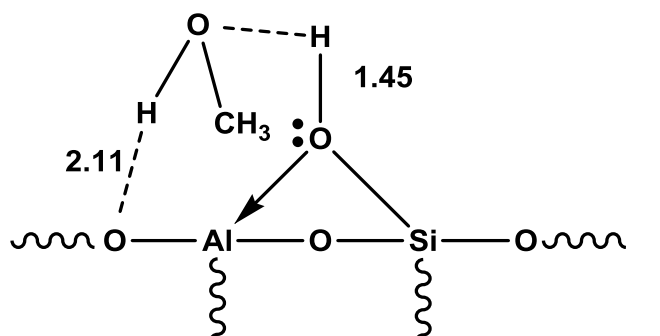
Лимитирующими скорость реакций являются стадии образования циклогесадиеноновых производных. Энергии активации для образования производных 1,3- и 1,4-циклогексадиенонов в среде фенола составляют соответственно 18,0 и 22,4 ккал/моль [41]

Особый интерес представляет механизм алкилирования фенолов при катализе цеолитами. Эти превращения протекают в полости алюмосиликатов. Молекулы реагентов, находящиеся в этих полостях, теряют способность к свободным поступательным и вращательным движениям. Вероятность столкновений молекул реагентов в полости цеолитов многократно возрастает по сравнению с гомогенными реакциями в растворе или в газовой фазе. Данные обстоятельства способствуют протеканию реакции. Как уже отмечалось выше, каталитически активным кислотным бренстедовским центром в цеолитах является фрагмент

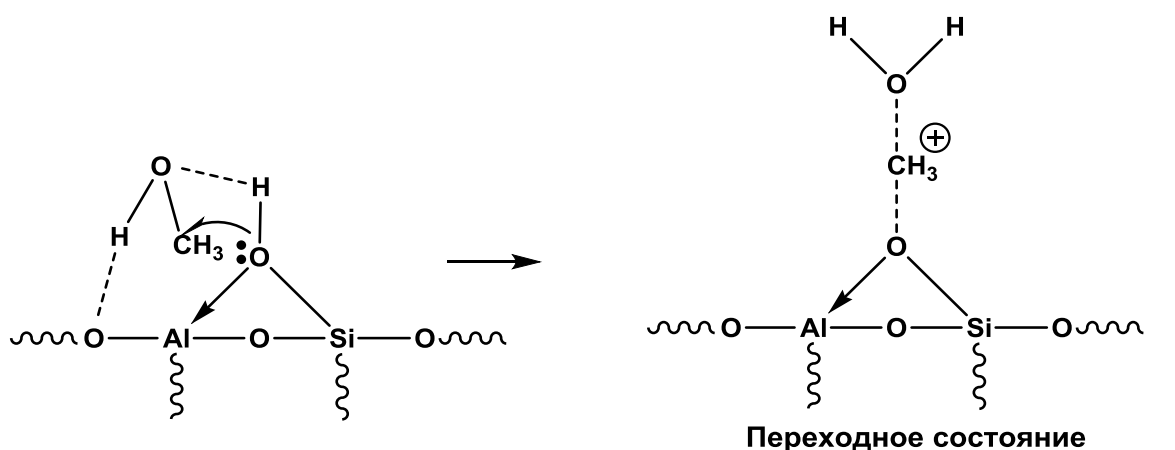


В работе [42] квантово-химическим методом B3LYP/6-31G(d,p):UFF рассмотрены особенности алкилирования фенола метанолом на цеолите *H-FAU* (цеолит марки X).

Первоначально в полости цеолита адсорбируется метанол, который удерживается в ней двумя водородными связями длиной 2,11 и 1,45 Å:



Далее атом кислорода цеолита атакует атом углерода метанола. В ходе этого взаимодействия происходит нуклеофильное замещение гидроксильной группы у насыщенного атома углерода (механизм S_N2). Процесс включает разрыв связи между атомом углерода и атомом кислорода гидроксильной группы метанола и образование новой связи между атомом кислорода при атоме кремния и атомом углерода в метаноле. Реакция протекает согласованно: разрыв старой и образование новой связей происходят одновременно.



При спуске с вершины активационного барьера идет пространственное разделение молекулы воды метильного катиона. Этому способствует образование водородной связи между атомами кислорода каркаса цеолита и атомом водорода молекулы воды. Однако при этом сохраняется некоторое донорно-акцепторное взаимодействие между

вакантной орбиталью метильного катиона и занятыми неподеленными парами атомными орбиталями атома кислорода молекулы воды. Эта реакция не приводит к образованию метильного катиона в качестве кинетически независимой частицы: он координирован с атомом кислорода при кремнии.

На рис. 5.7 приведены шаростержневые модели указанных структур.

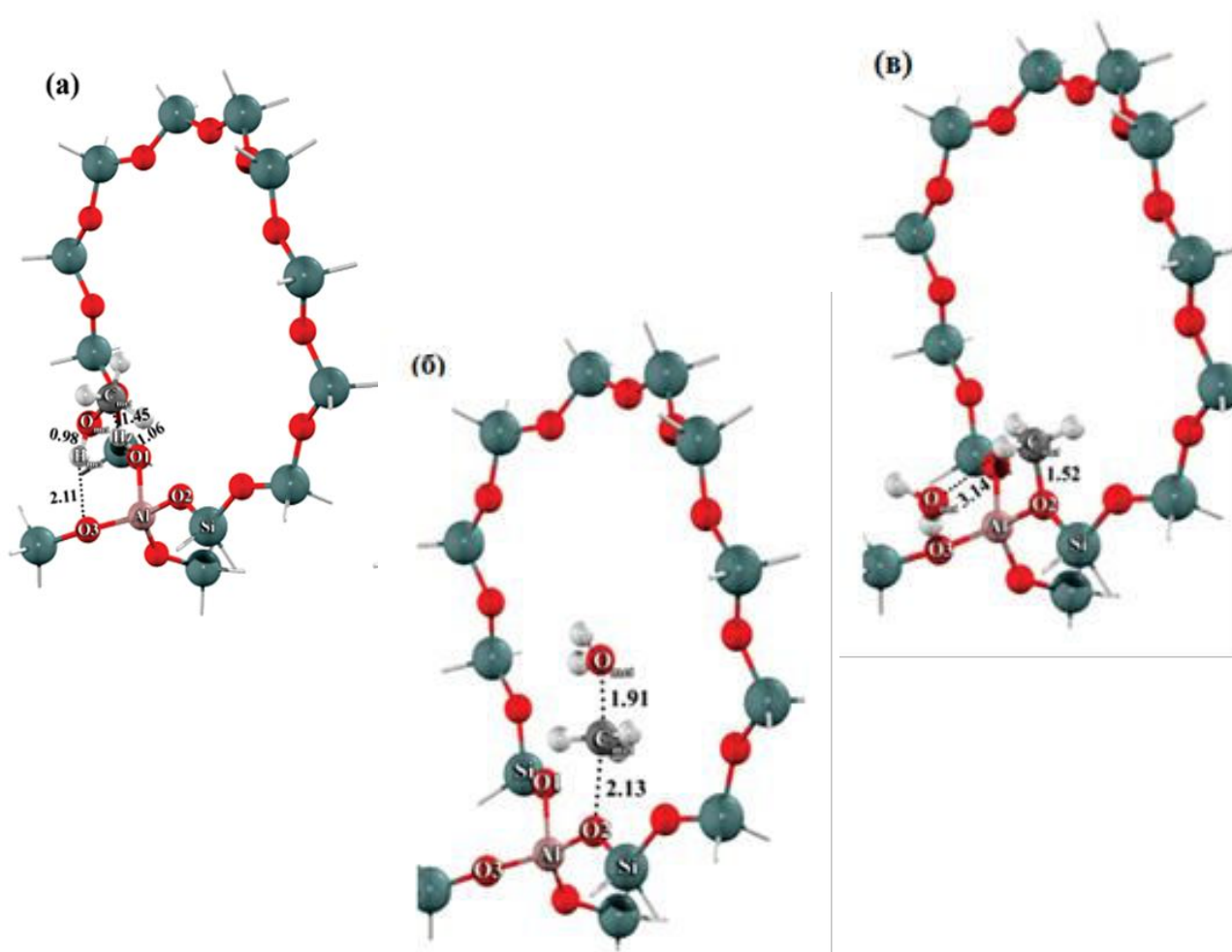


Рис. 5.7. Шаростержневые модели адсорбированного метанола в цеолите H-FAU (а), структура переходного состояния (б), и метильного катиона и воды, адсорбированных в полости цеолита (в) [42]. Приведены расстояния в Å

На рис. 5.8 приведена энергетическая диаграмма рассматриваемого процесса.

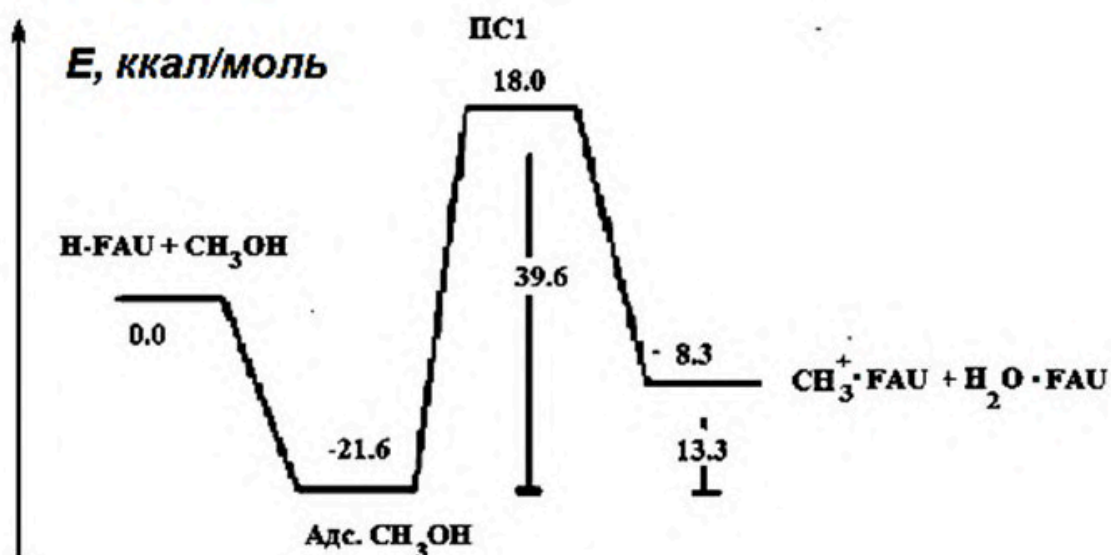


Рис. 5.8. Диаграмма изменения энергий (ккал/моль) при разложении метанола в полости цеолита H-FAU на метильный катион и воду [42]

Адсорбция метанола в полости цеолита сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Его величина составляет 21,6 ккал/моль. Переход от адсорбированного метанола до переходного состояния ПС1 на пути образования метильного катиона, захваченного неподделенными парами электронов кислорода цеолита и молекулы воды (рис. 5.7б) требует затрат 39,6 ккал/моль. Энергия активации реакции (разность энергий переходного состояния и реагентов) составляет 18,0 ккал/моль.

В целом разложение метанола с образованием метильного катиона на цеолите экзотермический процесс (энтальпия реакции – 8,3 ккал/моль, рис. 5.8). Однако адсорбированный метанол в цеолите по энергии находится ниже (–21,6 ккал/моль, рис. 5.8). Поэтому равновесие этого процесса будет смещено в сторону адсорбированного на цеолите метанола.

Дальнейшее развитие взаимодействия протекает следующим образом (рис. 5.9 и 5.10). В полость цеолита, изображенную на рис. 5.7в, диффундирует молекула фенола.

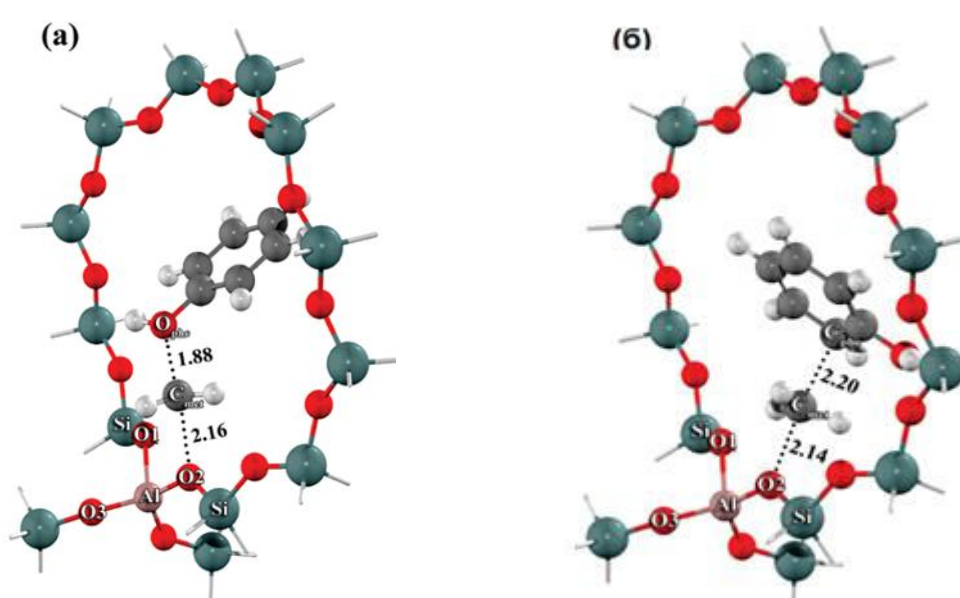


Рис. 5.9. Шаростержневые модели переходных состояний при О-метилировании фенола (PC2) (а) и орто-алкилировании фенола (PC3) (б) метанолом в полости цеолита H-FAU [42].
Расстояния приведены в Å

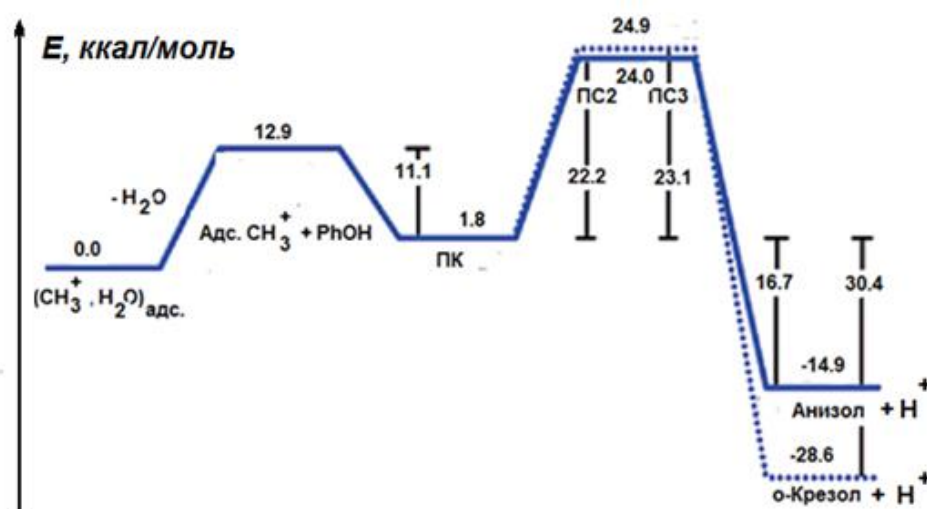


Рис. 5.10. Диаграмма изменения энергий (ккал/моль) при взаимодействии метильного катиона с молекулой фенола в полости цеолита H-FAU с образованием анизола (сплошная линия) и о-крезола (пунктир) [42]

Этот процесс требует предварительного удаления молекулы воды из полости цеолита. Десорбция молекулы воды из полости цеолита является эндотермическим процессом, что требует затрат энергии, равной

12,9 ккал/моль (рис. 5.10). Молекула фенола образует с метильным катионом предреакционный комплекс (ПК), который через переходные состояния ПС2 и ПС3, энергии которых различаются на величину менее чем 1 ккал/моль (рис. 5.10), образует соответственно анизол и *о*-крезол. На рис. 5.9 приведены шаростержневые модели указанных переходных состояний. Характер взаимной ориентации молекулы фенола и метильного катиона в полости цеолита таков, что электрофильной атаке становятся доступными только атом кислорода гидроксильной группы фенола и атом углерода в *орто*-положении ароматического ядра. Остальные атомы углерода (*пара*- и *мета*-атомы) пространственно удалены от метильного катиона, который удерживается у атома кислорода фрагмента цеолита за счет межорбитальных донорно-акцепторных взаимодействий.

Различие в энергиях переходных состояний (ПС2 и ПС3) (рис. 5.10) приводит к тому, что при 298 К скорость образования анизола в 4,57 раз превосходит скорость образования *о*-крезола. Таким образом, при кинетическом контроле реакции (когда состав продуктов определяется высотами активационных барьеров) в рассматриваемом превращении основным продуктом должен быть анизол.

Реакция образования *о*-крезола является намного более экзотермичной, чем взаимодействие, приводящее к анизолу.

При термодинамическом контроле реакции (т. е. тогда, когда реакционная смесь доводится до состояния равновесия) основным продуктом превращения должен быть *о*-крезол. Полученные результаты полностью согласуются с проведенным выше независимым термодинамическим анализом.

5.6. Кинетические закономерности

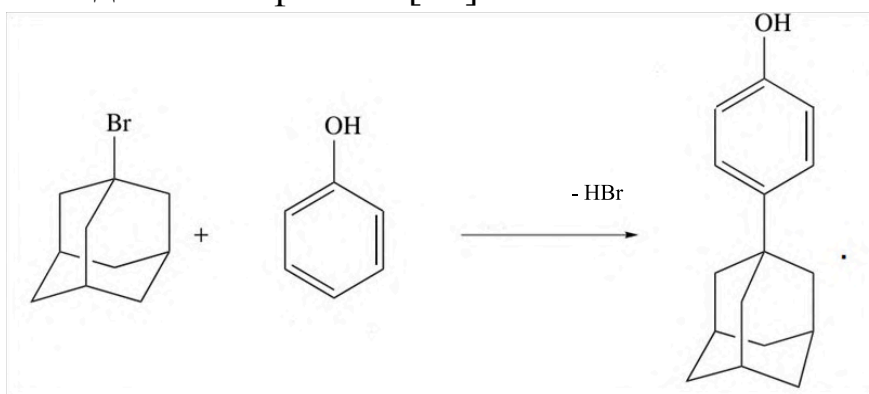
О- и С-алкилирования фенолов.

Орто-пара-селективность алкилирования

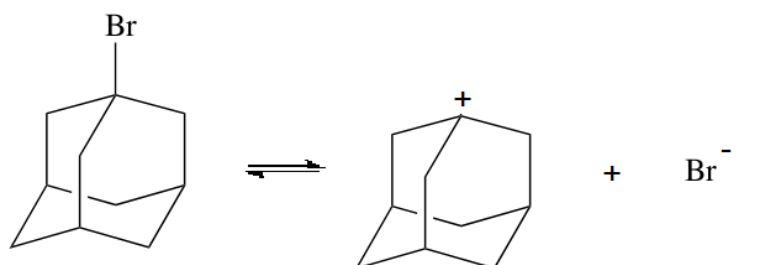
На *орто*- и *пара*-селективность алкилирования фенолов значительное влияние оказывают стерические препятствия. Третичные, пространственные, алкильные катионы реагируют с фенолом образуя *пара*-замещенные изомеры. Так, например, 1-бромадамантан взаимодействует с фенолом в *орто*-дихлорбензоле при нагревании до 100–



120 °С в течение 24 ч в отсутствие каких-либо катализаторов с образованием 4-адамантилфенола [43]:

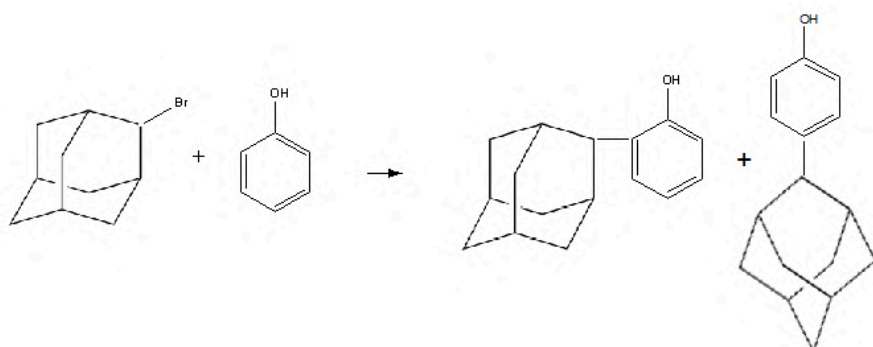


В данной реакции 1-бромадамантан на первой стадии диссоциирует по механизму S_N1 с образованием 1-адамантильного катиона и бром-аниона:



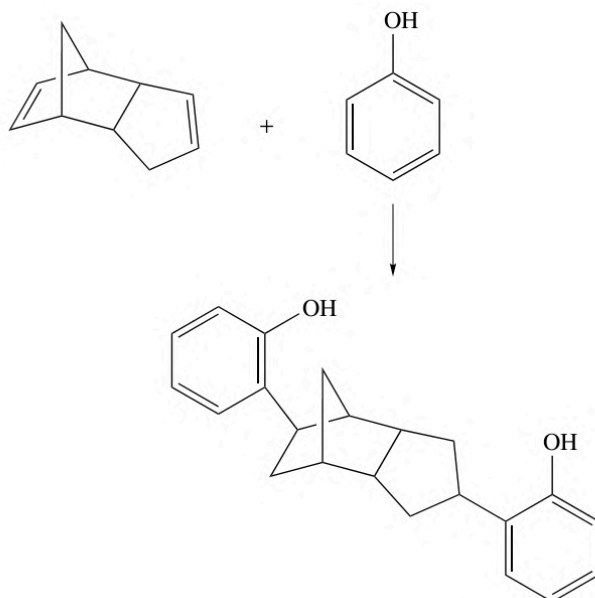
Отсутствие образования *орто*-замещенного фенола в данной реакции можно объяснить стерическими препятствиями при приближении 1-адамантильного катиона к *орто*-атому углерода фенола.

Вторичные карбениевые ионы предъявляют менее строгие стерические требования. Реакции с ними протекают с образованием *орто*- и *пара*-замещенных фенолов. Например, 2-бромадамантан в отсутствие катализаторов реагирует с фенолом при нагревании в течение 3 суток при 100–120 °С с образованием 18 % *пара*- и 46 % *орто*-замещенного фенола [44]:



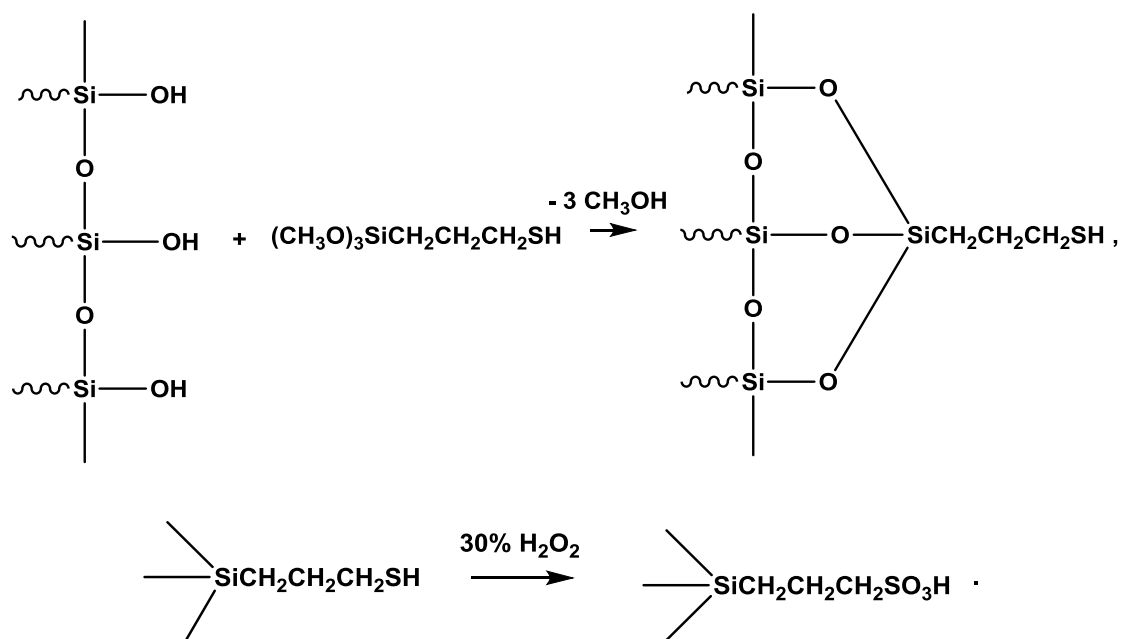
Сходным образом реагируют с фенолом такие вторичные бромиды, как циклогексилбромид, 2-бромнорборнан [44].

Эндо-дициклопентадиен при катализе эфиром трехфтористого бора при нагревании в течение 1 ч при 40 °С и затем в течение 3 ч при 120 °С по обеим кратным связям присоединяет фенол по *орто*-атомам углерода [45]:



Все приведенные выше примеры относятся к реакциям, проводимым в течение продолжительного времени, и они не дают полного представления о процессах, протекающих при алкилировании фенолов. В этой связи представляют интерес данные работы [46], в которой изучены кинетические закономерности алкилирования фенола *трет*-бутиловым спиртом. В качестве катализатора в этой реакции была использована двуокись кремния, на поверхности которой была иммобилизована пропансульфо кислота. Поверхность двуокиси кремния содержит гидроксильные группы. Это обстоятельство дает возможность модифицировать их алкоксисиланами. Иммобилизованные катализаторы сохраняют все достоинства гетерогенных катализаторов (легкость отделения от реакционной массы простым фильтрованием), однако они обладают повышенной активностью по сравнению с нанесенными катализаторами. В нанесенных катализаторах каталитические центры жестко связаны с поверхностью катализатора. В иммобилизованных катализаторах каталитические центры могут совершать движения вблизи поверхности носителя, что увеличивает вероятность их столкновения

с молекулами реагентов. Получение катализатора осуществлялось в соответствии со схемой



В табл. 5.6 приведены данные кинетических экспериментов по изменению состава реакционной массы при алкилировании фенола *трет*-бутанолом в присутствии модифицированной двуокиси кремния [46].

Таблица 5.6

**Конверсия *трет*-бутанола и селективность образования продуктов при алкилировании фенола *трет*-бутанолом на сульфосодержащем SiO₂ при 120 °С [46].
Соотношение PhOH:*трет*-C₄H₉OH = 1:2 (моль)**

Время, ч	Конверсия, моль. %	Селективность образования соединений, моль. %						
		1	2	3	4	5	6	7
1	50	6	2	2	84	6	0	0
2	88	60	20	9	8	2,3	0,2	0,5
3	90	55	25	15	2	1	0,5	1,5
4	96	50	24	20	2	0,6	1,7	1,7
5	97	45	28	22	1	0,5	1,5	1,2
6	99	36	32	29	0,3	0	1,5	1,2
7	99	26	37	34	0,3	0	1,5	1,2
8	99	22	40	35	0,3	0	1,5	1,2



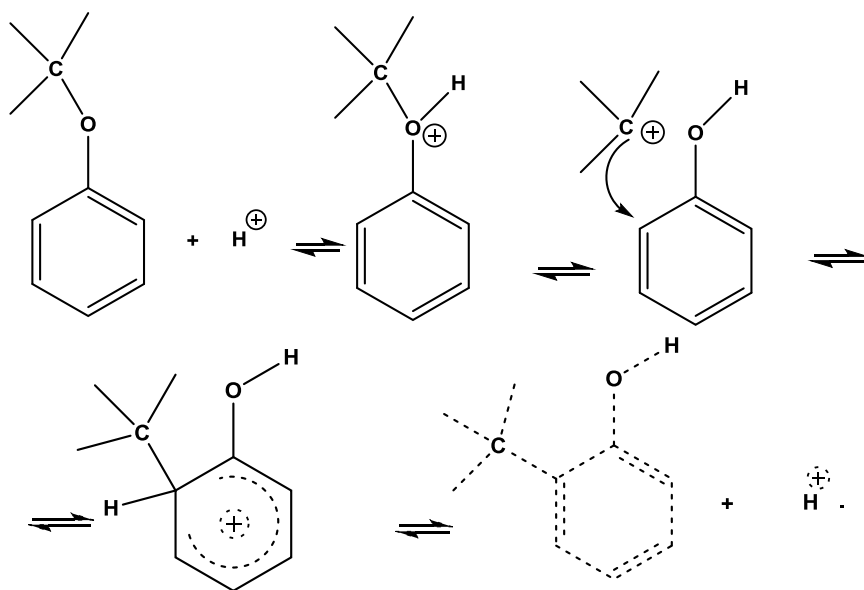
Соединения: 1 – 2-*трет*-бутилфенол; 2 – 4-*трет*-бутилфенол; 3 – 2,4-ди-*трет*-бутилфенол; 4 – фенил-*трет*-бутиловый эфир; 5 – изобутилен; 6 – 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол; 7 – 2,6-ди-*трет*-бутилфенол.

Из приведенных в табл. 5.6 данных следует, что:

– основным продуктом на первых этапах реакции является фенил-*трет*-бутиловый эфир. Его количество с увеличением продолжительности реакции резко понижается. В конце реакции фенил-*трет*-бутиловый эфир практически полностью исчезает из реакционной смеси;

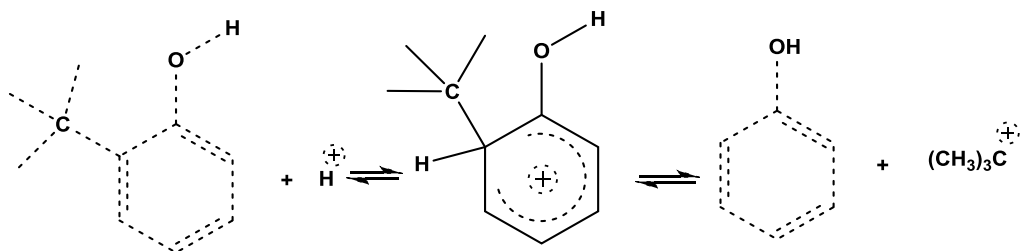
– фенил-*трет*-бутиловый эфир в основном изомеризуется в 2-*трет*-бутилфенол. Движущей силой этого процесса является то, что, как уже отмечалось выше, *О*-алкилпроизводные фенолов термодинамически являются менее стабильными, чем *С*-производные. Процесс *О*-деалкилирования сопровождается образованием промежуточного оксониевого иона, который распадается с образованием *трет*-бутильного катиона и молекулы фенола. Эти стадии прямо обратны процессу образования фенил-*трет*-бутилового эфира из *трет*-бутильного катиона и фенола. В химии существует важный *принцип микроскопической обратимости*. В соответствии с этим принципом прямая и обратная реакции протекают через одни и те же стадии с образованием одинаковых интермедиатов и переходных состояний.

Возникший в ходе кислотнокатализируемого деалкилирования фенил-*трет*-бутилового эфира, *трет*-бутильный катион оказывается в поле действия *орто*-атома молекулы фенола:

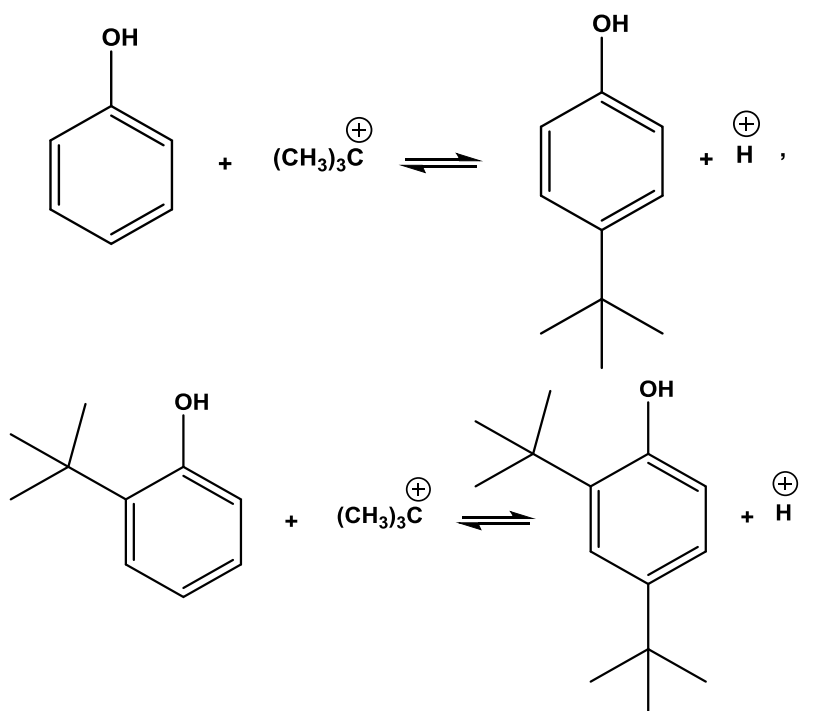


Пара-атом углерода молекулы фенола находится от электрофильного центра *трет*-бутильного катиона на существенно большем расстоянии. Данное обстоятельство приводит к тому, что фенол-*трет*-бутиловый эфир при деалкилировании образует 2-*трет*-бутилфенол. Его количество с увеличением продолжительности взаимодействия уменьшается;

– с увеличением продолжительности реакции в реакционной среде происходит накопление 4-*трет*-бутилфенола и 2,4-ди-*трет*-бутилфенола. Их образование обусловлено образованием пространственно удаленных друг от друга *трет*-бутильного катиона и молекулы фенола при деалкилировании 2-*трет*-бутилфенола:



Пространственно-разделенные (сольватно-разделенные) молекулы фенола и 2-*трет*-бутилфенола далее реагируют с образованием соответственно 4-*трет*-бутилфенола и 2,4-ди-*трет*-бутилфенола:



В реакции образуется незначительное количество изобутилена, 2,6-ди-*трет*-бутил- и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола.

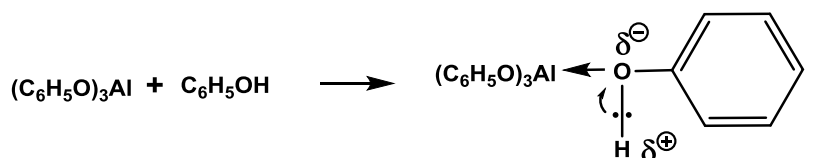
Эти результаты свидетельствуют о том, что в зависимости от того, в какой промежуток времени остановлено взаимодействие, можно получить разный состав продуктов алкилирования фенола.

Приведенные данные указывают на то, что в обычных кислотнокатализируемых реакциях алкилирования фенола получение 2,6-диалкилпроизводных фенола является проблематичным. Однако, как уже указывалось выше, они являются важными мономерами, на них основано получение фенольных антиоксидантов. Поэтому получение 2,6-диалкилпроизводных фенола является важной и актуальной задачей.

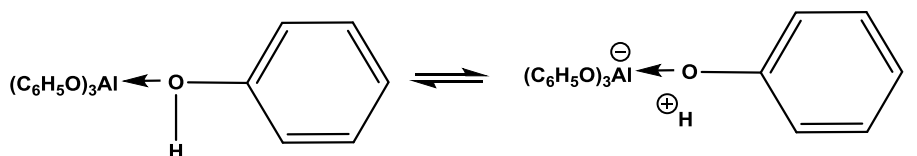
В 60-х гг. прошлого столетия появились работы американских химиков [47, 48], в которых была решена проблема получения 2,6-диалкилпроизводных фенола. Сущность подхода заключается в следующем. Фенол при взаимодействии с алюминием образует фенолят алюминия:



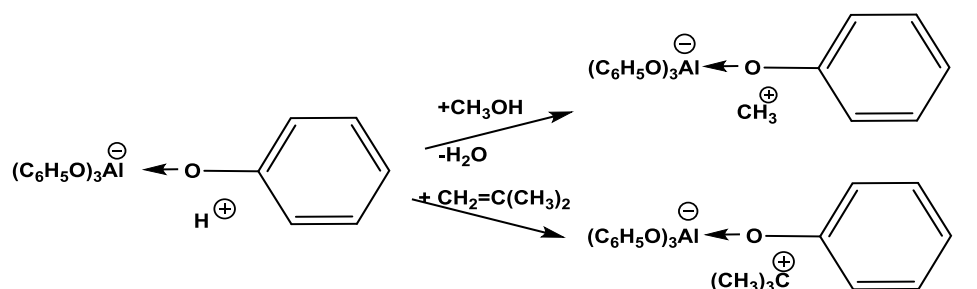
в котором атом алюминия является кислотой Льюиса. Поэтому фенолят алюминия способен присоединять еще одну молекулу фенола, так как атом кислорода в феноле, имеющий две неподеленные пары электронов, является *n*-донором:



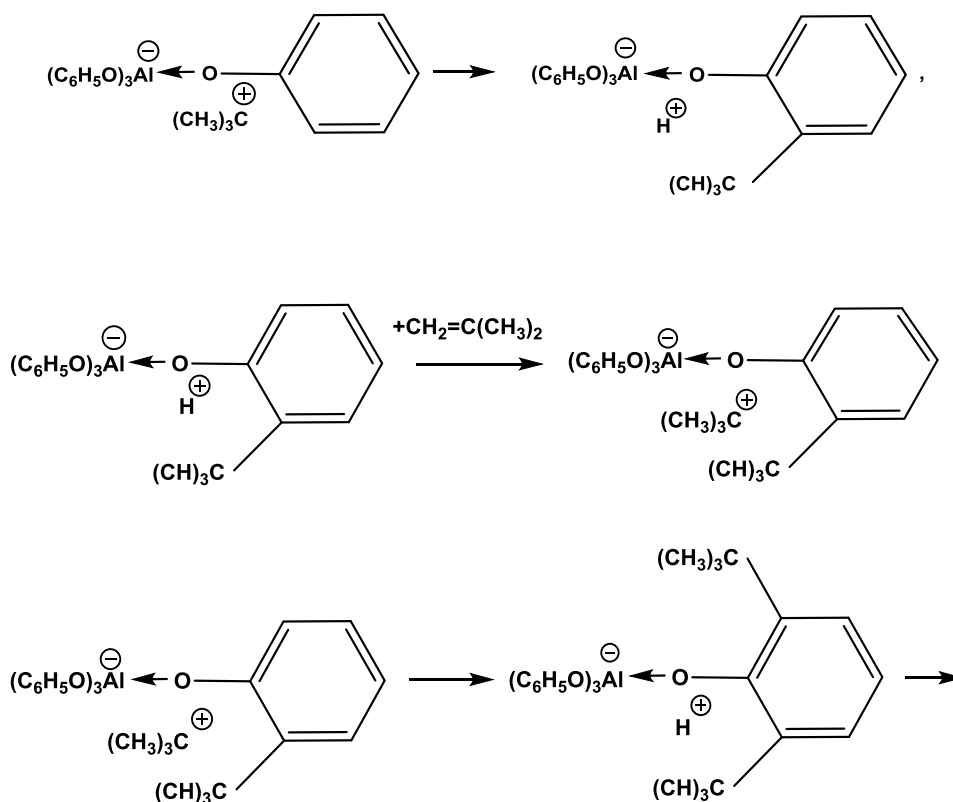
В образовавшемся комплексе пара электронов атома кислорода фенола заселяет вакантную *p*-атомную орбиталь атома алюминия. Это приводит к тому, что электроотрицательность этого атома кислорода возрастает, что вызывает повышенную поляризацию связи *O-H*. Поэтому бренстедовские кислотные свойства комплекса по сравнению со свободным фенолом увеличиваются. Он оказывается способным к диссоциации:

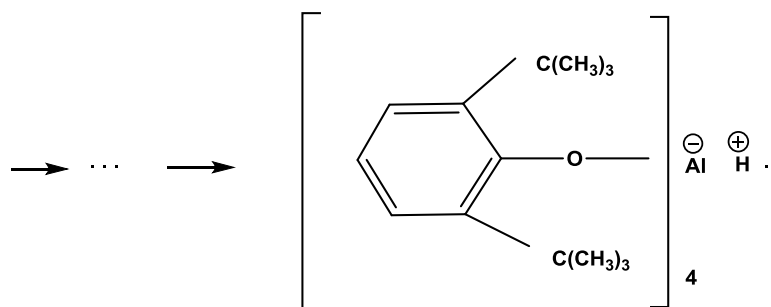


В ходе диссоциации комплекса фенолята алюминия с фенолом образуется тесная ионная пара: протон и анионный центр, возникший в ходе диссоциации, находятся в пространственной близости относительно друг друга. Это обусловлено электростатическими взаимодействиями, возникающими между противоположно заряженными частицами. Указанная тесная ионная пара способна взаимодействовать со спиртами, алкенами с образованием карбениевых ионов, которые также находятся в виде тесных ионных пар с противоионом, например:



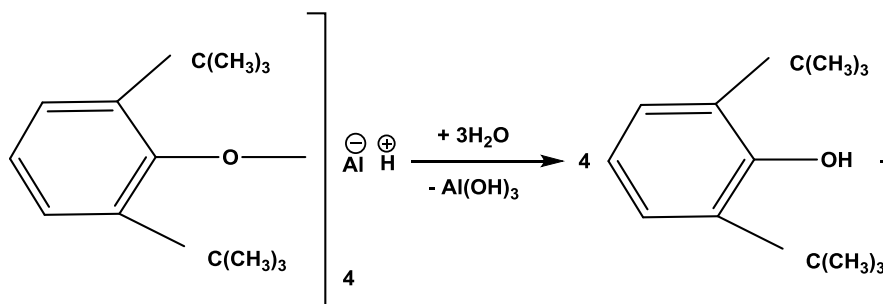
В возникших тесных ионных парах карбкатионы находятся в пространственной близости с *орто*-атомами углерода фенольных ядер. Поэтому карбениевые ионы атакуют именно эти атомы углерода во фрагментах фенола комплексного аниона. В результате их атаки карбениевыми ионами возникают *орто*-алкилированные производные фенола:





Процесс замещения *орто*-атомов водорода во фрагментах фенола в комплексном анионе протекает последовательно. Он завершается тогда, когда все *орто*-атомы водорода во фрагментах фенола будут замещены алкильными группами.

Гидролиз полученных алюминатов 2,6-диалкилпроизводных фенола приводит к получению 2,6-диалкилфенолов и гидроокиси алюминия:



На рассматриваемом методе основано промышленное производство 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Алюминий в данном подходе не является катализатором, в ходе процесса он необратимо расходуется. Подробная технологическая схема получения 2,6-ди-*трет*-бутилфенола из фенола и изобутилена приведена в работе [49]

Для получения низших 2,6-диалкилфенолов в настоящее время разработаны каталитические схемы синтеза. Выше уже отмечалось, что *орто*-алкилирование фенола метанолом удастся провести при использовании в качестве катализаторов цеолитов. Реакции при этом протекают в их полости. Как оказалось, подобные превращения можно проводить при использовании ряда окислов металлов, имеющих пористую структуру и обладающих бренstedовскими и льюисовскими кислотными свойствами. Так, например, на диоксиде титана TiO_2 фенол алкилируется метанолом с образованием 2,6-диметилфенола при 480°C со 100 % селективностью при конверсии фенола 40 % [50]. Высокий выход *орто*-алкилированных продуктов наблюдается при взаимодействии фенола

с метанолом, этанолом, изопропанолом, диметилкарбонатом в присутствии смешанных окислов меди, кобальта, железа [51] Процессы алкилирования фенола метанолом в присутствии смешанных окислов магния, марганца, цинка, железа [52], окислов марганца на кремнеземе [53] также характеризуются высокой *орто*-селективностью.

Контрольные вопросы

1. Укажите сферы использования фенола и его алкилпроизводных в промышленной органической химии.
2. Приведите структуры занятых молекулярных орбиталей фенола.
3. На какие центры фенола с позиций его структуры высшей занятой молекулярной орбитали должна быть направлена электрофильная атака?
4. Из каких соединений можно генерировать карбениевые ионы для алкилирования фенола?
5. Какие соединения используют в качестве катализаторов для алкилирования фенола?
6. С позиций термодинамики образование метазамещенных соединений при алкилировании фенола является наиболее благоприятным. Однако они образуются лишь в незначительных количествах. Чем обусловлено наблюдаемое явление?
7. Константы равновесия процессов алкилирования фенола уменьшаются с ростом температуры. Тем не менее, зачастую эти процессы ведут при повышенных температурах (400–500 °C). Чем руководствуются при выборе таких высоких температур?
8. В качестве промежуточного продукта при алкилировании фенола часто регистрируется первоначальное образование *О*-алкилированных соединений, которые затем исчезают из реакционной массы. Чем обусловлено образование *О*-алкилированных соединений? В какие соединения они превращаются в ходе реакции?



9. Изобутилен алкилирует фенол в присутствии серной кислоты с образованием 4-, 2,4-, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола. В присутствии фенолята алюминия изобутилен алкилирует фенол с образованием 2- и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. В чем различие механизмов протекания этих процессов?

10. В чем отличие структур ВЗМО бензола и фенола?

11. Фенол и циклогексанол имеют одинаковые углеродные скелеты. Константа кислотной диссоциации фенола равна 10^{-10} , а циклогексанола – 10^{-16} . Чем обусловлено различие в кислотных свойствах этих соединений?

12. Алкилирование фенола галоидными алкилами часто осуществляется без применения катализаторов. Алкилирование бензола галоидными алкилами удастся провести только в присутствии кислот Льюиса. Чем вызвано наблюдаемое различие?

13. Взаимодействие фенола с метилиодидом с образованием анизола ускоряется в присутствии фторида тетраэтиламмония $(C_2H_5)_4N^+F^-$. В чем причина наблюдаемого явления?

14. При взаимодействии диметилкарбоната с фенолом в присутствии цеолита NaY образуется анизол. В присутствии же цеолита HY образуются *n*- и *o*-крезолы. В чем причина столь различного протекания реакций?

15. В реакции алкилирования фенола *трет*-бутиловым спиртом с образованием *n*-*трет*-бутилфенола *n*-нитробензолсульфокислота проявляет намного более высокую каталитическую активность, чем бензолсульфокислота. Объясните различие в каталитической активности этих кислот.

16. В реакции алкилирования фенола *трет*-бутиловым спиртом с образованием *n*-*трет*-бутилфенола в присутствии кислот Бренстеда в качестве побочного продукта образуется изобутилен. Приведите схемы превращений, объясняющих его образование.



17. Алкилирование фенола метанолом в присутствии кислот Бренстеда сопровождается побочным процессом – образованием диметилового эфира. Приведите схемы превращений, объясняющих его образование.

18. Как будут отличаться по реакционной способности бензол и фенол в реакциях ароматического электрофильного замещения с метильным катионом?

19. Алкилирование фенола непредельными соединениями является обратимым процессом. При действии кислот Бренстеда на 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (ионол) с высоким выходом образуется *n*-крезол (4-метилфенол). Какие причины обуславливают легкость отщепления *трет*-бутильных групп?

20. Алкилирование фенола метил-*трет*-бутиловым эфиром в присутствии нафтона приводит к получению 2- и 4-*трет*-бутилфенолов. Почему в этой реакции не образуются метилфенолы?

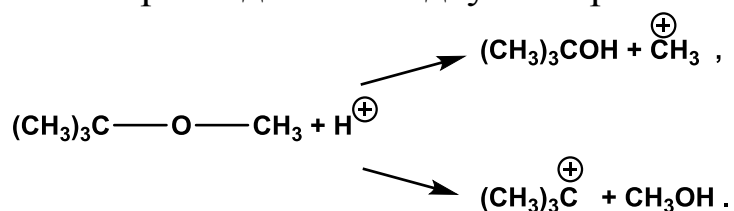
21. Алкилирование фенола метанолом в присутствии окиси железа Fe_2O_3 при 668 К в течение 40 ч приводит к получению с выходом 95,2 % 2,6-диметилфенола. Приведите схемы превращений, объясняющих его образование.

22. Реакционная способность алкильных катионов в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре фенола уменьшается в ряду



Какие электронные эффекты ответственны за формирование этого ряда активности карбкатионов?

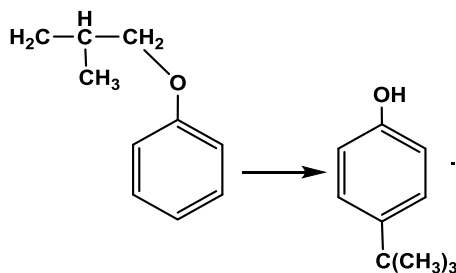
23. Метил-*трет*-бутиловый эфир в присутствии кислот Бренстеда принципиально может распадаться по двум направлениям:



Какое из приведенных направлений будет являться преобладающим?

24. При алкилировании фенола метанолом в присутствии фосфорной кислоты образуются изомерные крезолы (метилфенолы). Образование каких крезолов при этом происходит?

25. Изобутиловый эфир фенола под действием кислот Бренстеда превращается в пара-*трет*-бутилфенол:



Приведите уравнения реакций, объясняющих это превращение.

26. Энтропия алкилирования фенола этиленом – большая отрицательная величина. Энтропия алкилирования фенола этиловым спиртом – положительная величина. Чем обусловлена разница в энтропиях этих двух процессов?

27. При катализе алкилирования фенола изобутиленом фенолятом алюминия образуется 2,6-ди-*трет*-бутилфенол. Каковы причины появления в этом процессе *орто*-селективности?

28. В реакциях алкилирования фенола в присутствии кислых катализаторов метил-трет-бутиловый эфир проявляет большую активность, чем трет-бутиловый спирт. Какие электронные эффекты ответственны за это явление?

29. Скорость алкилирования фенола изобутиленом повышается с ростом температуры и с повышением концентрации кислого катализатора. Почему наблюдаются эти явления?

30. Какие различия в реакционной способности можно ожидать в процессах алкилирования фенола и гидрохинона спиртами в присутствии кислот Бренстеда?



Глава 6. АРОМАТИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ароматические углеводороды являются исходным сырьем в многочисленных промышленных процессах. Выше уже было указано на важность реакций алкилирования бензола этиленом, пропиленом, высшими алкенами. Нитрованием бензола получают анилин, который находится в основе всей анилиноокрасочной промышленности. Ряд ароматических диаминов используют для получения диизоцианатов, которые являются мономерами для получения крупнотоннажных полимеров – полиуретанов. Полинитросоединения ароматических соединений широко используют как взрывчатые вещества. Фенол является сырьем для получения ароматических поликарбонатов. Диметилпроизводные бензола (орто-, мета-, пара-ксилолы) являются исходным сырьем для получения соответствующих дикарбоновых кислот (фталевой, изофталевой, терефталевой кислот), которые используются для получения полиэфиров, пластификаторов.

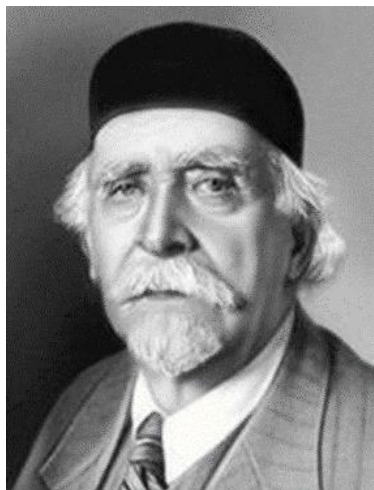
В нефти содержание бензола и других моноароматических углеводородов незначительно. Исключение составляет месторождение острова Борнео, который входит в состав Малайского архипелага. В нефти этого месторождения содержится до 40 % ароматических углеводородов [1]. Малое количество ароматических углеводородов в природных источниках вызывает необходимость синтетического получения ароматических углеводородов из предельных углеводородов, которые составляют основную массу нефтей различных месторождений.

Научное решение проблемы получения ароматических углеводородов из предельных, разработка технологии этого процесса тесно связана с именами таких крупных российских химиков, как академик АН СССР Н. Д. Зелинский, академик АН СССР Б. А. Казанский, профессор А. Ф. Плате.

Зелинский Николай Дмитриевич (1861–1953) родился в дворянской семье в г. Тирасполь Херсонской области. После окончания Ришельевской гимназии в Одессе в 1880 г. поступил на естественноисторическое отделение физико-математического факультета Одесского университета, который закончил в 1884 г. Н. Д. Зелинский был оставлен на кафедре химии этого университета и в 1885 г. был направлен на научную стажировку в Германию. Работая у известного химика В. Майера



в Геттингене, Н. Д. Зелинский открыл иприт. Зелинский при этом получил сильные ожоги кожных покровов. В годы Первой мировой войны иприт стал использоваться как боевое отравляющее вещество кожно-нарывного типа. До настоящего времени иприт не имеет противоядий. В 1891 г. Зелинский защитил докторскую диссертацию на тему «Ис-



дование явлений стереоизомерии в ряду предельных углеродистых соединений». Почти сразу (1893) Зелинский стал профессором Московского университета. Круг научных интересов Зелинского был очень широк. Им были разработаны синтетические методы получения аминокислот, пептидов. Важное значение приобрело то, что он обнаружил превращение углеводов циклогексанового ряда в ароматические соединения практически со 100 % выходом в присутствии таких катализаторов, как платина, палладий. Зелин-

ский обнаружил обратимость этого превращения и показал, что изменяя температуру можно управлять направлением реакции. В годы Первой мировой войны в России остро встала проблема производства высокооктановых топлив. Зелинским был разработан метод крекинга нефти в присутствии хлористого алюминия, который позволил получать не только высокооктановые топлива в достаточном количестве, но и толуол, который являлся исходным продуктом для получения тринитротолуола, мощного взрывчатого вещества. К этому же периоду относится разработка Зелинским угольного противогаза, массовое производство которых было освоено в России в 1916 г. Эти противогазы спасли жизнь миллионам русских бойцов.

Н. Д. Зелинский являлся действительным членом АН СССР (1929). Ему присуждались Ленинская (1934 г.) и Сталинские (1942, 1946, 1948) премии. Герой Социалистического Труда (1945 г.). Его именем назван Институт органической химии РАН (г. Москва). Описанию жизни Зелинского посвящена книга [2].

Казанский Борис Александрович (1891–1973) в 1918 г. окончил Московский университет и был оставлен на кафедре химии для подготовки к профессорскому званию. Являлся учеником Н. Д. Зелинского. В 1935 г. Б. А. Казанскому без защиты диссертации была присуждена ученая степень доктора химических наук. С 1946 г. действительный



член АН СССР. Б. А. Казанский долгое время (1954–1966) возглавлял Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского. Герой Социалистического Труда, лауреат Государственной премии.

Основные работы Б. А. Казанского посвящены каталитическим превращениям углеводородов. Им совместно с сотрудниками было обнаружено, что платина на угле способна превращать линейные предельные углеводороды в циклические и ароматические углеводороды. На основе этих данных был разработан технологический процесс получения бензола из н-гекана. Под руководством Б. А. Казанского развивались работы в области химии циклопропана, гетеродиенового синтеза, каталитического дезалкилирования, полимеризации, синтеза углеводородов из синтез-газа. Исследования Б. А. Казанского обобщены в работах [3–6].



Платэ Альфред Феликсович (1906–1984) окончил Московское высшее техническое училище. По приглашению Н. Д. Зелинского устроился на работу на химический факультет Московского университета. Его непосредственным научным руководителем был Б. А. Казанский. В МГУ А. Ф. Платэ прошел путь от ассистента кафедры химии нефти органического катализа до его заведующего. Эту кафедру А. Ф. Платэ возглавлял с 1960 по 1983 гг. А. Ф. Платэ известен как

видный химик-теоретик в области химии углеводородов и нефтехимического синтеза и как крупный химик-практик в области каталитической ароматизации предельных углеводородов. Им был определен круг катализаторов, способных вызвать это превращение. В 1946 г. А. Ф. Платэ была защищена докторская диссертация по этой теме.

А. Ф. Платэ много занимался химией циклопентадиена. Он показал возможность получения на его основе различных бициклических напряженных углеводородов. На основе реакции диенового синтеза циклопентадиена с бутадиеном-1,3 с последующей изомери-

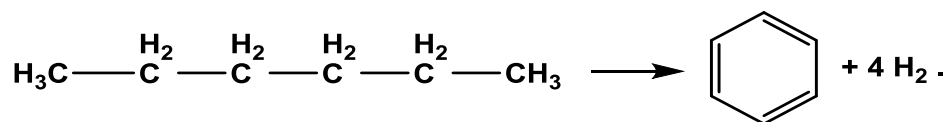


зацией им был получен этилиденноборборнен. Это соединение в настоящее время широко используется в технологии получения каучука тройного этилен-пропиленового каучука.

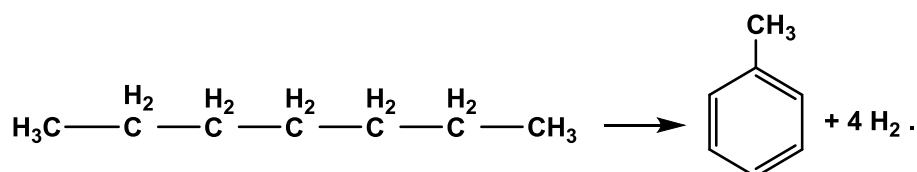
Углеводороды нефти представляют собой в основном соединения с линейной цепью. Подобного типа углеводороды являются сырьем для всей нефтехимии. Поэтому производство ароматических углеводородов связано с проблемой превращения линейных насыщенных углеводородов в ароматические.

Превращение линейных насыщенных углеводородов в ароматические соединения (ароматизация) является каталитическим процессом. В качестве катализаторов ароматизации предельных углеводородов испытывался очень широкий круг соединений. Исследования велись в области как гомогенного катализа, так и гетерогенного. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве катализатора платины, которая была нанесена на окись алюминия ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Этот катализатор был разработан фирмой *UOP* (США) и впервые прошел промышленную апробацию в 1949 г. Процесс ароматизации предельных углеводородов на этом катализаторе получил название *платформинга*. В дальнейшем появились биметаллические ($\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Chevron, 1968 г.; $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Total, 1969 г.; $\text{Pt-Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$, UOP, 1971 г.; $\text{Pt-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Exxon Mobil, 1976 г.; $\text{Pt-In}/\text{Al}_2\text{O}_3$, UOP, 1976 г.) и триметаллические ($\text{Pt-Re-Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$, UOP, 1982 г.; $\text{Pt-Re-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Exxon Mobil, 1985 г.; $\text{Pt-Ir-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Exxon Mobil, 1993 г.; $\text{Pt-Sn-In}/\text{Al}_2\text{O}_3$, UOP, 2000 г.) промышленные катализаторы ароматизации, которые содержат платину.

Ароматизация предельных углеводородов, например гексана, описывается суммарным уравнением

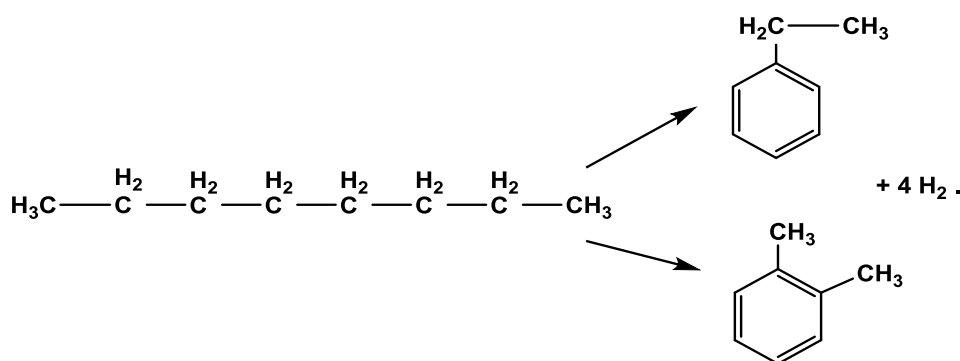


При ароматизации н-гептана образуется толуол:



При ароматизации н-октана образуются этилбензол и *о*-ксилол:





Для выяснения вопроса о том, при каких условиях возможна ароматизация предельных углеводородов, необходимо рассмотреть термодинамические закономерности этого процесса.

6.1. Термодинамика процессов ароматизации предельных углеводородов

В табл. 6.1 приведены термодинамические параметры образования ряда ароматических и предельных углеводородов.

Таблица 6.1

Абсолютные энтропии (S^0), энтальпии (ΔH_f^0) и свободные энергии Гиббса (ΔG_f^0) образования предельных и ароматических углеводородов и водорода в состоянии идеального газа [7]

Соединение	S^0 , кал/К·моль		ΔH_f^0 , ккал/моль		ΔG_f^0 , ккал/моль	
	298 К	700 К	298 К	700 К	298 К	700 К
Бензол	64,34	90,31	19,82	16,04	30,99	48,21
н-Гексан	92,83	134,48	-39,96	-47,34	-0,06	57,98
Толуол	76,80	109,18	11,95	7,24	29,16	55,11
н-Гептан	102,27	150,55	-44,88	-53,18	1,91	69,80
о-Ксилол	84,31	123,68	4,54	-1,07	29,18	65,56
Этилбензол	86,15	125,45	7,12	1,53	31,21	66,91
н-Октан	111,55	166,45	-49,82	-59,04	3,92	81,71
Водород, H_2	31,21	37,17	0,00	0,00	0,00	0,00

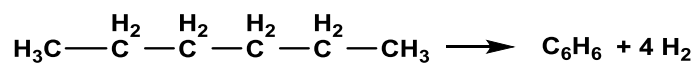


В табл. 6.2–6.5 приведены термодинамические параметры реакций ароматизации, рассчитанных из данных, приведенных в табл. 6.1.

Таблица 6.2

Термодинамические параметры реакции ароматизации

н-гексана:



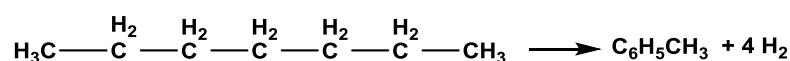
в газовой фазе

Параметр	298 К	700 К
ΔG_r^0 , ккал/моль	31,05	–9,77
ΔH_r^0 , ккал/моль	59,78	63,38
ΔS_r^0 , кал/К·моль	96,35	104,51
$T \cdot \Delta S_r^0$, ккал/моль	27,82	73,16
K_p	$1,68 \cdot 10^{-23}$	$1,12 \cdot 10^3$

Таблица 6.3

Термодинамические параметры реакции ароматизации

н-гептана:

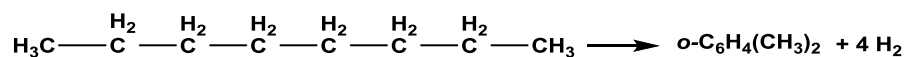


в газовой фазе

Параметр	298 К	700 К
ΔG_r^0 , ккал/моль	27,25	–14,69
ΔH_r^0 , ккал/моль	56,83	60,42
ΔS_r^0 , кал/К·моль	99,37	107,31
$T \cdot \Delta S_r^0$, ккал/моль	29,61	75,12
K_p	$1,03 \cdot 10^{-20}$	$3,86 \cdot 10^4$

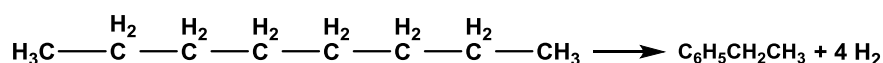


Таблица 6.4

Термодинамические параметры реакции ароматизации**н-октана в о-ксилол:****в газовой фазе**

Параметр	298 К	700 К
ΔG_r^0 , ккал/моль	25,26	-16,15
ΔH_r^0 , ккал/моль	54,36	57,97
ΔS_r^0 , кал/К·моль	97,60	105,91
$T \cdot \Delta S_r^0$, ккал/моль	29,08	74,14
K_p	$2,97 \cdot 10^{-19}$	$1,10 \cdot 10^5$

Таблица 6.5

Термодинамические параметры реакции ароматизации**н-октана в этилбензол:****в газовой фазе**

Параметр	298 К	700 К
ΔG_r^0 , ккал/моль	27,29	-14,80
ΔH_r^0 , ккал/моль	56,94	60,57
ΔS_r^0 , кал/К·моль	99,44	107,68
$T \cdot \Delta S_r^0$, ккал/моль	29,63	75,38
K_p	$9,64 \cdot 10^{-21}$	$4,18 \cdot 10^4$

Из приведенных в табл. 6.2–6.5 данных видно, что:

– все реакции ароматизации предельных углеводородов характеризуются большими положительными величинами энтальпий превращений, т. е. ароматизация предельных углеводородов является высоко эндотермичным процессом. Положительные величины энтальпий взаимодействий



являются фактором, смещающим положение равновесия химических реакций в сторону реагентов. С увеличением температуры энтальпии реакций возрастают. Таким образом, энтальпийный фактор при росте температуры способствует смещению равновесия процесса ароматизации в сторону реагентов;

– энтальпии реакций ароматизации предельных углеводородов уменьшаются в следующем ряду образования соединений: бензол > толуол \approx этилбензол > о-ксилол.

Эти данные указывают на то, что чем больше алкильных групп в образующемся ароматическом соединении, тем более выгодным термодинамически становится процесс ароматизации. Наблюдаемая закономерность является следствием проявления эффекта сверхсопряжения (эффекта Натана–Бейкера, гиперконъюгации) [8, 9]. Сопряжение σ -связей алкильных групп с π -электронами ароматического ядра, приводящее к образованию новых молекулярных орбит, сопровождается понижением энергии системы (рис. 6.1). Чем больше алкильных групп в качестве заместителей содержит образующееся ароматическое соединение, тем больше выигрыш от эффекта сверхсопряжения. На рис. 6.1 показано формирование новых молекулярных орбиталей в молекуле толуола в результате сверхсопряжения π -электронов ароматического ядра и электронов σ -связей метильной группы;

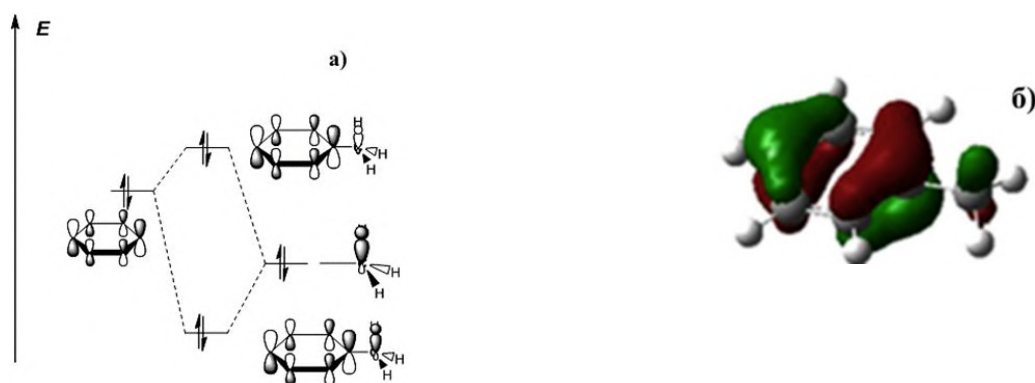


Рис. 6.1. а – энергетическая диаграмма формирования новых занятых МО в молекуле толуола при взаимодействии ВЗМО бензольного ядра с занятой МО связи С-Н метильной группы;

б – структура ВЗМО толуола. Данные расчета методом B3LYP/6-31G(d) [10]

– для всех реакций ароматизации предельных углеводородов характерны большие положительные величины энтропий превращений.

Данное явление связано, в первую очередь, с различием в поступательных и вращательных степенях свободы движения продуктов взаимодействия и реагентов. В ходе процесса ароматизации из одной молекулы алкана образуются одна молекула ароматического соединения и четыре молекулы водорода. Ароматизация сопровождается возникновением 12 поступательных и 8 вращательных новых степеней свободы движения. Поэтому для реакций ароматизации алканов присущи большие положительные энтропии реакций;

– большие положительные величины энтропий реакций ароматизации являются причиной того, что равновесие этих процессов смещается в сторону продуктов реакции при высоких температурах.

Стандартная величина свободной энергии химической реакции связана с энтальпией и энтропией превращения уравнением

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0.$$

Термодинамическая константа равновесия химической реакции связана со стандартной свободной энергией процесса выражением:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_r^0}{RT}}.$$

Из приведенного уравнения видно, что чем меньше стандартная величина свободной энергии реакции (большие отрицательные числа), тем больше константа равновесия, тем сильнее сдвинуто положение равновесия в сторону продуктов. Вклад энтропийного члена в изменение свободной энергии реакции возрастает с увеличением температуры.

Положительные величины энтальпий ароматизации увеличивают стандартную свободную энергию реакции. Поэтому, как это уже отмечалось выше, энтальпийный фактор препятствует образованию ароматических соединений. При низких температурах член $T \cdot \Delta S_r^0$ является меньшей величиной, чем энтальпия процесса (табл. 6.2–6.5). Поэтому реакции ароматизации при низких температурах характеризуются положительными величинами стандартной свободной энергии и, соответственно, малыми величинами констант равновесия. При высоких температурах величина члена $T \cdot \Delta S_r^0$ начинает превосходить величину энтальпии реакции (табл. 6.2–6.5). Величина стандартной свободной энергии становится отрицательной. Отсюда следуют большие константы равновесия при высоких температурах.

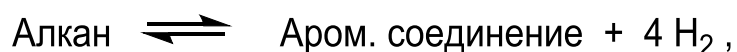


Таким образом, рассмотрение термодинамических закономерностей процесса ароматизации предельных углеводородов приводит к заключению, что ароматизация алканов возможна только при проведении реакций при высоких температурах. Эта реакция сопровождается большим эндотермическим эффектом. Для поддержания требуемой температуры в технологии ароматизации должен быть предусмотрен непрерывный подвод тепла.

6.2. Спилловер водорода

Как уже отмечалось выше, эффективным катализатором ароматизации предельных углеводородов является платина, нанесенная на окись алюминия. Высокой активностью обладают также катализаторы, где в качестве основы используют такие полярные соединения, как двуокись циркония, двуокись титана, окись магния и т. д. Высокой активностью обладает платина, нанесенная на активированный уголь. Однако неудовлетворительные механические свойства этого катализатора сдерживают его применение в промышленности. В последние годы в качестве носителя металла начали использовать различные марки цеолитов. Условием работоспособности всех указанных нанесенных катализаторов является одно необычное требование: в реакционной системе должен находиться водород. В промышленных процессах молярные соотношения водород:углеводороды находятся в интервале (6–10):1 [11]. В отсутствие водорода катализаторы быстро закоксовываются, и поэтому теряют свою активность. Избыточный водород в реакционной смеси, гидрируя предшественников полициклических углеводородов, препятствует отложению кокса на катализаторах. Именно в этом первоначально видели причину необходимости использования водорода в процессах ароматизации углеводородов.

Приведенное выше термодинамическое рассмотрение ароматизации алканов свидетельствует о том, что этот процесс является обратимым. Для реакции



равновесная концентрация ароматического соединения выражается уравнением

$$[\text{Аром. соединение}]_{\text{равн.}} = \frac{K_p [\text{Алкан}]_{\text{равн.}}}{[H_2]_{\text{равн.}}^4}.$$

Из приведенного уравнения следует, что чем выше концентрация молекулярного водорода в реакционной смеси, тем ниже должна быть равновесная концентрация образующегося ароматического соединения. Тем не менее при всей справедливости этого утверждения, как это показывали экспериментальные данные, водород в обсуждаемом процессе является важным участником, его присутствие в реакционной системе необходимо. Это необычное явление вызвало интерес у ученых. Оказалось, что в присутствии платины молекулярный водород легко образует гидридные соединения платины:



Платина относится к элементам 6 периода Периодической системы и имеет большое количество как занятых, так и вакантных АО. Образование гидридных соединений платины при взаимодействии молекулярного водорода с атомами платины требует участия этих АО. Схематично образование гидридного соединения платины показано на рис. 6.2.

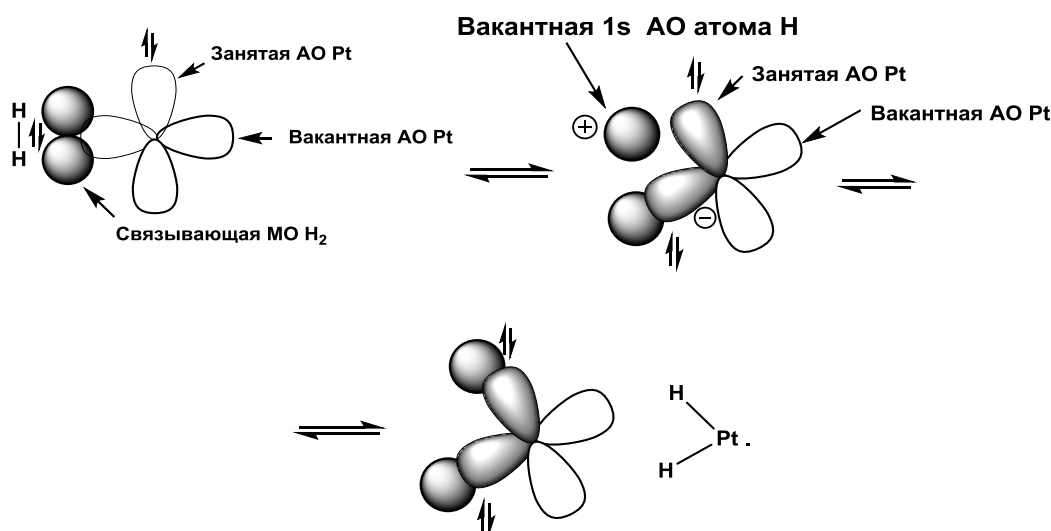


Рис. 6.2. Орбитальные взаимодействия при образовании PtH_2 в реакции молекулярного водорода с атомом платины

На первом этапе происходит образование предреакционного комплекса за счет взаимодействия связывающей σ -МО молекулы водорода с вакантной АО атома платины. В этом комплексе идет локализация пары электронов σ -МО молекулы водорода между одним атомом водорода и атомом платины. При этом на втором атоме водорода остается вакантная $1s$ -АО. Ее перекрывание с занятой АО атома платины приводит к образованию второй связи $Pt-H$. Гетеролиз связи $H-H$, образование обеих новых связей $Pt-H$ происходят одновременно. Ступенчатый характер образования связей $Pt-H$ на рис. 6.2 показан для лучшего понимания существа орбитальных взаимодействий.

Множественность вакантных и занятых АО у атома платины приводит к тому, что каждый атом платины может взаимодействовать с несколькими молекулами водорода.

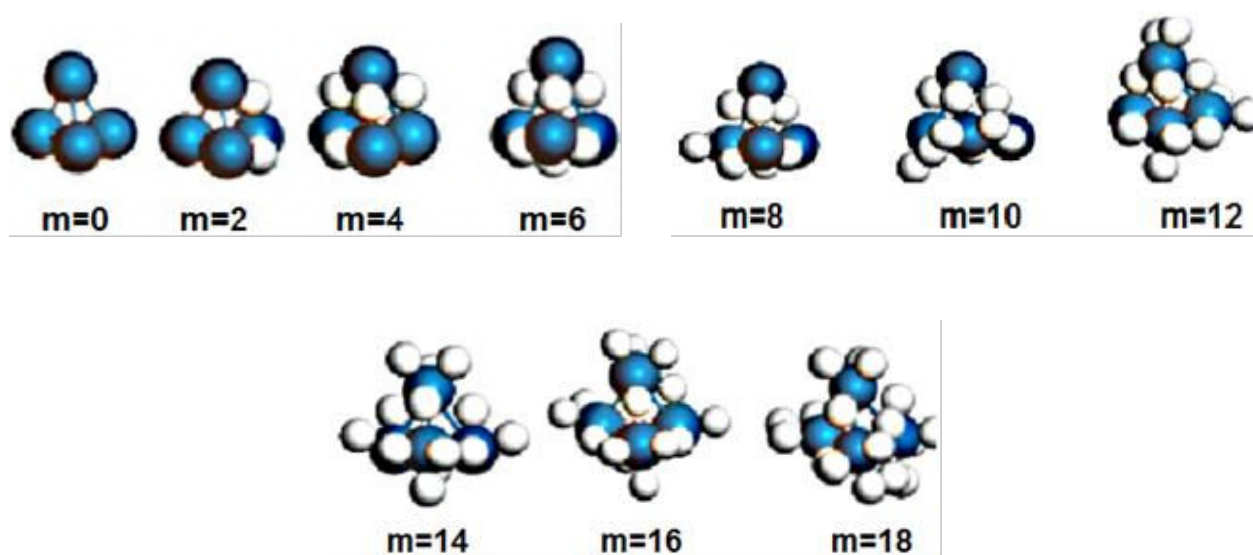


Рис. 6.3. Структуры гидридных соединений кластеров платины Pt_4H_m . Расчет методом функционала плотности PW91 [12]. Белым цветом выделены атомы водорода, синим – атомы платины

Платина на поверхности носителей существует в виде различных кластеров. В работе [12] изучены структуры гидридных соединений платины, образующихся при взаимодействии молекулярного водорода с кластером Pt_4 (рис. 6.3.).

В ИК-спектрах связь $Pt-H$ проявляется при 2120 см^{-1} [13]. Это дает возможность экспериментально исследовать процесс поглощения водорода.

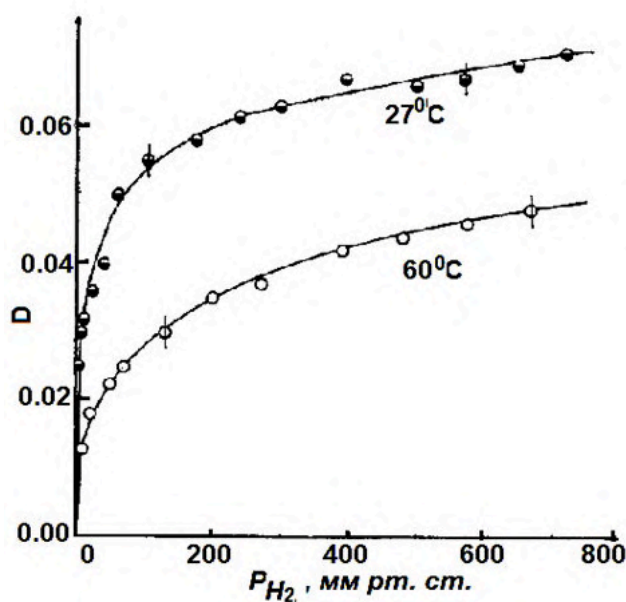


Рис. 6.4. Зависимость оптической плотности (D) от давления водорода (P_{H_2}) при разных температурах при поглощении поверхности Pt/Al_2O_3 (10 % Pt) ИК-излучения с частотой 2120 см^{-1} [13]

На рис. 6.4 приведена зависимость интенсивности поглощения при 2120 см^{-1} поверхностью Pt/Al_2O_3 в зависимости от давления водорода в системе. Количество поглощенного водорода увеличивается с ростом давления водорода в системе и уменьшается с возрастанием температуры. Энтальпия адсорбции водорода Pt/Al_2O_3 составляет $-12,0$ ккал/1 моль H_2 [13]. Аналогичная картина наблюдается при поглощении водорода поверхностью Rh/Al_2O_3 [14]. Этот катализатор также может быть использован для процессов ароматизации алканов. Связи $Rh-H$ проявляются при 2013 см^{-1} . Энтальпия адсорбции водорода Rh/Al_2O_3 составляет $-7,7$ ккал/1 моль H_2 [14].

Процессы адсорбции веществ какими-либо поверхностями, связанные с разрушением химических связей в адсорбируемых веществах и образованием новых химических связей с соединениями поверхности, получили название *диссоциативной адсорбции*.

Процесс адсорбции водорода благородными металлами на различных носителях является полностью обратимым. При вакуумировании системы поглощенный первоначально водород может быть полностью удален (рис. 6.5).

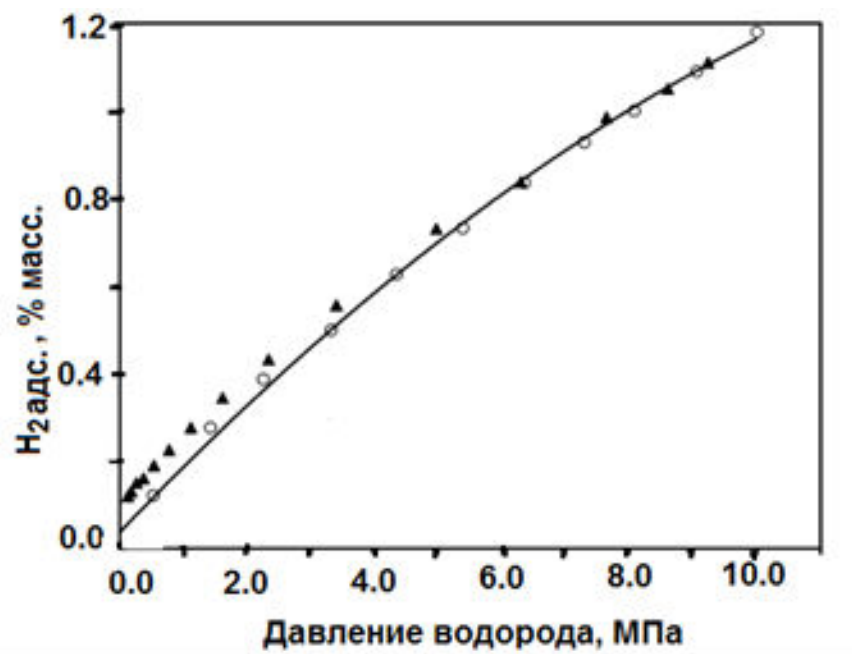


Рис. 6.5. Изотермы адсорбции – десорбции водорода на платинированном активированном угле (Pt/C) при 298 К: о – адсорбция, ▲ – десорбция [15] Содержание платины в Pt/C – 5,6 % мас.

Адсорбция водорода системой Pt/C осуществляется с экзотермическим эффектом. Энтальпия этого процесса оценена в величину $-(5,5-3,6)$ ккал/моль [15].

Встает вопрос о том, какое количество водорода способны поглощать нанесенные катализаторы в расчете на один атом металла? Окись алюминия, активированный уголь практически не адсорбируют молекулярный водород. Крайне незначительные количества водорода способна растворять платина [16]. Более значительные количества водорода способен поглощать палладий (3 атома водорода на 4 атома палладия) [16, 17]. Однако ситуация резко меняется, если кластеры палладия, платины нанести на полярные носители или активированный уголь. В табл. 6.6 приведены данные работ [18, 19], в которых изучалось поглощение водорода активированным углем, на который была нанесена платина в количестве 5 % мас. Далее этот

образец механически смешивали с различными количествами чистого активированного угля и вновь изучали поглощение водорода этими смесями.

Таблица 6.6

Адсорбция водорода на механической смеси активированного угля (С) и платины на активированном угле (5 % Pt/C) при 298 К [18, 19]

Соотношение С : Pt/C, мас.	Соотношение H/Pt, атомы
0 (только Pt/C)	3.2
3 : 1	21
9 : 1	66
20 : 1	160
50 : 1	360
99 : 1	700

Из приведенных в табл. 6.6 данных видно, что активированный уголь с нанесенной в количестве 5 % платины поглощает водород в количестве до 3,2 атомов водорода на один атом платины. С увеличением количества активированного угля в механической смеси (происходит уменьшение концентрации платины!) поглощение водорода резко возрастает. Невозможно представить ситуацию, когда 700 атомов водорода будут удерживаться одним атомом платины. Наиболее вероятным является то, что эти атомы водорода закреплены на поверхности активированного угля. Способность платинированного активированного угля поглощать большое количество водорода предлагается использовать в настоящее время для создания устройств для хранения водорода [20].

Соотношение H/Pt на катализаторе Pt/Al_2O_3 при поглощении водорода достигает 10 [21]. Палладий на носителе $Al_2O_3 - La_2O_3$ поглощает до 15 атомов водорода на один атом палладия [22]. Все эти данные указывают на то, что водород в какой-то форме закрепляется на поверхности носителя катализатора.

Явление повышенного поглощения водорода не раскрывает вопрос о том, в какой форме и как он закрепляется на поверхности носителя. Ответ на это вопрос был получен в последующих экспериментах.



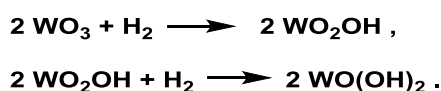
Обнаружилось, что в рассматриваемых системах генерируется атомарный водород. Он может образовываться при распаде гидридных соединений, например:



Легкость разрыва связей *Pt-H* обусловлена тем, что атомные орбитали внешнего уровня платины имеют большие геометрические размеры, что вызывает малую степень концентрации электронной плотности между ядрами платины и водорода. Это приводит к малой прочности связи *Pt-H*. Другим фактором, приводящим к малой прочности связи *Pt-H*, является большой атомный радиус платины, приводящей к увеличению длины этой связи, и, как следствие, уменьшению ее прочности. Если, например, атом углерода имеет атомный радиус 0,77 Å, и энергия диссоциации связи *C-H* в метане составляет 104,4 ккал/моль, то атомный радиус платины равен 1,38 Å, энергия диссоциации связи *Pt-H* составляет 62 ккал/моль [23]. Энергии диссоциации связей *Ir-H*, *Pd-H* составляют 64 ккал/моль [23]. Процессы распада гидридных соединений металлов являются эндотермическими. Поэтому равновесия их реакций распада будут сдвигаться в сторону продуктов при повышении температуры.

Ряд экспериментов подтверждают, что действительно в системе Pt/Al₂O₃ в присутствии молекулярного водорода идет образование атомарного водорода.

Желтые окислы вольфрама, молибдена (WO₃, MoO₃) восстанавливаются при высоких температурах (600–700 °С) молекулярным водородом с образованием окрашенных в сине-фиолетовый цвет соединений низшей валентности [24, 25], например:



Необходимость высоких температур в этой реакции обусловлена тем, что восстановление осуществляется не молекулярным водородом, а атомарным. Распад же молекулярного водорода на атомарный в сколь-нибудь заметной степени возможен только при высоких температурах. Молекула водорода является одной из наиболее устойчивых из



известных. Если в какой-либо системе по каким-то причинам образуется атомарный водород, то указанные превращения можно использовать для доказательства его возникновения.

Способность окислов вольфрама, молибдена образовывать окрашенные соединения с атомарным водородом при обычных температурах была использована для исследования процессов, происходящих в системе Pt/Al_2O_3 в присутствии водорода.

В табл. 6.7 приведены данные работы [26], в которой изучалось поведение WO_3 , Al_2O_3 , Pt/Al_2O_3 и их смесей в атмосфере водорода.

Таблица 6.7

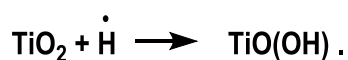
Изменение окраски WO_3 в присутствии Al_2O_3 и Pt/Al_2O_3 при комнатной температуре в атмосфере водорода [26]

Смесь	WO_3 , % объем.	Al_2O_3 , % объем.	Pt/Al_2O_3 , % объем.	Начальная окраска	Время выдержки	Конечная окраска
А	100	0	0	Желтая	300 мин	Желтая
В	50	50	0	Желтая	300 мин	Желтая
С	50	0	50	Желтая	1 мин	Синяя

Как видно из данных табл. 6.7, WO_3 и его смесь с Al_2O_3 в атмосфере азота продолжительное время остаются неизменными (смеси А и В). Однако композиция WO_3 и Pt/Al_2O_3 (смесь С) быстро приобретает синюю окраску. Эти данные указывают на то, что в присутствии системы Pt/Al_2O_3 молекулярный водород диссоциирует на атомарный.

В работе [26] отмечается, что синяя окраска смеси С (табл. 6.7) при 50°C появляется в атмосфере водорода практически моментально.

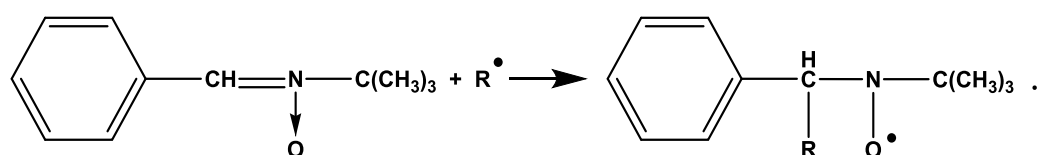
В работе [27] показано, что такие металлы, как родий, рутений, палладий, платина, нанесенные на двуокись титана, вызывают восстановление $Ti(IV)$ до $Ti(III)$ в атмосфере водорода:



Без нанесенных металлов восстановление двуокиси титана молекулярным водородом не происходит [27].

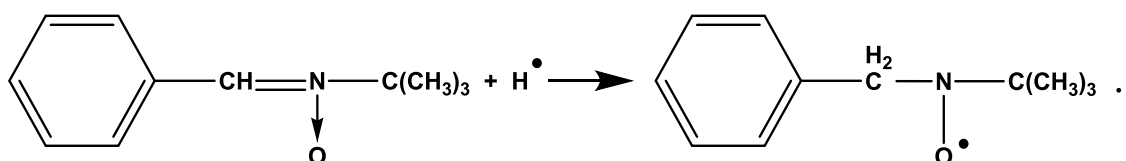


Атомы водорода обладают неспаренным электроном и, следовательно, они проявляют свойства радикалов. Существует ряд соединений, такие как нитроны, нитрозосоединения, которые способны реагировать с короткоживущими радикалами и образовывать долгоживущие радикальные частицы. Эти радикалы далее можно зарегистрировать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Подобного типа соединения получили название *спиновых ловушек*. В качестве спиновой ловушки часто используют *С-фенил-N-трет-бутилнитрон*, который реагирует с радикалами с образованием устойчивых нитроксильных радикалов:



Метод спиновых ловушек был использован для доказательства образования атомарного водорода из молекулярного водорода в системах, содержащих метал на полярной поверхности.

В работе [28] *С-фенил-N-трет-бутилнитрон* был применен для фиксации атомарного водорода, образующегося в системе $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере водорода. Условия эксперимента были следующими. На поверхность окиси алюминия, содержащей 0,04 % Pd , наносили раствор *С-фенил-N-трет-бутилнитрона* в хлористом метиле. Затем растворитель удаляли в вакууме. Полученный образец помещали в атмосферу водорода (давление 10^5 Па) и выдерживали 10 мин при 25°C . Полученные при этом продукты затем экстрагировали хлористым метилом и исследовали методом ЭПР. В результате был получен четкий спектр *N-бензил-N-трет-бутилнитроксильного* радикала (рис. 6.6):



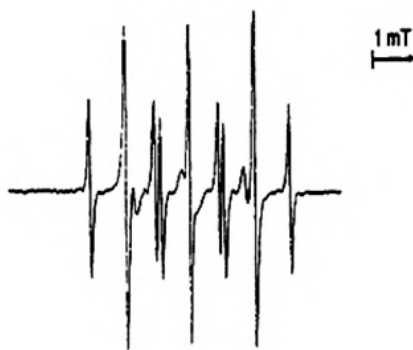


Рис. 6.6. ЭПР-спектр *N*-бензил-*N*-трет-бутилнитроксильного радикала [28]

Явление восстановления окислов металлов, непосредственный перехват атомов водорода спиновыми ловушками свидетельствуют о том, что в системах, содержащих благородные металлы на полярных поверхностях, действительно происходит диссоциация молекулярного водорода на атомарный. Этот факт, казалось бы, противоречит существующим представлениям в химии.

Как уже отмечалось, молекула водорода является одной из самых устойчивых. Энергия диссоциации молекулярного водорода на атомарный составляет 104 ккал/моль [23]. Поэтому рекомбинация двух атомов водорода с образованием молекулы водорода является энергетически очень выгодным процессом, и равновесие диссоциации молекулярного водорода с образованием атомарного водорода должно быть практически нацело сдвинуто в сторону молекулярного водорода. Противоречие может быть разрешено, если в рассматриваемых системах протекают еще какие-то процессы, энергетика которых позволяет нивелировать высокий эндотермический эффект стадии диссоциации водорода. Последующее исследование показало, что в рассматриваемых системах процессы не ограничиваются только диссоциацией молекулярного водорода на атомарный. На более сложную картину указывает изотопный обмен в гидроксильных группах носителей.

Оксид алюминия содержит поверхностные гидроксильные группы. Атомы протия (^1H) в гидроксильных группах можно менять на дейтерий (D). Частоты валентных колебаний связей $O-H$ и $O-D$, которые проявляются в инфракрасных спектрах, отличаются друг от друга. Полосы поглощения связей $O-D$ (мономерных форм и ассоциатов) по сравнению с полосами поглощения связей $O-H$ сдвигаются в сторону низких частот [29]. Отношение ν_{OH}/ν_{OD} составляет в сред-

нем величину 1,35 [29]. Это обстоятельство позволяет легко различать связи $O-H$ и $O-D$ при использовании метода инфракрасной спектроскопии.

Поверхность окиси алюминия содержит гидроксильные группы, которые имеют максимумы поглощения при 3785; 3740 и 3710 см^{-1} . В работе [30] показано, что при обработке образцов окиси алюминия дейтерием (D_2) интенсивности поглощения в указанных выше областях практически не меняется. Однако если на поверхность окиси алюминия нанести платину, то в атмосфере дейтерия указанные полосы постепенно исчезают, и появляются новые полосы поглощения при 2790; 2755; 2730 см^{-1} [30] (рис. 6.7). Новые полосы поглощения относятся к связям $O-D$. Интенсивность новых полос поглощения возрастает с увеличением времени контакта с молекулярным дейтерием.

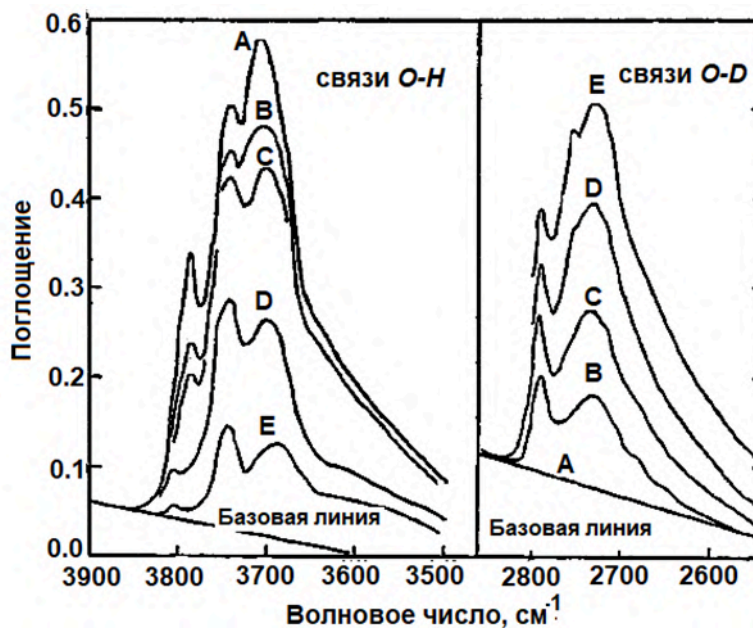


Рис. 6.7. Изменение интенсивности полос поглощения в инфракрасной области поверхности 0,6 % Pt/Al_2O_3 в зависимости от времени выдержки в атмосфере дейтерия (D_2). Время обработки дейтерием:

A – 0; B – 1; C – 10; D – 100;

E – 1130 мин [30]

Приведенные на рис. 6.7 данные указывают на то, что в ходе взаимодействия дейтерия (D_2) с системой Pt/Al_2O_3 происходило генерирование дейтронов (положительно заряженных атомов дейтерия, D^+).

Именно их наличие позволяет понять явление изотопного обмена, который был описан выше. Дейтроны образуют при взаимодействии с атомами кислорода гидроксильных групп оксониевые катионы (соединения трехвалентного кислорода, содержащие положительно заряженный атом кислорода, который ковалентно связан с органическими радикалами или атомами водорода; простейшим примером оксониевых катионов является гидроксоний ион H_3O^+), которые, отщепляя протоны, превращаются в группы $O-D$ (рис. 6.8). Приведенная схема предполагает, что атомарный водород, образующийся в результате распада связей $Pt-H$, далее подвергается ионизации:

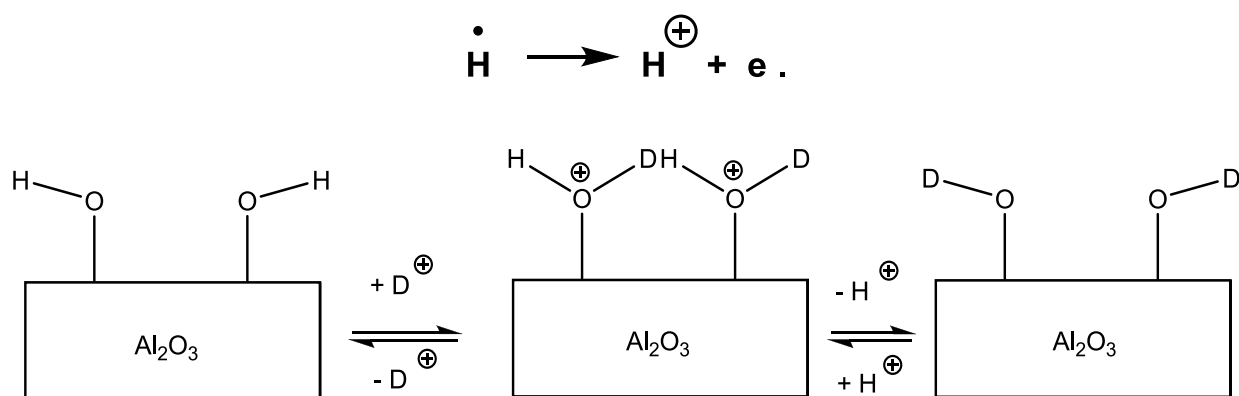
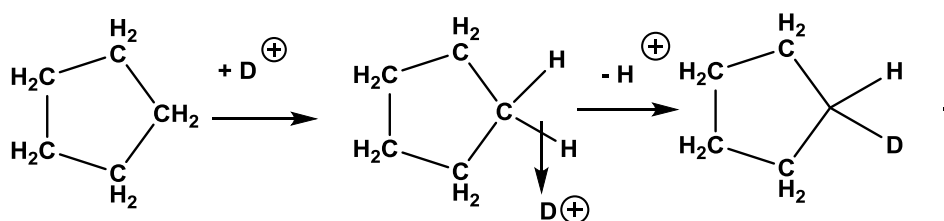


Рис. 6.8. Схема изотопного обмена протонов гидроксильных групп на поверхности окиси алюминия на дейтроны

Процесс изотопного обмена протонов на дейтерий, который обсуждался выше, является обратимым. При действии дейтерия можно превратить связи $O-H$ в связи $O-D$. Однако если на эту систему вновь подействовать обычным водородом (H_2), то связи $O-D$ превращаются в связи $O-H$ [31].

Изотопный обмен может происходить не только в поверхностных гидроксильных группах носителя катализатора. Если на поверхности носителя адсорбированы какие-либо вещества, то в процесс изотопного обмена вовлекаются и связи этого соединения. Например, в работе [32] показано, что в циклопентане, адсорбированном на системе Pd/Al_2O_3 , в присутствии дейтерия происходит обмен связей $C-H$ на связи $C-D$. Процесс включает промежуточное образование карбониевых ионов:



В адсорбированных на катализаторе 5 % Pd/CaCO_3 аминокислотах в атмосфере трития (T_2) происходит обмен связей C-H на связи C-T [33, 34]. Это легкий способ получения меченных тритием аминокислот.

Ионизация атомарного водорода на протоны и электроны приводит к образованию носителей электрического тока. Существуют явления ионной и электронной электропроводности. Если приведенные выше суждения верны, то в присутствии водорода у катализаторов благородный металл/полярный носитель должна появиться электропроводность. Наличие этого явления показано экспериментально.

Оксид алюминия является хорошим диэлектриком и характеризуется крайне низкой электропроводностью. На рис. 6.9 приведены данные работы [35], в которой изучена электропроводность образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере сухого водорода, влажного водорода и аргона.

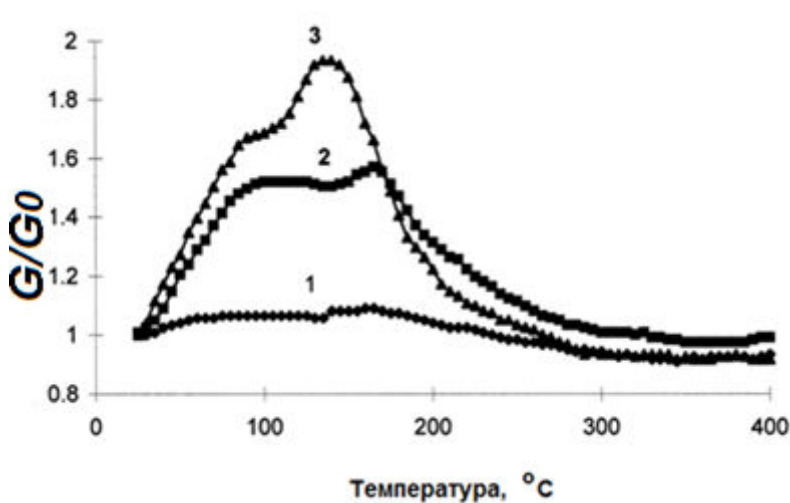
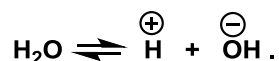


Рис. 6.9. Относительная электропроводность (G/G_0) образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры в атмосфере сухого водорода (1), влажного аргона (2), влажного водорода (3) [35]

Из рис. 6.9 видно, что в атмосфере сухого водорода в широком интервале температур электропроводность образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически

не меняется. Незначительно электропроводность возрастает во влажном аргоне. Аргон является инертным газом, и протекание каких-либо превращений с его участием исключено. Возрастание электропроводности в атмосфере влажного аргона обусловлено тем, что вода является слабым электролитом, который диссоциирует с образованием ионов:



Образовавшиеся ионы из адсорбированной на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обуславливают возрастание электропроводности системы. Диссоциация воды на ионы возрастает с увеличением температуры [36]. Это приводит к возрастанию электропроводности с увеличением температуры (кривая 2, рис. 6.9). При высоких температурах количество адсорбированной воды уменьшается, что сопровождается уменьшением электропроводности. Влажный водород ведет себя сходно со влажным аргонном.

На рис. 6.10 приведены закономерности изменения электропроводности системы 0,5 % $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в этих же средах.

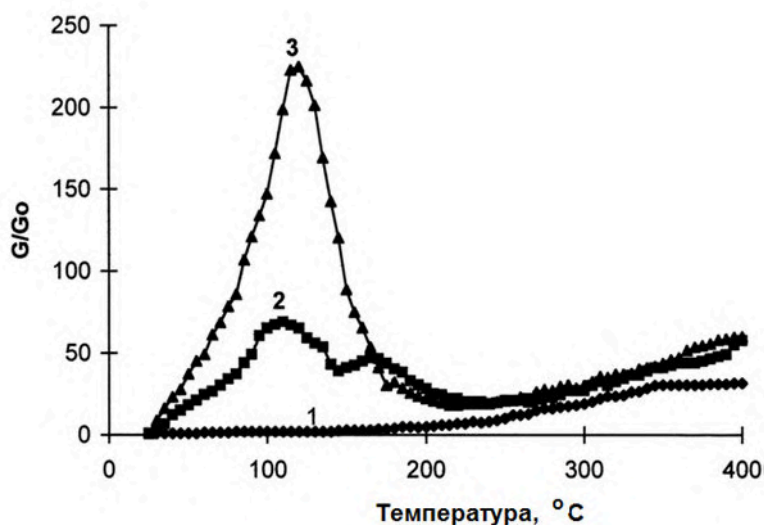


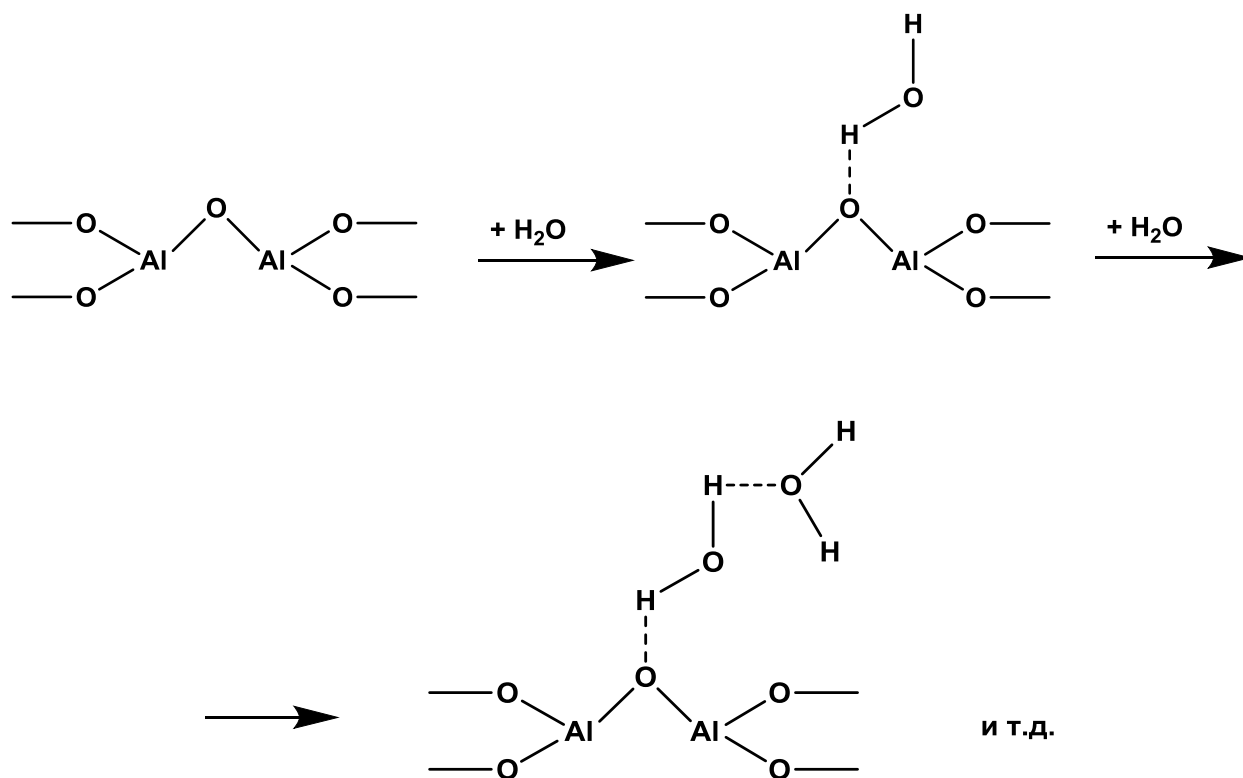
Рис. 6.10. Относительная электропроводность образцов (G/Go) 0,5 % $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры в атмосфере сухого водорода (1), влажного аргона (2) и влажного водорода (3) [35]

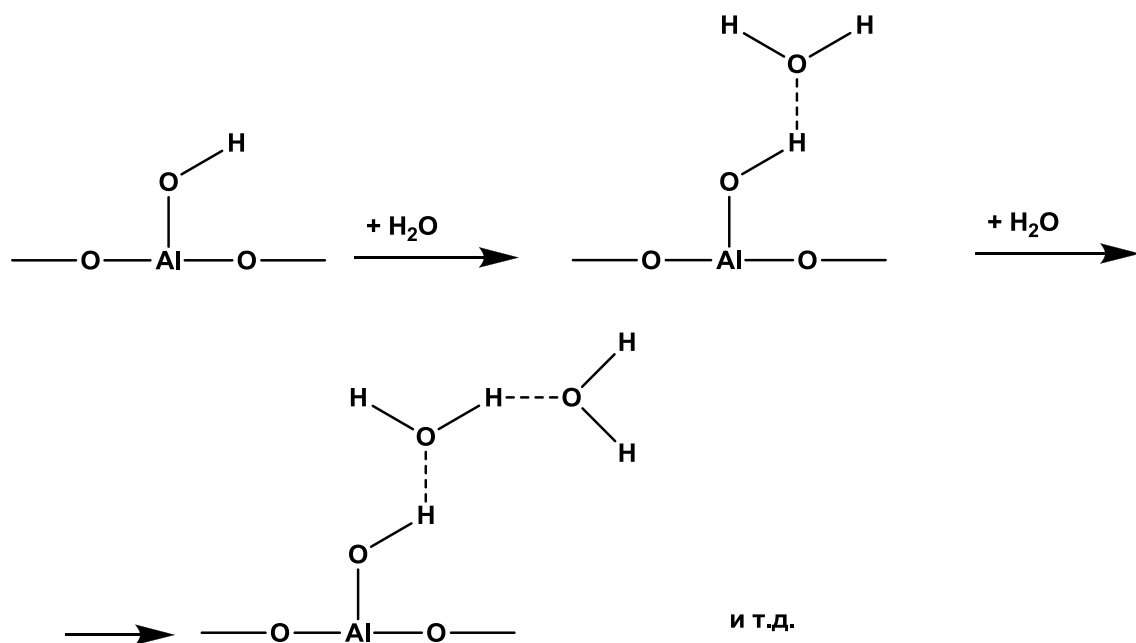
Наблюдаемые тенденции, приведенные на рис. 6.10, отличны от данных рис. 6.9. Электропроводность катализатора 0,5 % $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере сухого водорода (кривая 1, рис. 6.10) возрастает в десятки

раз. Этот результат указывает на то, что в присутствии платины молекулярный водород распадается с образованием носителей тока (электронов и протонов) гораздо легче, чем в отсутствие платины.

Сильно возрастает электропроводность (в 70 раз) системы 0,5 % $Pt/\gamma-Al_2O_3$ в атмосфере влажного аргона (кривая 2, рис. 5.9). Эти данные свидетельствуют о том, что платина не только способствует распаду молекулярного водорода на протоны и электроны, но и вызывает распад молекул воды с образованием ионов. Понижение электропроводности системы 0,5 % $Pt/\gamma-Al_2O_3$ в атмосфере влажного аргона с увеличением температуры связано, как и в предыдущем случае, с уменьшением количества сорбированной воды при высоких температурах.

В сотни раз возрастает электропроводность катализатора 0,5 % $Pt/\gamma-Al_2O_3$ в атмосфере влажного водорода (кривая 3, рис. 6.10). Присутствие воды способствует распаду молекулярного водорода на электроны и протоны. Вода образует ассоциаты с атомами кислорода и водорода, которые находятся в структуре окиси алюминия:





Образованные за счет водородной связи ассоциаты воды имеют повышенную основность по сравнению с мономерными молекулами. В табл. 6.8 приведены данные по сродству к протону и газофазной основности различных ассоциатов воды.

Из приведенных в табл. 6.8 данных следует, что основность ассоциатов воды сильно возрастает при увеличении в них количества мономерных звеньев.

Таблица 6.8

Сродство к протону (РА) и газофазная основность (GB) ассоциатов воды при 298 К [37]

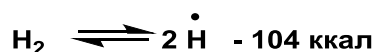
Ассоциат	РА, ккал/моль	GB, ккал/моль
H ₂ O	165,1	157,7
(H ₂ O) ₂	198,6	182,5
(H ₂ O) ₃	219,4	195,5
(H ₂ O) ₄	236,8	204,6
(H ₂ O) ₅	249,1	210,3



Процесс взаимодействия протонов со смешанными ассоциатами на поверхности окиси алюминия сопровождается бóльшим выделением энергии по сравнению с присоединением протона к неассоциированным группам. Поэтому равновесие ионизации молекулярного водорода в присутствии воды сдвигается в правую сторону. При этом увеличивается количество носителей тока, что ведет к возрастанию электропроводности (кривая 3, рис. 6.10).

Появляется вопрос о том, почему электропроводность $Pt/\gamma-Al_2O_3$ в атмосфере сухого водорода возрастает с увеличением температуры? Для этого необходимо рассмотреть термохимию рассматриваемого процесса.

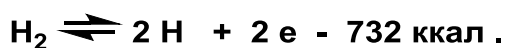
Как уже отмечалось выше, диссоциация молекулярного водорода на атомарный является эндотермическим процессом и сопровождается поглощением 104 ккал/моль тепла:



Ионизация атомарного водорода с образованием протона и электрона требует затрат 314 ккал/г-атом энергии [38]:

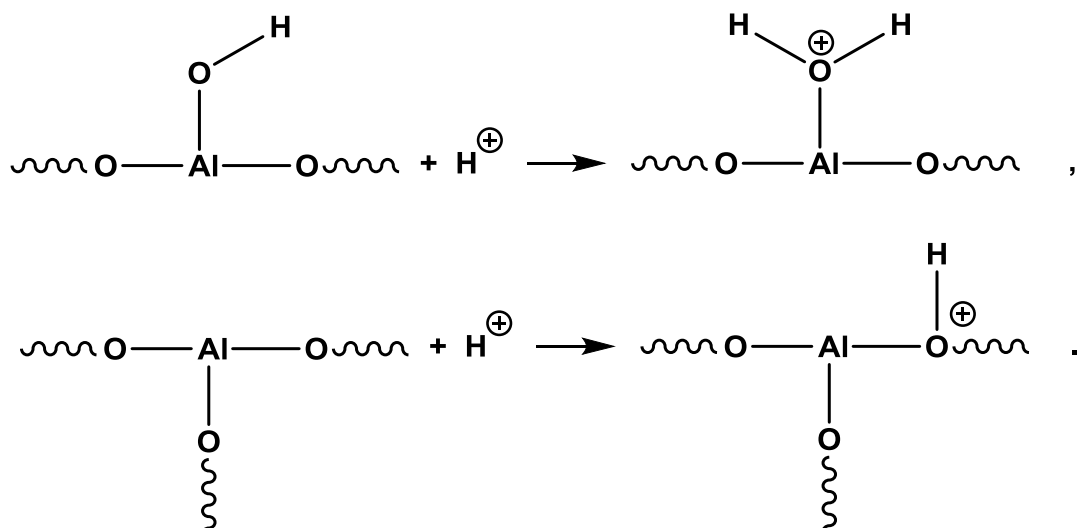


Суммарно процесс трансформации молекулярного водорода в протоны и электроны требует затрат 732 ккал энергии на 1 моль H_2 :



Образующиеся в ходе ионизации электроны могут захватываться либо окисью алюминия, либо кластерами платины. Сродство к электрону окиси алюминия составляет 86 ккал/моль, а платины – 49 ккал/моль [39]. Таким образом, электроны должны, в первую очередь, находиться на свободных (вакантных) молекулярных орбиталях окиси алюминия. Протоны, возникающие в ходе ионизации атомарного водорода, присоединяются по неподеленным парам электронов атомов кислорода с окиси алюминия:





Наиболее легко протонируются поверхностные гидроксильные группы окиси алюминия. Сродство к протону мостиковых атомов кислорода уступает им. Усредненная величина сродства к протону окиси алюминия равна 204,5 ккал/моль [40].

Таким образом, при захвате двух электронов и двух протонов окисью алюминия выделяется 581 ккал тепла. Однако с учетом предыдущих затрат энергии суммарная энтальпия процесса составляет 151 ккал. Отсюда следует, что расщепление молекулы водорода на два атома водорода, ионизация этих атомов с образованием электронов и протонов, захват электронов и протонов окисью алюминия в целом является сильно эндотермичным процессом. Равновесие эндотермичных процессов сдвигается в сторону продуктов при повышении температуры. В нашем случае при повышении температуры увеличивается количество носителей тока. Поэтому при повышении температуры в системе Pt/ γ - Al_2O_3 в атмосфере водорода происходит многократное возрастание электропроводности (кривая 1, рис. 6.10).

На рис. 6.11 приведены данные работы [41] по изменению электропроводности системы 0,5 % Pt/ TiO_2 в атмосфере водорода. Как следует из рис. 6.11, чистый диоксид титана в атмосфере водорода мало меняет свое электрическое сопротивление. В системе же 0,5 % Pt/ TiO_2 в атмосфере водорода за первые 20 мин происходит быстрое уменьшение электрического сопротивления, которое далее меняется мало.

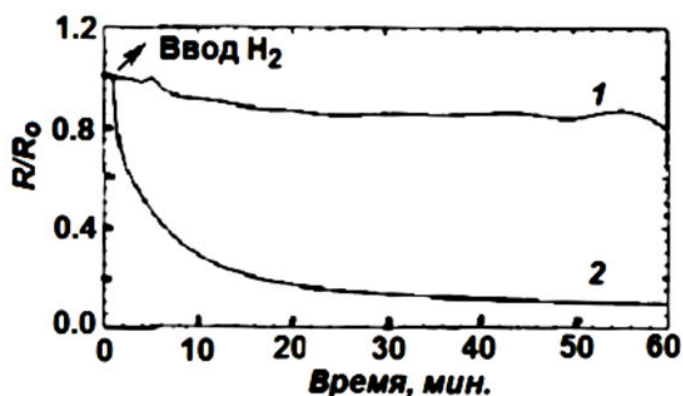
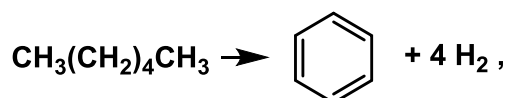


Рис. 6.11. Изменение относительного сопротивления (R/R_0) образцов чистой TiO_2 (1) и $0,5\% Pt/TiO_2$ (2) в атмосфере водорода от времени контакта [41]. $38^\circ C$. Давление водорода $0,4$ атм.

Приведенные данные указывают на то, что в системах благородный металл/носитель происходит трансформация молекулярного водорода в протоны и электроны. За каталитическую активность этих систем ответственны протоны, находящиеся на поверхности носителя. Явление переноса сорбированных на одной фазе (металл) частиц на другую фазу (носитель платины, например, Al_2O_3) с образованием каталитически активных соединений, которые на этой фазе не образуются в отсутствие металла, получило название *спилловера* (англ. spill over – перетекать). Явлению спилловера водорода посвящены ряд обзорных работ [21, 42–48]

На возможность проявления эффекта спилловера водорода сильное влияние оказывает характер носителя. В связи с этим представляют интерес данные работы [49]. Авторы данной работы изучили ароматизацию гексана:



на катализаторах Pt/TiO_2 , Pt/SiO_2 и двух катализаторах типа «ядро – оболочка». Их получали следующим образом. На частицы SiO_2 наносили кластеры платины (ядро) и затем их покрывали (оболочка) либо слоем SiO_2 (система $SiO_2/Pt/SiO_2$), либо слоем TiO_2 (система $TiO_2/Pt/SiO_2$). Схема получения катализаторов типа «ядро – оболочка» приведена на рис. 6.12.

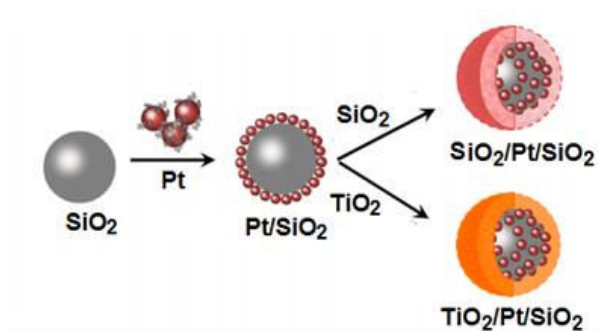


Рис. 6.12. Схема получения катализаторов типа «ядро – оболочка» $\text{SiO}_2/\text{Pt/SiO}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{Pt/SiO}_2$ [49]

На рис. 6.13 приведены данные по каталитической активности указанных выше катализаторов в ароматизации гексана. В качестве количественной меры активности катализаторов использовалось количество превращенного гексана (ммоль) в 1 с на 1 г катализатора.

Как следует из рис. 6.13, наивысшей активностью обладает катализатор Pt/TiO_2 . Катализатор Pt/SiO_2 обладает намного более низкой активностью. Такое различие в поведении этих двух катализаторов объясняется тем, что большая разница в электроотрицательностях титана (электроотрицательность по Л. Поллингу $X = 1,54$) и кислорода ($X = 3,44$) приводит к тому, что связи Ti-O полярные.

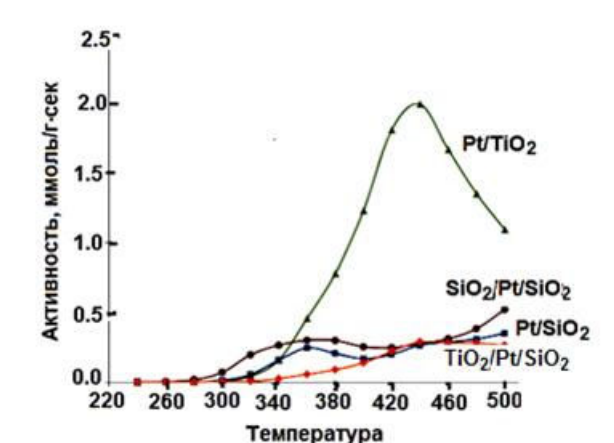


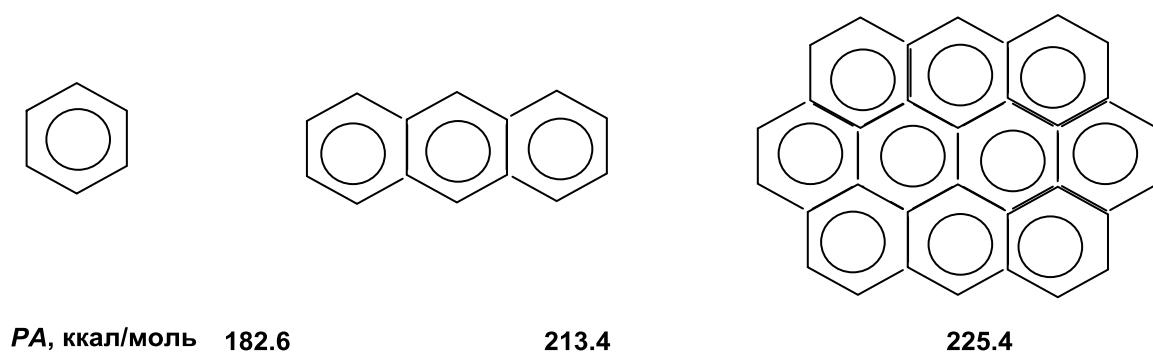
Рис. 6.13. Зависимость активности различных катализаторов в ароматизации гексана от температуры [49]

Атомы кислорода в TiO_2 несут повышенный отрицательный заряд. Такие атомы легче захватывают протоны. Различие в электроотрицательностях кремния ($X = 1,90$) и кислорода меньше. Атомы кислорода в SiO_2 несут меньший, чем в TiO_2 , частичный отрицательный заряд. Это

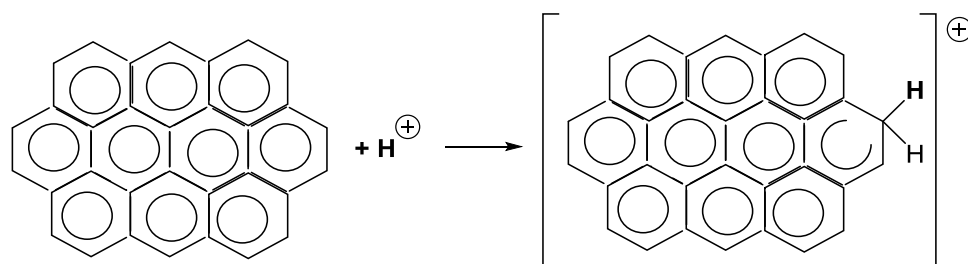
приводит к тому, что на поверхности SiO_2 протоны захватываются в меньшей степени, чем на поверхности TiO_2 . Следствием этого является понижение активности катализатора Pt/SiO_2 по сравнению с катализатором Pt/TiO_2 .

Приведенные на рис. 6.13 данные указывают на то, что формирование оболочки любой природы поверх кластеров платины приводит к понижению активности катализаторов, что связано со сложностью диффузии молекул водорода к кластерам платины.

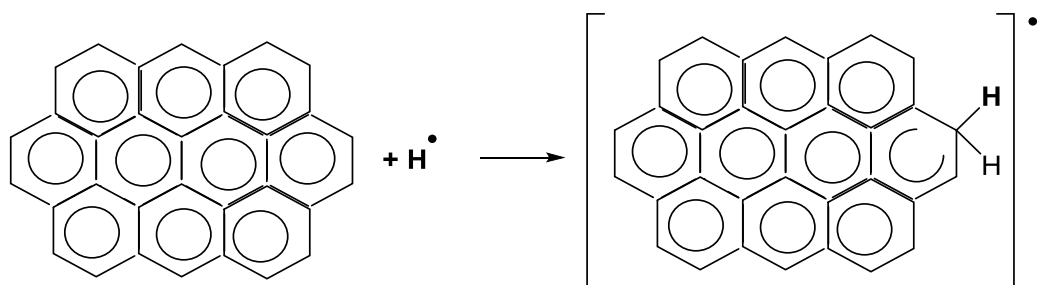
Спиловер водорода легче осуществляется на полярных носителях (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , цеолиты и т. д.) и хуже на неполярных (например, SiO_2). Хорошие катализаторы для ароматизации предельных углеводородов получаются при использовании в качестве носителя благородных металлов активированного угля [50–53]. Активированный уголь является неполярным носителем. Кажется бы, это противоречит приведенным выше данным. Это противоречие кажущееся. При использовании активированного угля изменяется механизм связывания протонов носителем. Активированный уголь содержит высокоароматизированные структуры. С увеличением количества ароматических колец в поликонденсированных ароматических соединениях возрастает сродство к протону (PA) [54]:



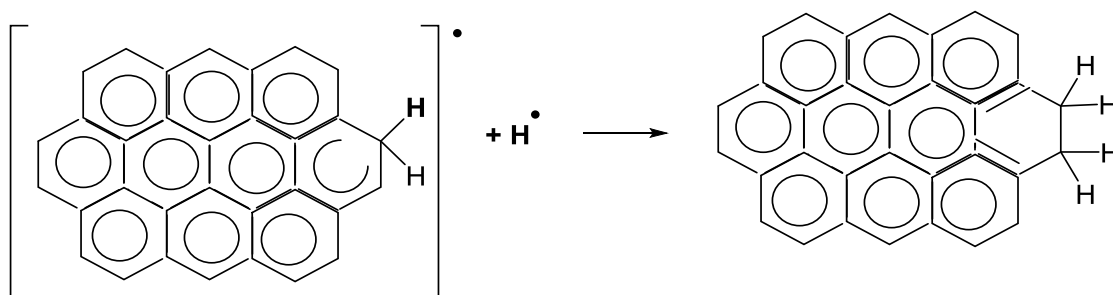
Эти ароматические системы удерживают протоны на своей поверхности за счет образования катионных π -комплексов, например:



Поликонденсированные ароматические соединения способны также взаимодействовать с атомами водорода образуя радикальные Б-комплексы [55–58], например:



Сродство к радикалам ароматических соединений возрастает с увеличением степени их поликонденсированности [59–61]. Образовавшиеся радикальные Б-комплексы могут присоединять второй атом водорода:

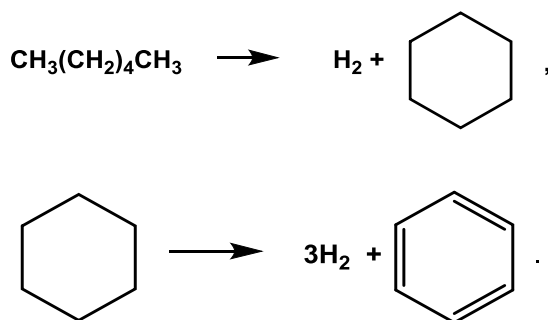


Ароматические структуры в активированном угле проводят электрический ток. Гидрирование полициклических ароматических фрагментов приводит к образованию насыщенных мостиков, которые не проводят электрический ток. Поэтому спилlover водорода в системах благородный металл/активированный уголь сопровождается понижением электропроводности системы [62, 63].

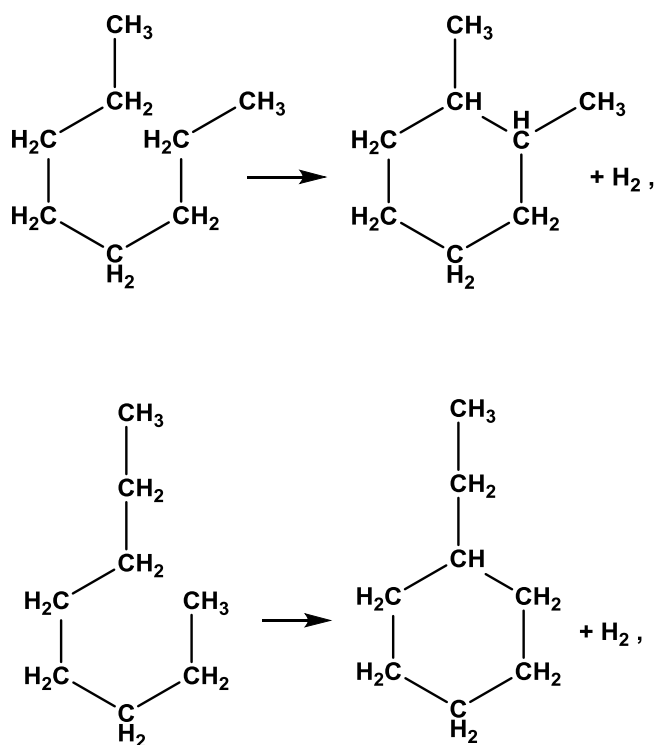
6.3. Механизм ароматизации алифатических углеводородов

Обсуждение механизма ароматизации алифатических углеводородов вылилось в длительную дискуссию [64–71]. Способность циклогекс-

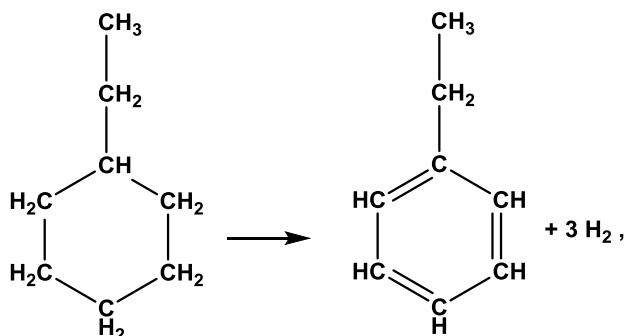
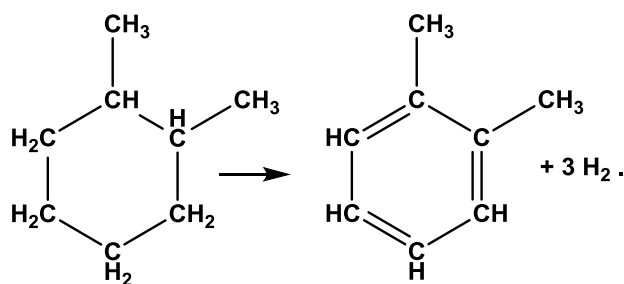
сана и его производных к легкой ароматизации при использовании в качестве катализатора платины на окиси алюминия позволило высказать предположение, что первоначально линейные углеводороды образуют производные циклогексана, которые затем превращаются в ароматические углеводороды, например:



Данные представления объясняли, почему ароматизации подвергаются только такие углеводороды, которые содержат не менее 6 атомов углерода в линейной цепи, поскольку только в этом случае можно получить циклогексановую систему. Циклогексановая теория объясняла, почему при ароматизации, например, *n*-октана образуются этилбензол и *o*-ксилол. Из *n*-октана можно получить этилциклогексан и 1,2-диметилциклогексан:

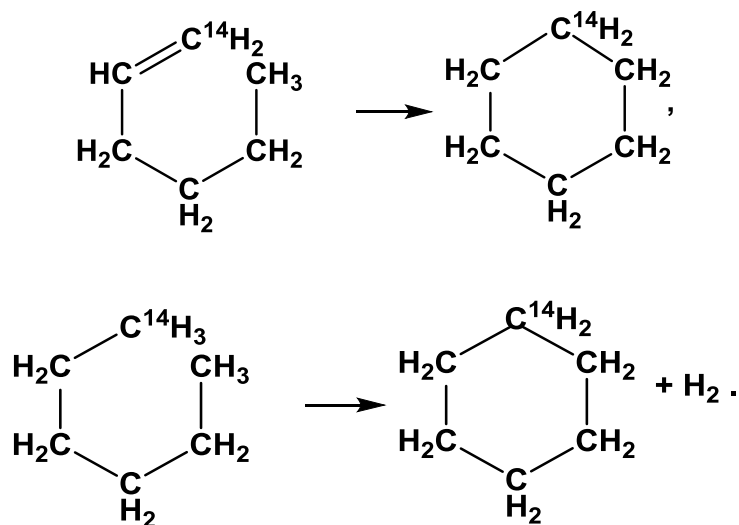


которые далее могут превращаться в *o*-ксилол и этилбензол:



«Циклогексановая» теория долгое время существовала в области интерпретации механизма ароматизации алканов. Однако впоследствии она была отвергнута рядом экспериментальных данных. Они были основаны на использовании современных методов установления состава и строения компонентов сложных смесей.

Например, была исследована ароматизация смеси циклогексана, гексена-1- ^{14}C и гексана- ^{14}C [66, 68] Логика эксперимента заключалась в следующем. Если гексен-1 и гексан способны в ходе ароматизации образовывать циклогексан, то в реакционной массе должны появиться молекулы циклогексана, меченные изотопами углерода ^{14}C :



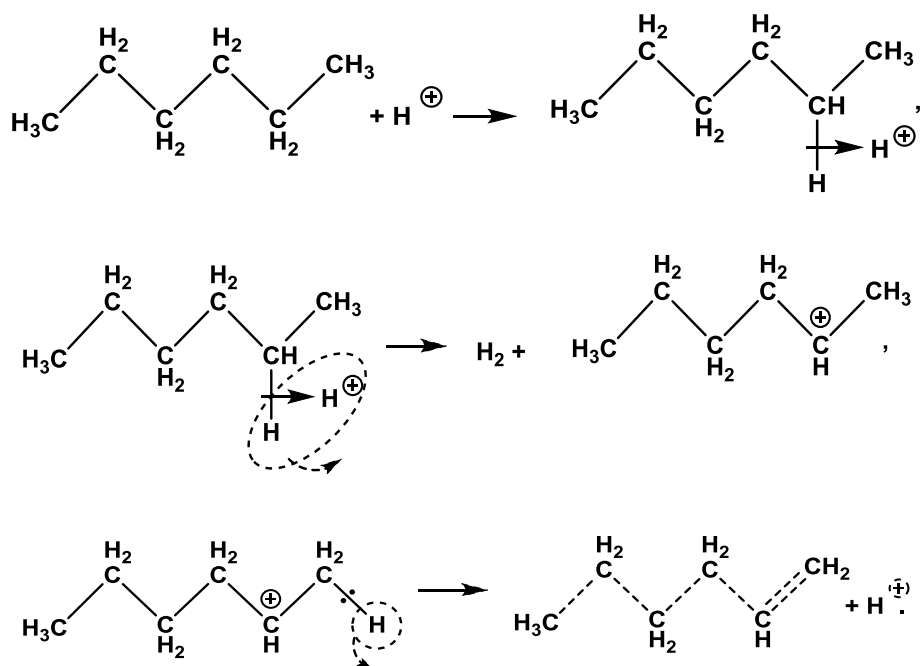
Эти меченные молекулы циклогексана легко обнаруживаются методами масс-спектропии. Как оказалось, в ходе эксперимента меченный циклогексан не образуется, что исключает участие этого соединения как промежуточного продукта в ходе ароматизации.

Исследование ароматизации смеси гексена-1 и гексана- ^{14}C на алюмоплатиновом катализаторе показало, что в ходе реакции не образуется циклогексан, но в продуктах реакции обнаруживаются меченные гексены и гексадиены [72]:

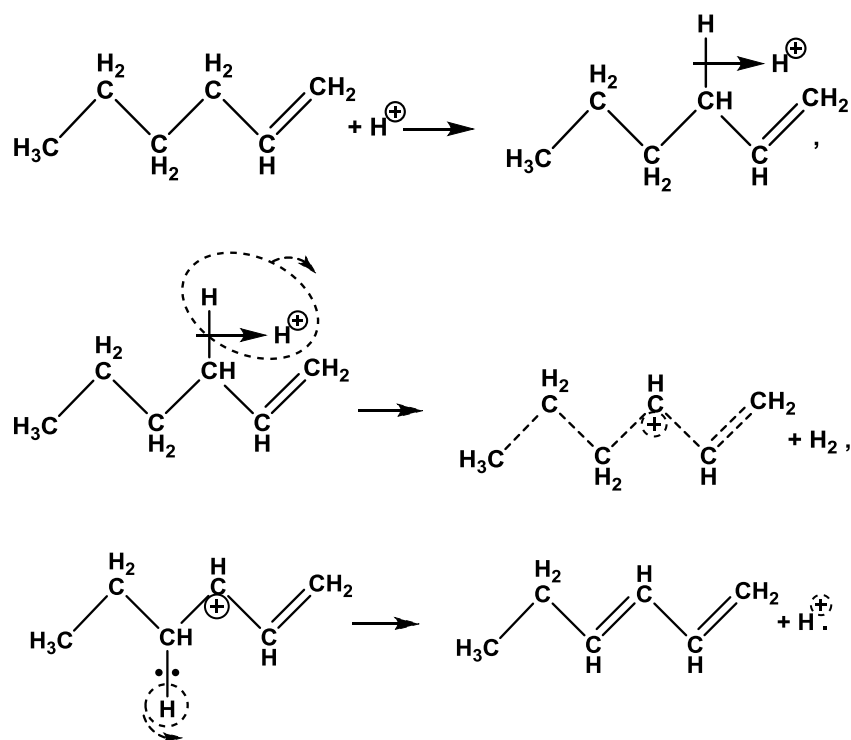


Дальнейшие исследования привели к открытию в составе реакционных смесей 1,3,5-гексатриена и циклогексадиена-1,3 [73]. Эти данные позволили создать целостную картину ароматизации предельных углеводородов. Эта реакция является сложным, последовательным, катализируемым кислотами Бренстеда–Лаури процессом, включающим все отмеченные выше промежуточные продукты. Ниже этот механизм продемонстрирован на примере ароматизации гексана.

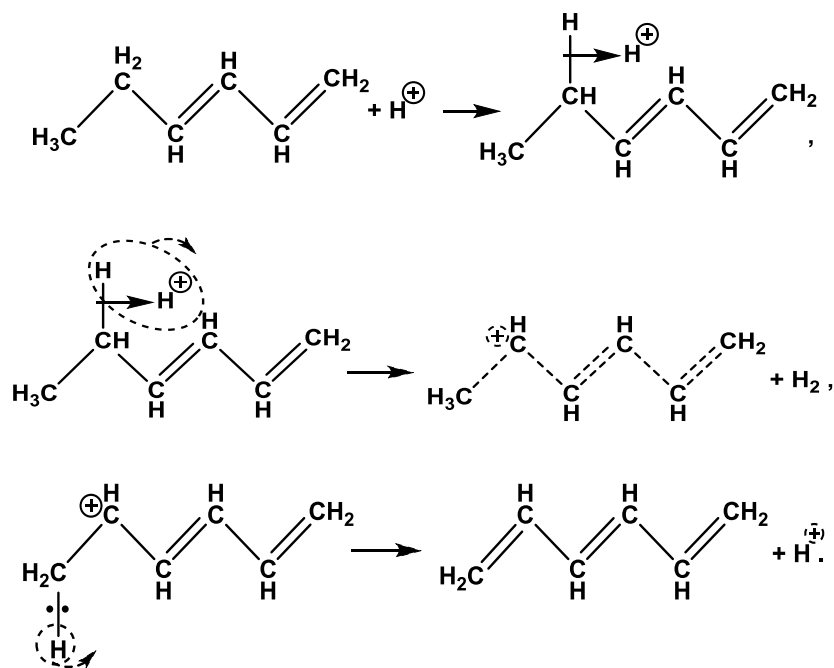
Первая стадия заключается в образовании гексена-1 из молекулы гексана. Эта стадия включает образование в качестве промежуточного продукта карбониевого иона, карбениевого иона. Эти взаимодействия уже были рассмотрены в разделе, посвященном каталитическому крекингу:



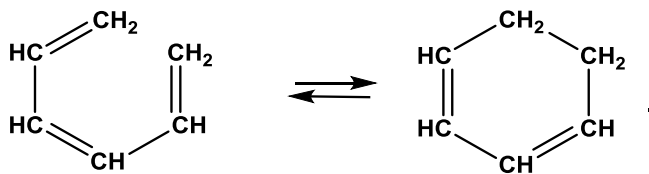
Целевой реакцией дальнейшего превращения является протонирование связи С-Н метиленовой группы при кратной связи гексена-1, что приводит к образованию гексадиена-1,3:



Образовавшийся гексадиен-1,3 подвергается дальнейшему протонированию по связи С-Н метиленовой группы при ненасыщенном атоме углерода:

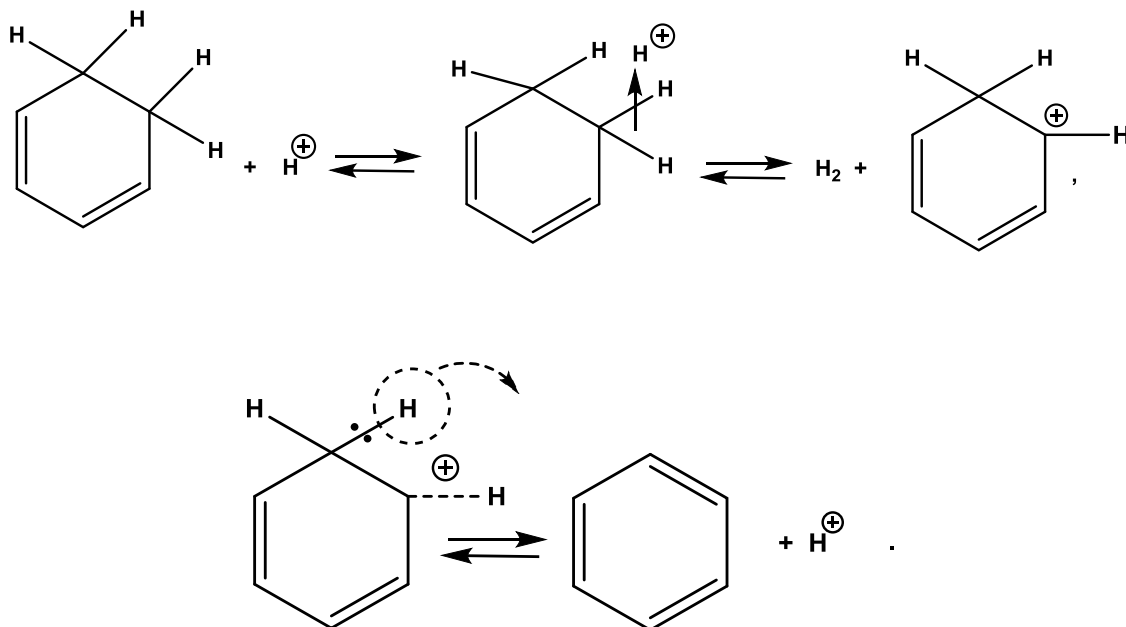


В ходе этого взаимодействия образуется гексатриен-1,3,5. Гексатриен-1,3,5 содержит внутри себя как диеновую, так и этиленовую систему. Поэтому это соединение способно вступать во внутримолекулярную реакцию диенового синтеза:



Именно на этой стадии осуществляется переход от линейных углеводородов к циклическим. Наличие этой стадии в цепи превращений в ходе ароматизации позволяет понять, почему ароматизации подвергаются только соединения, содержащие не менее 6 атомов углерода в линейной цепи. Только в этом случае становится возможным образование из линейных углеводородов гексатриенов-1,3,5.

На последующей стадии протекает кислотнокатализируемое дегидрирование циклогексадиена-1,3 в бензол:



Таким образом, образование бензола из гексана включало в себя образование в качестве промежуточных продуктов гексена-1, гексадиена-1,3, гексатриена-1,3,5, циклогексадиена-1,3. Как уже указывалось выше, все эти соединения были обнаружены в ходе исследования реакционных смесей физико-химическими методами.

Реакции ароматизации сопровождаются образованием карбениевых ионов. Поэтому ароматизация алканов сопровождается побочными процессами, которые происходят при каталитическом крекинге углеводородов (рис. 6.14). Как следует из данных рис. 6.14, в ходе ароматизации *n*-гексана в существенных количествах образуются углеводороды C_1 – C_5 , происходит скелетная изомеризация *n*-гексана.

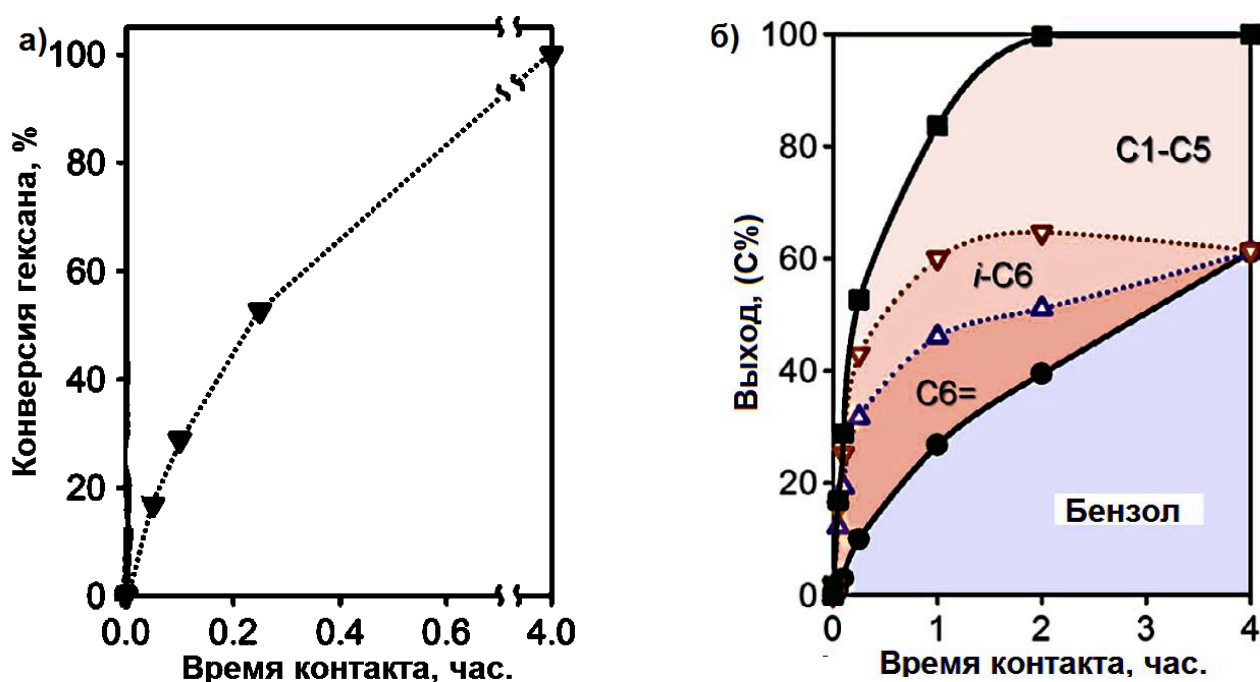
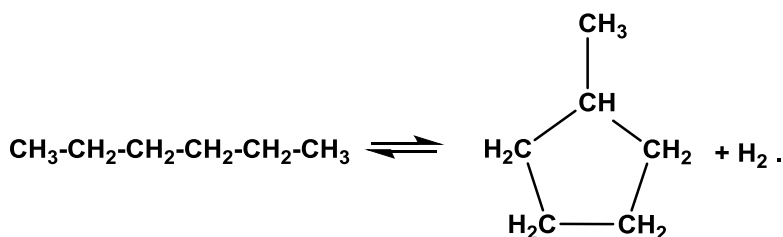
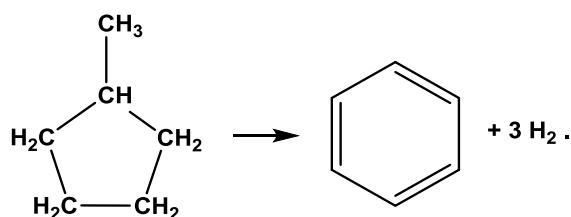


Рис. 6.14. а – Конверсия *n*-гексана в процессе ароматизации в зависимости от времени контакта с катализатором [74]. Катализатор – 1 % Pt/ γ - Al_2O_3 . H_2/C_6H_{14} (моль) = 6. 500 °С. Давление 1 атм. б – Зависимость выхода отдельных продуктов в процессе ароматизации гексана в зависимости от времени контакта с катализатором [74]. Условия те же. *i*-C6 – изогексаны. C6 = сумма гексенов, гексадиенов и 1,3,5-гексатриена

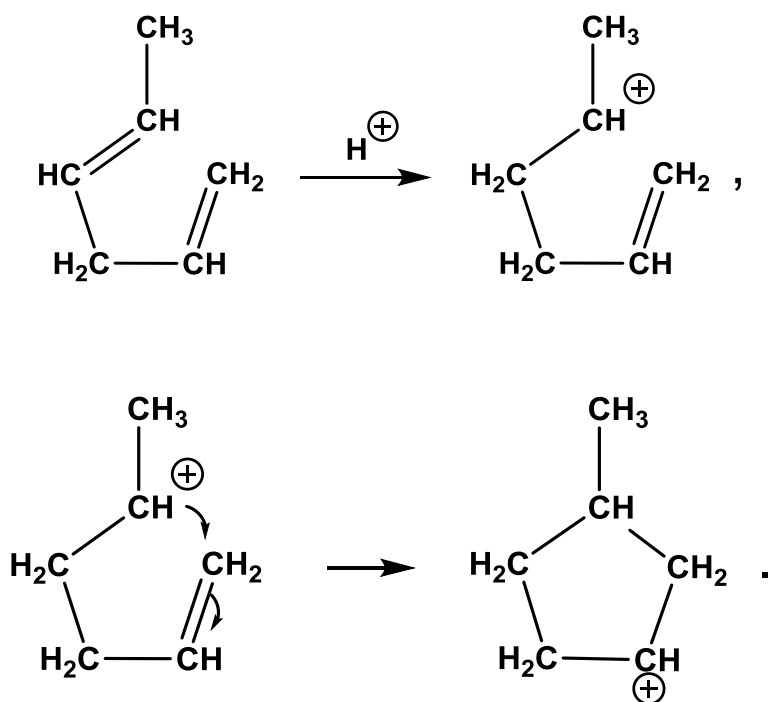
Ароматизация алканов сопровождается еще одним побочным процессом – образованием циклопентановых углеводородов, например:



Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что алкилциклопентаны способны превращаться в ароматические углеводороды, например:



Таким образом, существует альтернативный путь образования ароматических соединений в процессе трансформации алканов с числом атомов углерода в линейной цепи не менее 6. Всестороннее квантово-химическое рассмотрение путей образования ароматических соединений через циклопентановые соединения проведено в работе [75]. Авторы работы [75] квантово-химическим методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(2d,p) изучили образование метилциклопентановых производных и их превращение в бензол при ароматизации *n*-гексана. Ключевым соединением при образовании циклопентановых производных является гексадиен-1,4. Его протонирование и атака катионным центром второй двойной связи приводят к образованию 3-метилциклопентильного катиона:



Энергетический барьер на пути протонирования гексадиена-1,4 составляет 5,7 ккал/моль, замыкание цикла с образованием 3-метилциклопентильного катиона требует преодоления барьера в 5,3 ккал/моль [75]. Эти барьеры невелики, рассматриваемые реакции должны протекать быстро.

На рис. 6.15 приведена структура переходного состояния на стадии образования 3-метилциклопентильного катиона.

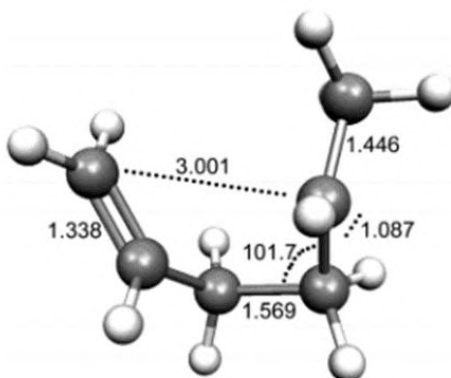
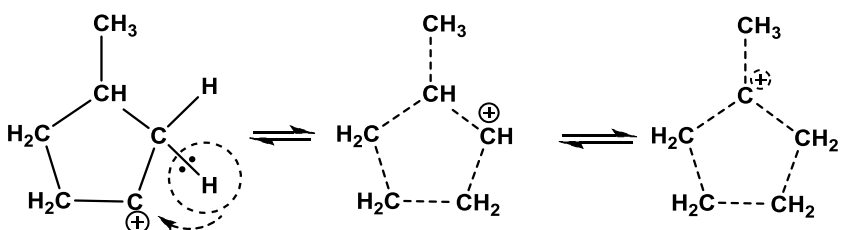


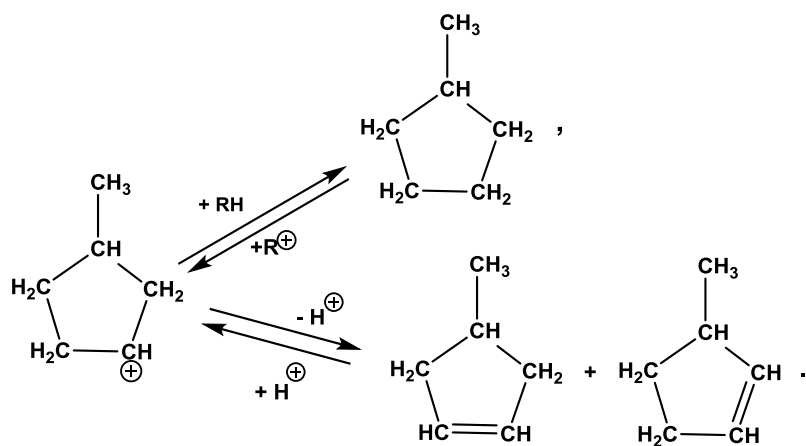
Рис. 6.15. Структура переходного состояния при циклизации 1-гексенильного катиона в 1-метилциклопентильный катион [75]. Данные расчета методом B3LYP/6-311+G(2d,p). Приведены длины связей в Å и величины углов в градусах

3-метилциклопентильный катион может претерпевать внутримолекулярные гидридные сдвиги:

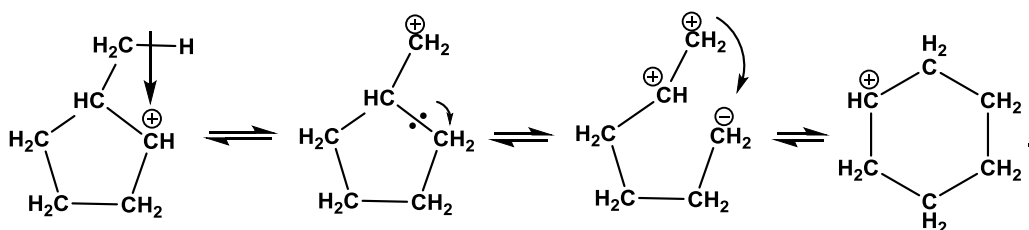


Энергетический барьер на пути изомеризации 3-метилциклопентильного катиона в 2-метилциклопентильный катион составляет 2,9 ккал/моль, а энтальпия реакции равна –1,6 ккал/моль [75].

Каждый из циклических катионов может оторвать гидрид-ион от какой-либо молекулы углеводорода в реакционной смеси и образовать метилциклопентан либо подвергнуться β -распаду с образованием метилциклопентенов, например:



Алкилциклические катионы способны вступать в реакции сужения-расширения циклов [76, 77]. Как оказалось, самый низкий энергетический барьер (9,6 ккал/моль) находится на пути изомеризации 2-метилциклопентильного катиона в циклогексильный катион [75]. Для понимания сущности электронных процессов, происходящих в ходе этой изомеризации, ниже дана гипотетическая схема изомеризации, представленная отдельными стадиями.



Процесс начинается с образования внутримолекулярного карбониевого иона за счет взаимодействия МО связи $C-H$ метильной группы с катионным центром. Сосредоточение пары электронов между атомом углерода катионного центра и атомом водорода приводит к получению циклопентилметильного катиона. В этом катионе происходит локализация пары электронов связи $C-C$ на одном атоме углерода с возникновением карбанионного центра. Заключительная стадия включает взаимодействие катионного и анионного центров с образованием циклогексильного катиона. Реально все рассмотренные процессы протекают одновременно. Процесс изомеризации не включает образование интермедиатов. Разрыв старых и образование новых химических связей в переходном состоянии происходят одновременно. На рис. 6.16 представлена структура переходного состояния в изомеризации 2-метилциклопентильного катиона в циклогексильный катион [75].

Цеолиты *LTL* содержат 12-, 8-, 6-, 4-членные каналы. Наибольший диаметр каналов составляет 10,01 Å.

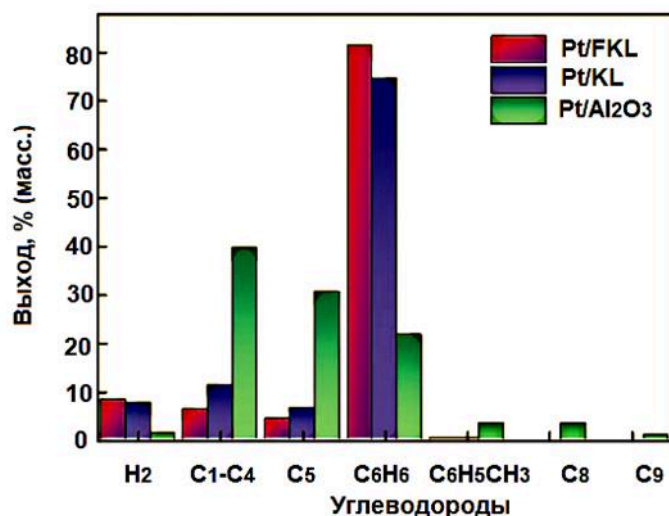


Рис. 6.18. Выход продуктов при ароматизации *n*-гексана на различных катализаторах [78]. 500 °С. Соотношение водород:*n*-гексан равно 5. Проточный реактор. Объемная скорость 2 ч⁻¹. Давление 6 атм.

На рис. 6.18 приведена сравнительная характеристика платинированных катализаторов, приготовленных с использованием цеолитов *FKL*, *KL* и *Al₂O₃*. Приведенные данные указывают на то, что использование в качестве носителя платины цеолитов *FKL* и *KL* позволяет резко увеличить выход бензола из *n*-гексана. В настоящее время ароматизация высших алканов на этих катализаторах осуществляется промышленно. Эта технология известна под названием *Aromax*.

Рассмотренные выше процессы получения ароматических соединений основаны на использовании углеводородов с числом атомов углерода в линейной цепи не менее 6. Далеко не всегда эти углеводороды достаточно доступны. В процессах пиролиза, каталитического крекинга высших углеводородов образуются значительные количества алканов и алкенов *C₂-C₄*. Эти же углеводороды входят в состав попутных газов, газового конденсата. Вовлечение углеводородов *C₂-C₄* позволяет расширить сырьевую базу для получения ароматических соединений. В настоящее время эта проблема успешно решена. Различные аспекты ароматизации низших углеводородов рассмотрены в следующем разделе.

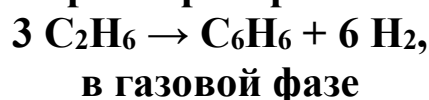
6.4. Ароматизация низших углеводородов

Первые публикации по ароматизации этана и этилена [79–81] и C_3 - C_5 алканов и алкенов [82–86] вызвали пристальный интерес. Число патентов и публикаций в этой области в настоящее время исчисляется десятками тысяч. Многочисленные работы в этой области обобщены в обзорах [87–93].

Термодинамические параметры ароматизации низших предельных и непредельных углеводородов сильно отличны друг от друга. В табл. 6.9 и 6.10 приведены термодинамические параметры ароматизации этана и этилена. При их вычислении использованы данные работы [7].

Таблица 6.9

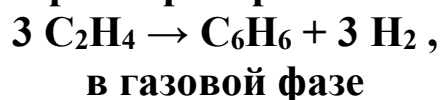
Термодинамические параметры ароматизации этана в бензол:



Температура, К	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	K_p
298	54,6	80,5	$9 \cdot 10^{-41}$
500	35,8	84,9	$2,3 \cdot 10^{-16}$
700	15,5	88,0	$1,4 \cdot 10^{-5}$
900	-5,5	90,0	21,3

Таблица 6.10

Термодинамические параметры ароматизации этилена в бензол:



Температура, К	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	K_p
298	-17,8	-17,7	$1,2 \cdot 10^{13}$
500	-18,5	-15,9	$1,2 \cdot 10^8$
700	-19,8	-14,4	$1,5 \cdot 10^6$
900	-21,5	-13,2	$1,7 \cdot 10^5$

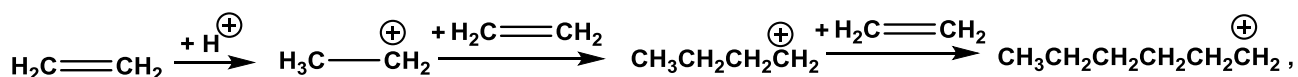
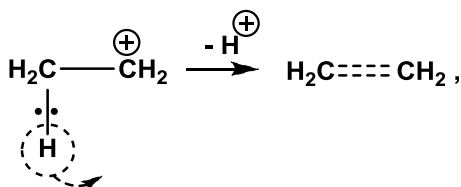
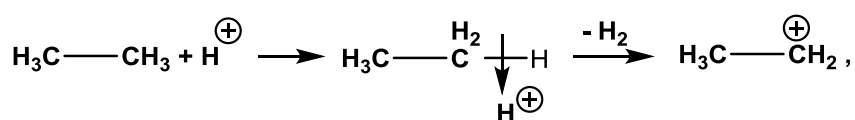
Как следует из табл. 6.9, ароматизация этана протекает с большим эндотермическим эффектом, который возрастает с увеличением темпе-

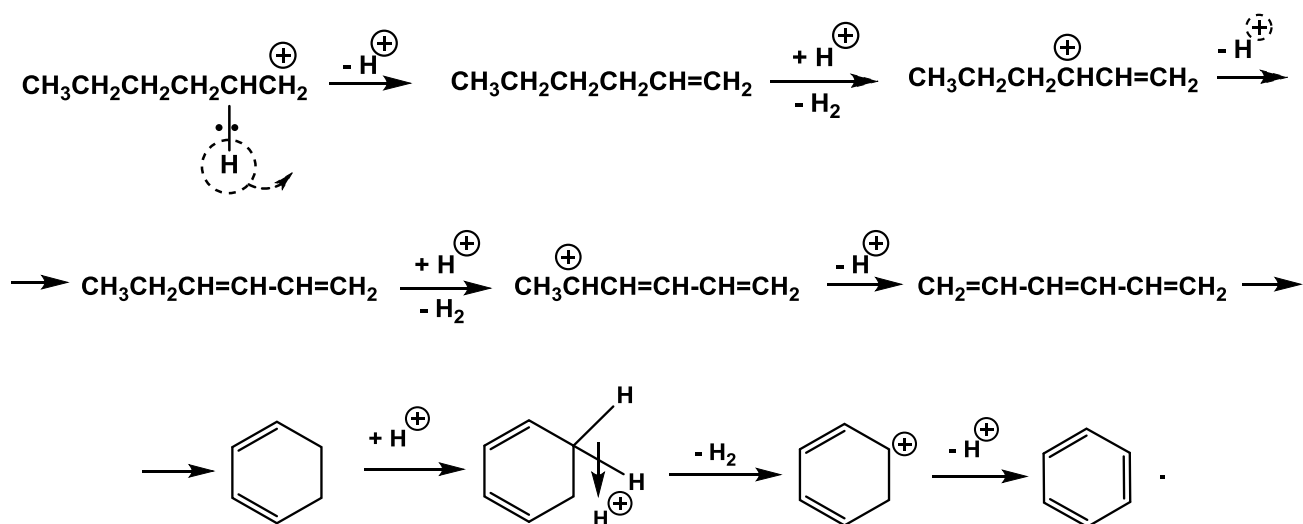


ратуры. Свободные энергии реакций уменьшаются с ростом температуры. Из величин констант равновесия следует, что ароматизация этана возможна только при повышенных температурах.

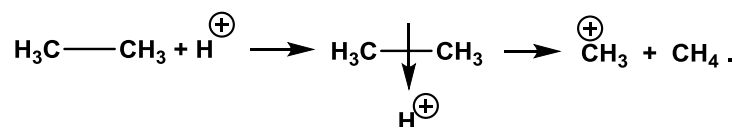
Ароматизация этилена (табл. 6.10) в противоположность ароматизации этана является экзотермическим процессом. При всех приведенных температурах свободные энергии реакций большие отрицательные величины. Константы равновесия реакций уменьшаются с увеличением температуры. Тем не менее в указанном интервале температур они сохраняют свои большие величины, что обеспечивает практически необратимое протекание процесса даже при повышенных температурах. Таким образом, ароматизация низших алкенов с позиций термодинамики является более предпочтительным процессом, чем ароматизация низших алканов.

Ароматизация низших алканов и алкенов предполагает, что реагирующие молекулы должны находиться в пространственной близости друг относительно друга. Например, получение бензола из этана предполагает, что в пространственной близости должны находиться три молекулы этана. Эти обстоятельства определили выбор типа катализаторов для ароматизации низших углеводородов. В качестве катализаторов в данном процессе используются цеолиты, в полостях которых могут быть размещены необходимые количества молекул алканов и алкенов. Широкое применение для ароматизации низших алканов нашел применение цеолит *H-ZSM-5* (Mobil Oil Corporation, 1978 г.). Ароматизация алканов на цеолите *H-ZSM-5* протекает как кислотно-катализируемая реакция и целевые превращения включают в себя следующие стадии:





Протонированию подвергается не только связь $C-H$ алкана, но связь $C-C$:



На рис. 6.19 приведены структуры переходных состояний стадий протонирования пропана по связям $C-H$ и $C-C$ на модельном фрагменте цеолита, получаемого в результате взаимодействия [94]:

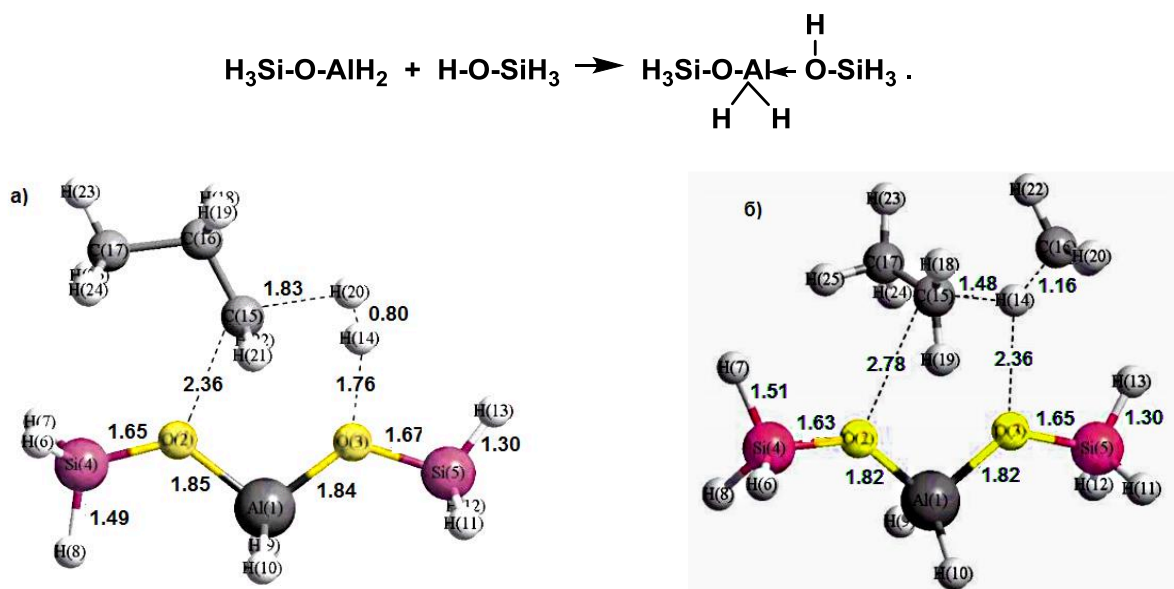


Рис. 6.19. Структуры переходных состояний стадий протонирования пропана по связи $C-H$ (а) и по связи $C-C$ (б) на модельном фрагменте цеолита [94]. Приведены длины связей в Å. Данные расчета методом $B3LYP/6-31G^*$

Участие карбениевых ионов в процессе ароматизации приводит к появлению в составе продуктов большого количества побочных продуктов. Так, при ароматизации этана образуются не только ароматические соединения, метан и этилен. В составе продуктов реакции присутствуют углеводороды C_3 - C_4 (рис. 6.20).

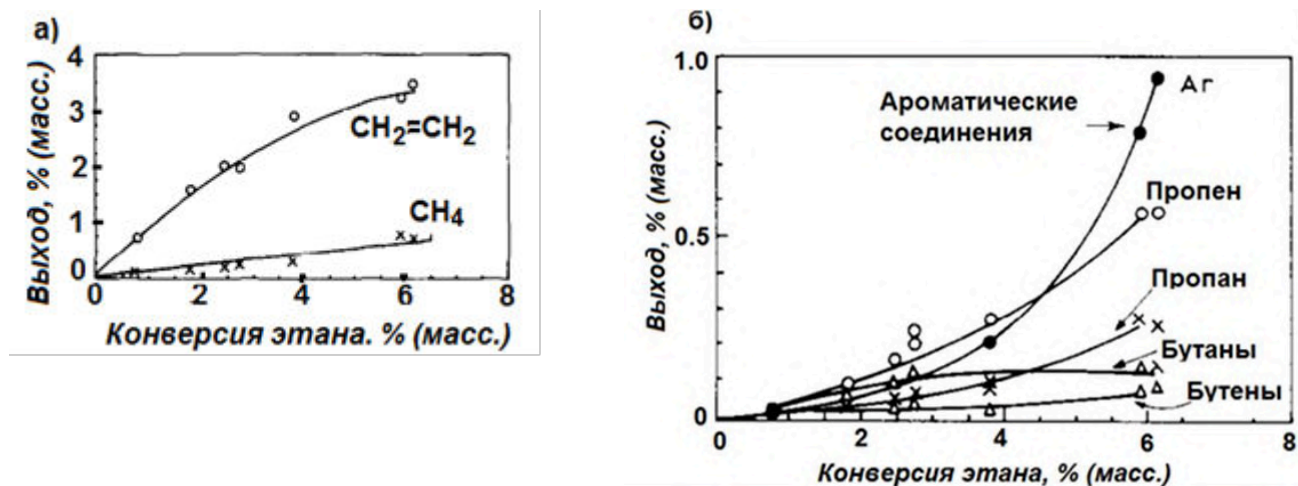
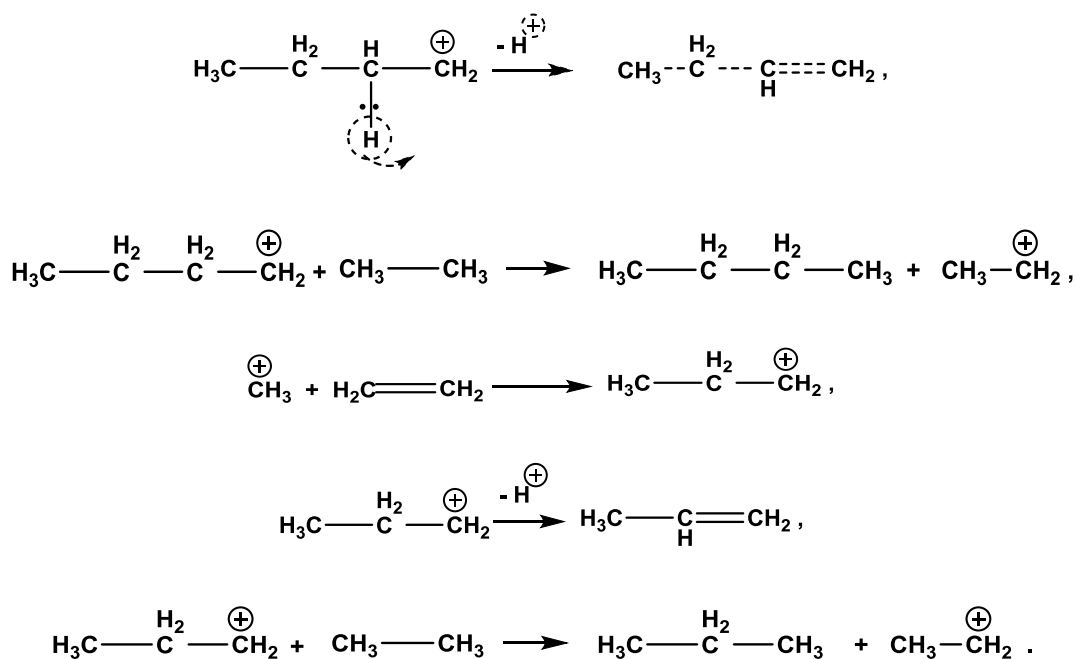
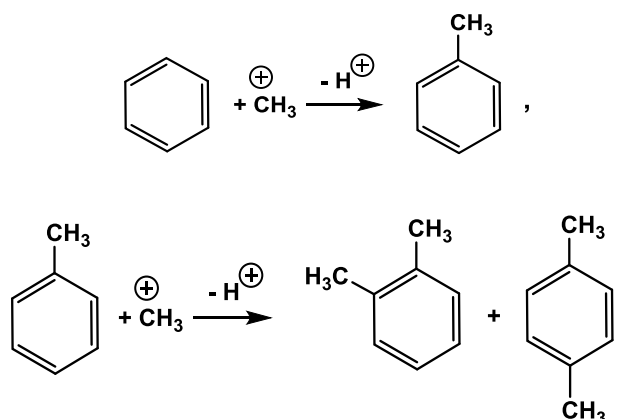


Рис. 6.20. Выход метана и этилена (а) и углеводородов C_3 - C_4 и ароматических соединений (б) при ароматизации этана в зависимости от конверсии этана [95]. Температура 530 °С. Катализатор – цеолит H-ZSM-5. Давление 1 атм.

Образование углеводородов C_4 и C_3 связано с протеканием реакций:

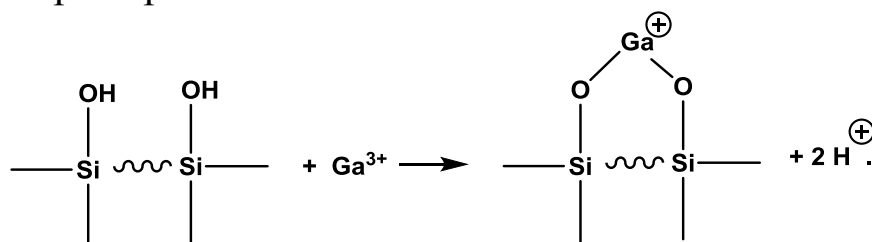


Алкильные катионы, возникающие в ходе ароматизации алканов, вступают в реакцию электрофильного замещения с бензолом, например:

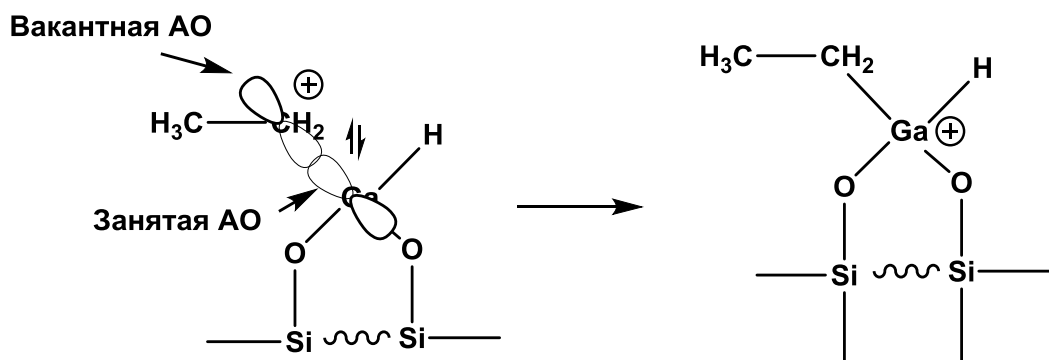
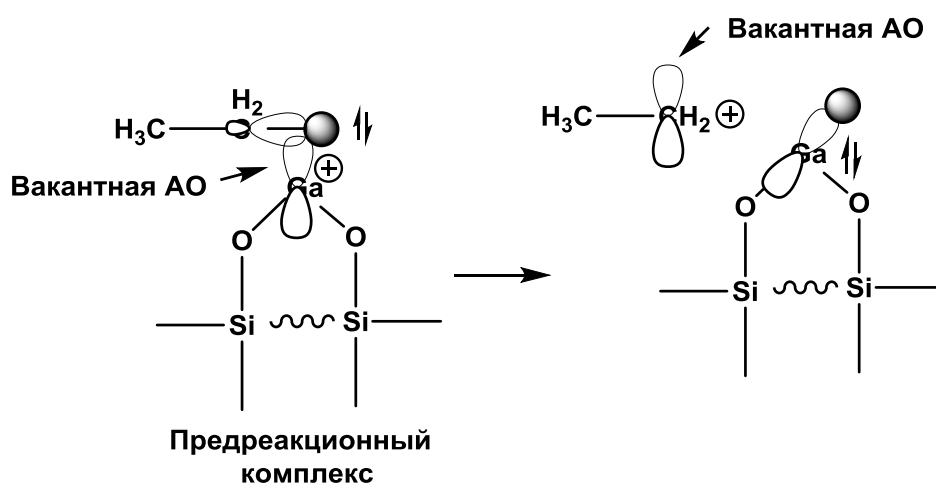


Как видно из данных рис. 6.20, цеолит *H-ZSM-5* проявляет низкую селективность относительно выхода ароматических соединений. В дальнейшем были разработаны модифицированные цинком и галлием цеолиты *HZSM-5* (Mobil Oil Corporation, 1982 г.; Standard Oil Company, 1988 г.; British Petroleum, 1990 г.). Эти катализаторы характеризуются тем, что они резко подавляют распад алканов с разрывом связей C-C [96]. Использование этих катализаторов позволило значительно повысить селективность превращений по ароматическим соединениям. Она находится в интервале 50–70 % при конверсии алканов 40–50 %.

Исследование механизма ароматизации алканов на этих катализаторах показало, что стадия их дегидрирования с образованием алкенов протекает с участием гидридных соединений цинка и галлия, которые обнаруживаются в ИК-спектрах отражения модифицированных цеолитов [97–100]. И цинк, и галлий, являющиеся элементами 4 периода, имеют много как вакантных, так и занятых атомных орбиталей, т. е. с позиций кислот и оснований Льюиса они являются бифильными. Ионы этих металлов связываются силанольными гидроксильными группами, например:

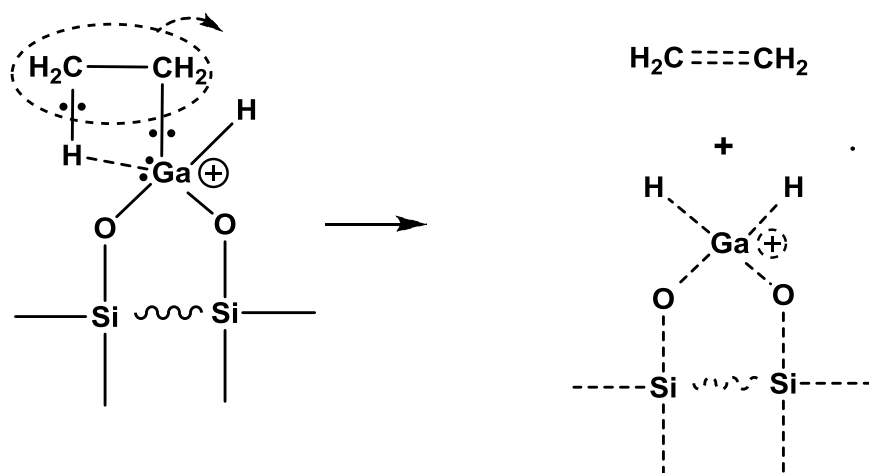


Гипотетически взаимодействие молекулы предельного углеводорода с атомом металла на поверхности цеолита можно рассмотреть как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит перекрывание занятой б-МО связи $C-H$ с вакантной АО атома металла. Это приводит к образованию предреакционного комплекса с трехцентровой двухэлектронной связью. В этом комплексе пара электронов, изначально локализованная на б-МО связи $C-H$, локализуется между атомом металла и атомом водорода. Образуются связь металл-водород и алкильный катион:



На второй стадии вакантная АО карбениевого иона перекрывается с занятой АО металла, что приводит к образованию связи металл-углерод. Реально процессы разрыва старых и образование новых связей протекают одновременно. Приведенные выше взаимодействия приводят к внедрению атома металла по связи $C-H$ алкана.

Образовавшееся этилгидридное соединение металла претерпевает распад с отщеплением молекулы этилена:



Дальнейшие процессы дегидрирования молекул алканов с образованием алкенов протекают с участием гидридных соединений металлов. При этом могут реализовываться разные механизмы. Из них с энергетических позиций наиболее выгодным является «алкильный» механизм [101, 102]. Этот механизм получил такое название, потому что в ходе реакции в качестве промежуточного продукта образуются алкильные производные металлов. Ниже этот механизм продемонстрирован на примере дегидрирования этана на GaH_2^+ /цеолит (рис. 6. 21) [101].

Первая стадия реакции включает электрофильную атаку атома галлия атома углерода этана. Взаимодействие протекает через переходное состояние ПС1. В ходе реакции происходят разрыв старых связей $Ga-O$ и $C-H$ и образование новых связей $Ga-C$ и $H-O$. Эти процессы происходят одновременно, т. е. реакция протекает через согласованное переходное состояние.

Промежуточный продукт ИМ1 содержит диводородную (водород-водородную) связь. Такие связи возникают между атомами водорода в молекуле, несущими существенно большие противоположные заряды [103–105].

Соединения с диводородной связью содержат фрагмент молекулы водорода, и они способны его отщеплять [103, 106, 107]. Это и происходит на второй стадии процесса. Реакция протекает через согласованное переходное состояние ПС2. В ходе этого процесса восстанавливается связь $Ga-O$ и образуется новый промежуточный продукт ИМ2 (рис. 6.21).

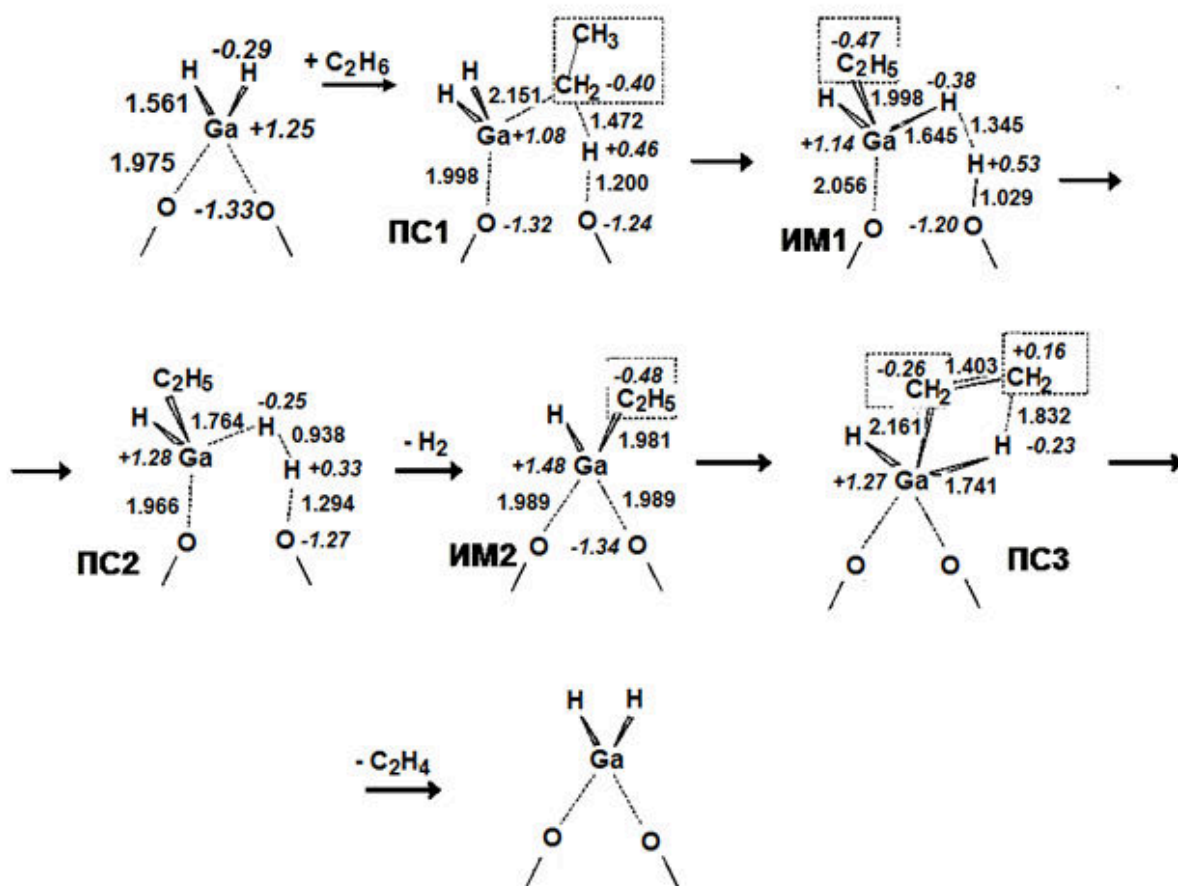


Рис. 6.21. Структуры переходных состояний (ПС) и промежуточных продуктов (ИМ) в дегидрировании этана на GaH_2 +цеолит, возникающих при протекании взаимодействия по «алкильному» механизму [101]. Приведены длины связей в Å и величины зарядов на атомах (курсив). Данные расчета квантово-химическим методом $B3LYP/6-31G^*$

Третья, заключительная стадия, состоит в отщеплении молекулы этилена от интермедиата ИМ2. При этом вновь образуется дигидридное соединение галлия.

На рис. 6.22 приведен профиль изменения свободной энергии Гиббса в рассматриваемом превращении.

Как следует из рис. 6. 22, стадией, лимитирующей скорость превращения, является первая. Образовавшиеся в ходе дегидрирования неопределенные соединения на модифицированных цинком и галлием цеолитах далее ароматизируются на кислотных бренstedовских центрах катализаторов, как это было уже рассмотрено выше.

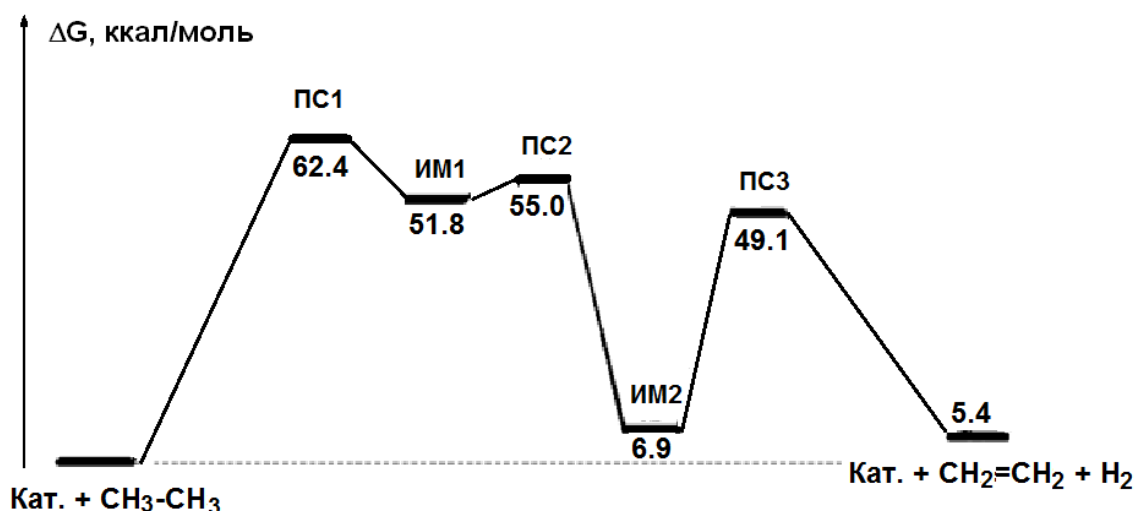


Рис. 6. 22. Профиль изменения свободной энергии (ΔG) дегидрирования этана на фрагменте GaH_2^+ /цеолит (Кат.) [102] Данные квантово-химического расчета методом $\omega\text{B97X-D}$

Выход ароматических соединений при ароматизации алканов на катализаторах Zn (Ga)/ZSM в значительной степени зависит от типа цеолита. На рис. 6.23 приведены данные работы [108] по ароматизации этана на цинксодержащих цеолитах различного типа. Концентрация цинка (в расчете на металл) во всех образцах составляла 3 % (масс.). Процесс ароматизации этана проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Температура составляла 650 °С, давление 1 атм., объемная скорость подачи этана была равна 800 ч⁻¹.

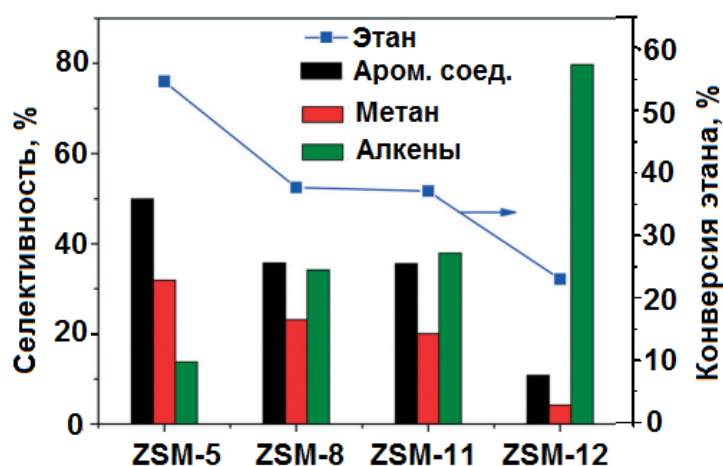


Рис. 6.23. Влияние типа цеолита на показатели ароматизации этана на катализаторах Zn/ZSM [108]

Из данных рис. 6.23 видно, что наибольшую конверсию этана, наибольший выход и селективность по ароматическим углеводородам обеспечивает цеолит *Zn/ZSM-5*. Этот цеолит и нашел наибольшее применение в реакциях ароматизации низших алканов [109]. Технология ароматизации низших углеводородов на катализаторах *Ga/HZSM-5*, разработанная фирмами UOP и British Petroleum, известна под названием Cyclar.

Дальнейшее совершенствование катализаторов для ароматизации низших алканов связано с появлением нанесенных на цеолиты моно- и биметаллических катализаторов – *Pt/H-ZSM-5* (Mobil Oil Corporation, 1978 г.), *Pt-Sn/HZSM-5*, *Pt-Ge/HZSM-5* (Shell, 2014 г.), *Pt-Ga/HZSM-5*, *Pt-Fe/HZSM-5* (Shell, 2015 г.). На этих катализаторах дегидрирование алканов до алкенов осуществляется на кластерах платины. Введение в структуру кластеров платины элементов, отличных от платины, преследует цель увеличения их реакционной способности в процессах дегидрирования за счет изменения свойств кластера. Образовавшиеся непредельные соединения ароматизируются на бренстедовских кислотных центрах, как это было уже рассмотрено выше.

Рассмотрению механизма образования непредельных соединений из алканов на кластерах платины посвящены работы [110–114]. Ниже представлена схема дегидрирования этана на платине (рис. 6.24).

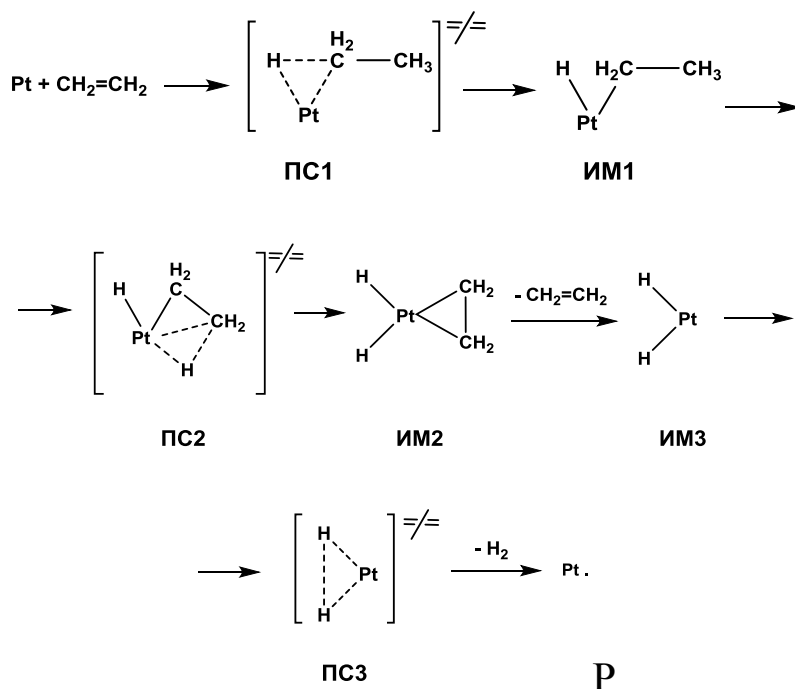


Рис. 6.24. Схема дегидрирования этана на атоме платины.
 ПС – переходные состояния, ИМ – промежуточные продукты
 (интермедиаты)

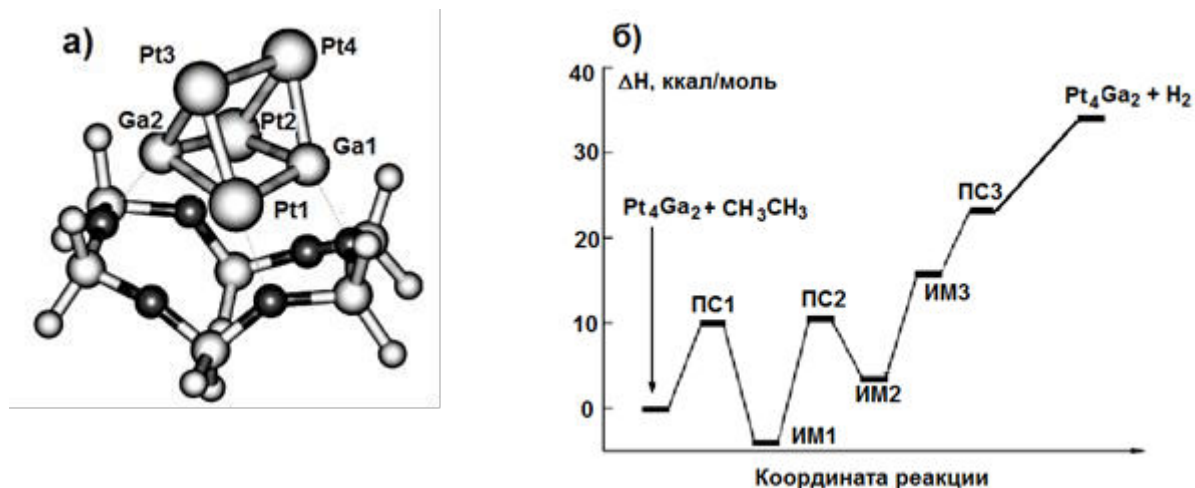


Рис. 6.25. Структура кластера Pt_4Ga_2 на фрагменте цеолита $HZSM-5$ (а) и изменение энтальпии при дегидрировании этана до этилена на этом кластере (б) [111] Номера переходных состояний и интермедиатов соответствуют рис. 2.24

На рис. 6.25 приведен профиль изменения энтальпии в дегидрировании этана до этилена на кластере Pt_4Ga_2 , закрепленного на поверхности цеолита $HZSM-5$ [111]. Как следует из рис. 6.25, внедрение платины по связи $C-H$ этана протекает экзотермично. Все последующие стадии являются эндотермичными.

В табл. 6.11 приведены данные по сравнительной характеристике различных катализаторов в ароматизации этана [115].

Табл. 6.11

Сравнительная характеристика различных катализаторов в ароматизации этана [115]

Катализатор	Выход, % мас.			
	Бензол	Толуол	Этилен	Водород, % объем
0,5 % $Pt/HZSM-5$	1,19	0,95	97,86	3,59
3 % $Ga/HZSM-5$	15,06	8,20	76,74	10,26
2,5 % Ga + 0,5 % $Pt/HZSM-5$	18,97	12,14	68,89	22,55

Эксперименты проводили в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора. В реактор со скоростью 50 мл/мин подавали смесь, состоящую из 30 % объем. этана и 70 % объем. гелия. Температура реактора составляла 650 °С. Сумму масс бензола, толуола и этилена принимали за 100 %. Данные табл. 6.11 указывают на то, что в приведенных условиях катализатор *Pt/HZSM-5* обладает хорошей дегидрирующей способностью, но неудовлетворительной ароматизирующей способностью. Катализатор *Ga/HZSM-5* проявляет как хорошие дегидрирующие, так и ароматизирующие свойства. Однако самые хорошие результаты наблюдаются на катализаторе *Pt-Ga/HZSM-5*.

Контрольные вопросы

1. Укажите сферы использования ароматических углеводородов в промышленной органической химии.
2. Какие соединения будут образовываться при ароматизации *n*-гептана, *n*-октана? Приведите схемы ароматизации данных соединений.
3. При ароматизации *n*-гептана над катализатором *Pt/Al₂O₃* в атмосфере водорода в реакционной смеси кроме ожидаемого толуола обнаруживается бензол. Какие превращения могли привести к образованию бензола при ароматизации *n*-гептана?
4. Ароматизация предельных углеводородов над катализатором *Pt/Al₂O₃* сопровождается выделением водорода и является обратимой реакцией. Для сдвига равновесия в сторону ароматических соединений, казалось бы, надо удалять образующийся в ходе реакции водород. Тем не менее процесс проводят в атмосфере водорода. Чем это вызвано?
5. На примере *n*-гексана приведите термодинамическую характеристику его ароматизации. При каких температурах необходимо проводить процесс ароматизации?
6. Что понимается под термином спилловер водорода?
7. В атмосфере водорода в присутствии катализатора *Pt/Al₂O₃* желтые окислы металлов, такие как *WO₃*, *MoO₃*, меняют свой цвет на синий. Указанного явления не наблюдается, если окись алюминия не содержит



платины. Чем вызвано изменение окраски в данном эксперименте? Доказательством чего служит данный опыт?

8. Окись алюминия в атмосфере водорода является диэлектриком и проявляет незначительную электропроводность. Электропроводность окиси алюминия в атмосфере водорода резко возрастает, если на нее нанести незначительное количество платины. Чем обусловлено наблюдаемое явление?

9. Какие промежуточные продукты образуются в ходе ароматизации *n*-гексана над катализатором Pt/Al_2O_3 в атмосфере водорода?

10. В чем заключается реакция диенового синтеза? Какова роль этой реакции в осуществлении ароматизации предельных углеводородов?

11. При действии на систему Pt/Al_2O_3 дидейтерием (D_2) наблюдается быстрый обмен протонов поверхностных гидроксильных групп окиси алюминия на дейтерий. Этого не происходит при действии дидейтерия на чистую окись алюминия. Чем вызваны наблюдаемые различия?

12. При введении в алюмоплатиновый катализатор все увеличивающихся количеств платины (от 0 до 0,6 %) выход бензола из гексана возрастает с 1,5 до 29,5 %. При дальнейшем повышении содержания платины до 1,2 % выход бензола не изменяется. Дайте объяснение наблюдаемому явлению.

13. При платформинге *n*-гептана (470–510 °С, 4 Мпа) при изменении мольного соотношения водород: *n*-гептан от 2,5 до 24 степень превращения *n*-гептана возрастает от 15 до 80 %. Чем это вызвано?

14. В продуктах ароматизации гексана над катализатором Pt/Al_2O_3 обнаруживается метилциклопентан. Какие процессы приводят к его образованию?

15. Приведите маршруты превращения метилциклопентана в бензол.



16. Использование частично фторированных цеолитов в качестве носителя платины в ароматизации гексана приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов. Что приводит к этому явлению?

17. Как отличаются термодинамические характеристики процессов ароматизации этана и этилена?

18. Ароматизацию низших алканов проводят с использованием цеолитов. Чем вызвана необходимость применения подобных катализаторов?

19. Приведите стадии, через которые протекает ароматизация этана на цеолите *H-ZSM-5*.

20. В ароматизации этана над катализатором *H-ZSM-5* в качестве побочных продуктов образуются углеводороды C_3 - C_4 . Какие превращения вызывают их образование?

22. В ароматизации этана над катализатором *H-ZSM-5* в качестве побочного продукта образуется метан. Какие превращения вызывают его образование?

23. Ароматизация этана над катализатором *H-ZSM-5* приводит к получению не только бензола. Образуются также толуол и ксилолы. Какие процессы приводят к их образованию?

24. Приведите стадии дегидрирования этана над катализатором *Ga/HZSM-5*.

25. Что понимают под термином «стадия, определяющая скорость реакций»?

26. Какая стадия является лимитирующей скоростью реакции при ароматизации этана над катализатором *Ga/HZSM-5*?

27. Какую роль играют бренстедовские кислотные центры при ароматизации этана над катализатором *Ga/HZSM-5*?



28. Какая технология ароматизации низших алканов получила название Cyclar?

29. Приведите стадии ароматизации этана над катализатором *Pt/H-ZSM-5*.

30. Какую роль играют бренстедовские кислотные центры при ароматизации этана над катализатором *Pt/H-ZSM-5*?



Глава 7. СКЕЛЕТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Разветвленные низшие предельные углеводороды находят широкое применение в промышленной органической химии. Получаемый дегидрированием изобутана изобутилен используется для получения высокооктановых топлив, полиизобутилена, бутилкаучука, пространственно-затрудненных фенолов, изопрена, метакриловой кислоты, метакрилонитрила, метил-трет-бутилового эфира. Изобутан применяется как хладагент в холодильных установках, как вспениватель полимерных материалов. Разветвленные скелетные изомеры пентана, гексана используются как высокооктановые компоненты топлив. 2-метилбутан (изопентан) является сырьем для получения изопрена. Большая практическая востребованность алканов изостроения привела к необходимости разработки методов изомеризации линейных предельных углеводородов в разветвленные. Различные аспекты процессов изомеризации нормальных алканов в изоалканы рассмотрены в работах [1–5]

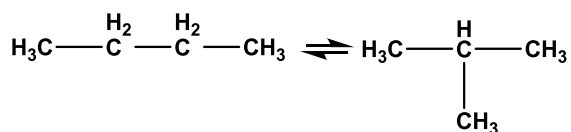
Экспериментально возможность изомеризации линейных алканов в изоалканы была обнаружена в начале сороковых годов прошлого столетия [6]. Первоначально в качестве катализатора использовался хлористый алюминий. Затем было обнаружено, что каталитическая активность хлористого алюминия резко возрастает в присутствии хлористого водорода. Это наблюдение создало базу для промышленной реализации изомеризации [6].

7.1. Термодинамика скелетной изомеризации

В табл. 7.1 приведены термодинамические параметры скелетной изомеризации *n*-бутана в изобутан. Вычисления термодинамических параметров реакции осуществлялось с использованием термодинамических параметров образования соответствующих соединений [7].



**Термодинамические параметры изомеризации *n*-бутана
в изобутан**



T, К	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/К·моль	K_p
298	–0,89	–2,00	–3,70	4,50
400	–0,52	–2,00	–3,69	1,92
500	–0,16	–1,97	–3,65	1,17
700	0,56	–1,92	–3,54	0,67

Энтропии реакции отрицательны, и они имеют небольшие величины. Отрицательные величины энтропии реакции указывают на то, что с позиций этого фактора термодинамически этот процесс не выгоден. Вклад энтропии в свободную энергию Гиббса увеличивается с ростом температуры. Это будет приводить к уменьшению констант равновесия с повышением температуры. Малые абсолютные величины энтропии реакции обусловлены тем, что в ходе изомеризации не происходит потеря поступательных и вращательных степеней свободы движения, а лишь несколько изменяются их численные значения.

Энтальпии изомеризации отрицательны, т. е. этот процесс протекает с выделением тепла. С позиций термодинамики это указывает на то, что этот процесс благоприятен. Таким образом, изменения энтальпии и энтропии в ходе изомеризации *n*-бутана в изобутан влияют на этот процесс прямо в противоположных направлениях.

Изменения свободной энергии Гиббса при пониженных температурах контролируются энтальпиями (свободные энергии изомеризации – отрицательные величины), при повышенных – энтропиями (свободные энергии – положительные величины). Такой характер изменения свободных энергий изомеризации приводит к тому, что константы равновесия уменьшаются с ростом температуры.

На рис. 7.1 приведены составы равновесных смесей при изомеризации *n*-бутана в изобутан при разных температурах.



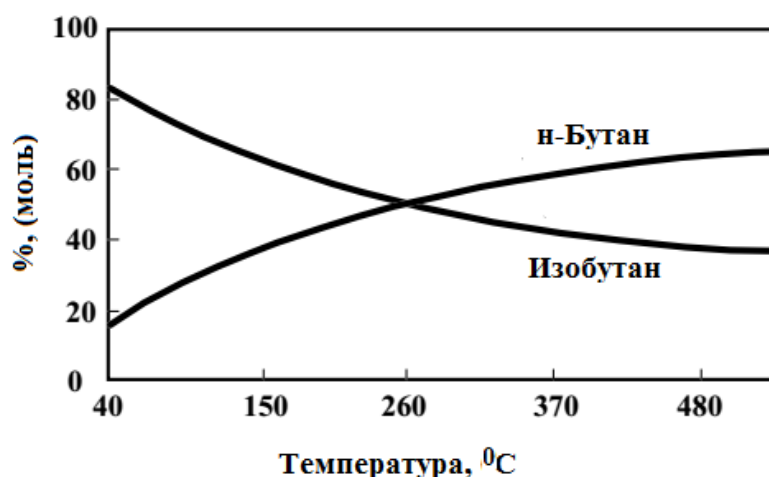


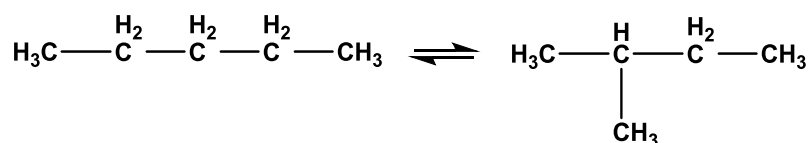
Рис. 7.1. Зависимость равновесных концентраций от температуры в изомеризации *n*-бутана в изобутан [8]

Из представленных данных следует, что при 40 °С равновесная концентрация изобутана достигает более 80 % моль. С повышением температуры его концентрация, в соответствии с величинами констант равновесия, приведенных в табл. 7.1, значительно повышается.

Такой же характер изменения термодинамических параметров наблюдается в изомеризациях *n*-пентана в изопентан и неопентан (табл. 7.2 и 7.3).

Таблица 7.2

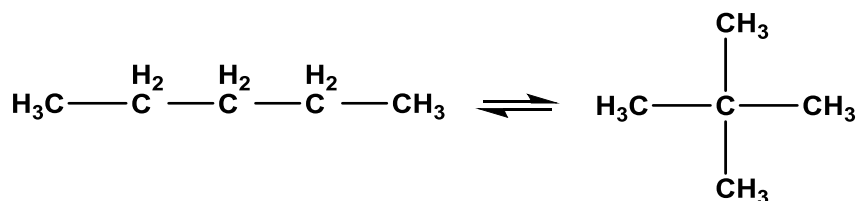
Термодинамические параметры изомеризации *n*-пентана в 2-метилбутан (изопентан)



Т, К	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/К·моль	K_p
298	-1,54	-1,92	-1,28	13,50
400	-1,40	-1,94	-1,33	5,82
500	-1,27	-1,93	-1,32	3,59
700	-1,01	-1,88	-1,24	2,07



**Термодинамические параметры изомеризации *n*-пентана
в 2,2-диметилпропан (неопентан)**



T, К	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/К·моль	K_p
298	-1,64	-4,67	-10,17	15,95
400	-0,61	-4,60	-9,97	1,00
500	0,37	-4,47	-9,70	0,69
700	2,26	-4,16	-9,17	0,20

Энтальпии изомеризации *n*-пентана в изопентан мало отличны от изомеризации *n*-бутана в изобутан. Однако для изомеризации *n*-пентана в изопентан характерны бóльшие энтропии реакции. Это приводит к тому, что константы равновесия в этом процессе характеризуются бóльшими величинами. В соответствии с этим и константы равновесия изомеризации *n*-пентана в изопентан являются бóльшими, чем для изомеризации *n*-бутана в изобутан.

Изомеризация *n*-пентана в неопентан (табл. 7.3) является наиболее экзотермичной среди рассмотренных. Однако эта реакция имеет и самые малые энтропии превращения. При низких температурах равновесие существенно сдвинуто в сторону неопентана. С повышением температуры из-за возрастания вклада в свободную энергию реакции энтропийного члена, константы равновесия уменьшаются. На рис. 7.2 приведены составы равновесных смесей при изомеризации *n*-пентана в изопентан и неопентан [8].



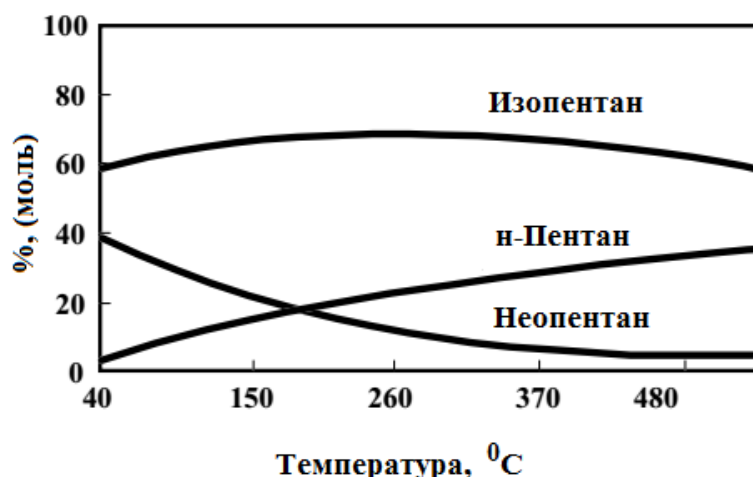


Рис. 7.2. Зависимость равновесных концентраций от температуры в изомеризации *n*-пентана в изопентан и неопентан [8]

Как видно из рис. 7.2 при 40 °C равновесная смесь практически полностью состоит из неопентана и изопентана. С повышением температуры концентрация неопентана существенно понижается и в равновесной смеси преобладают изопентан и *n*-пентан.

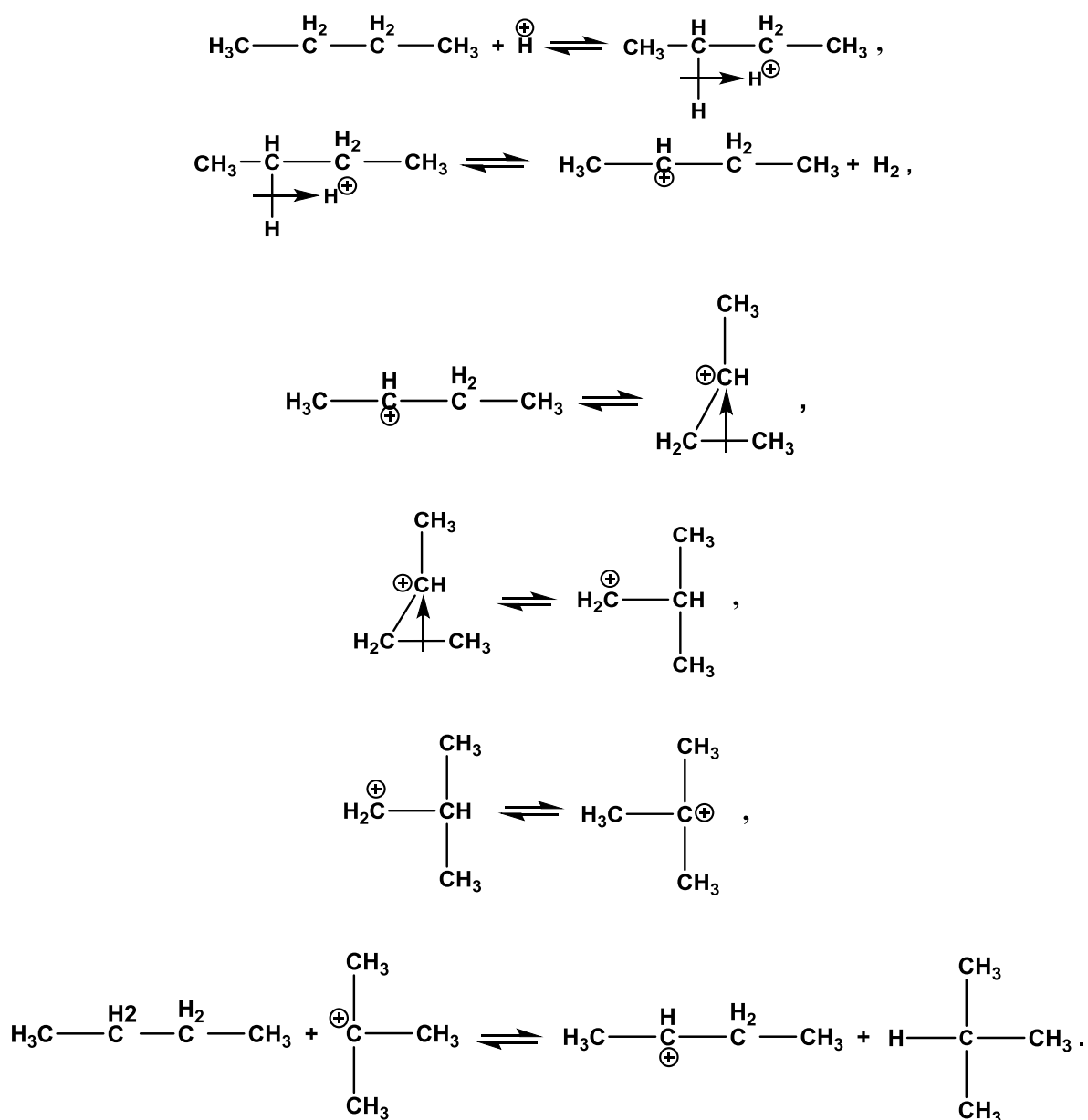
Самопроизвольно рассматриваемые процессы изомеризации не протекают. Они являются каталитическими. Из проведенного рассмотрения термодинамических характеристик процессов изомеризации следует, что их целесообразно проводить при пониженных температурах. Однако при этом снижаются скорости реакций, что приводит к увеличению времени достижения состояния равновесия. Поэтому, как правило, эти процессы проводят при повышенных температурах. Актуальнейшей проблемой в процессах изомеризации является разработка таких катализаторов, которые имели бы высокую активность при пониженных температурах.

7.2. Катализаторы скелетной изомеризации алканов

Как уже указывалось выше, явление скелетной изомеризации алканов было открыто на основе изучения их термических превращений

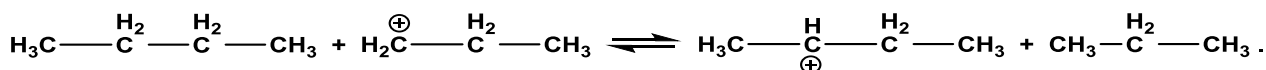
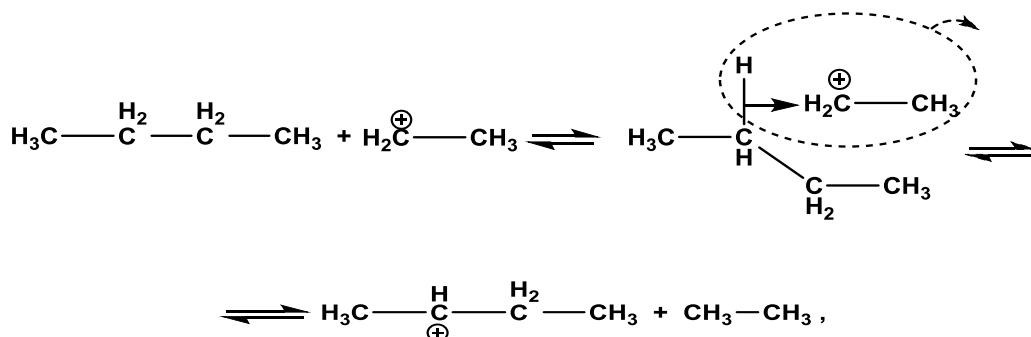
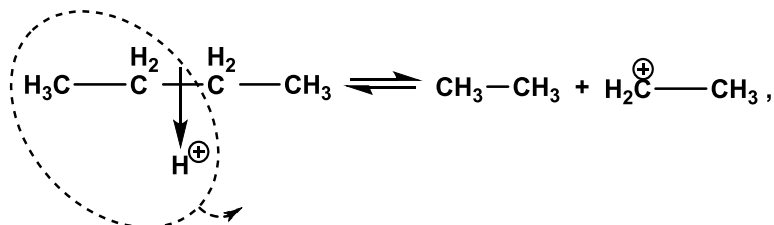
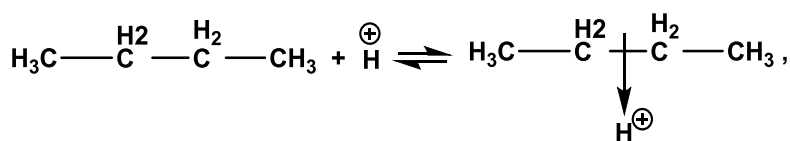
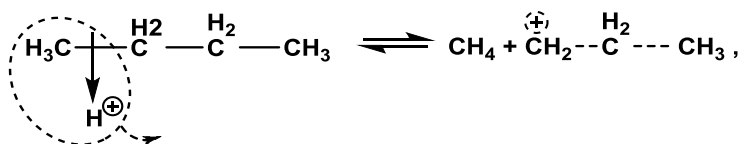
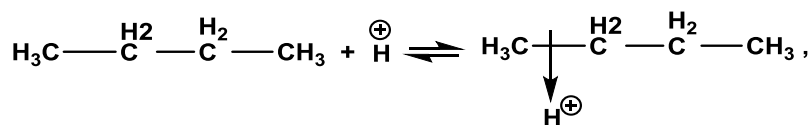


в присутствии хлористого алюминия и хлористого водорода. Катализатором, вызывающим изомеризацию, являлась алюминийхлористоводородная кислота. Кислоты в процессе изомеризации являются источниками протонов. Процесс изомеризации включает на первой стадии образование карбониевых ионов. Далее они с отщеплением молекулы водорода превращаются в карбениевые ионы. Они образуют внутримолекулярные карбониевые ионы, которые и превращаются в карбениевые ионы изостроения, например:



Ипатьев [9], изучая изомеризацию бутана в присутствии алюминийхлористоводородной кислоты при 175 °С в течение 4 ч при давлении 35 атм., обнаружил, что процесс изомеризации сопровождается об-

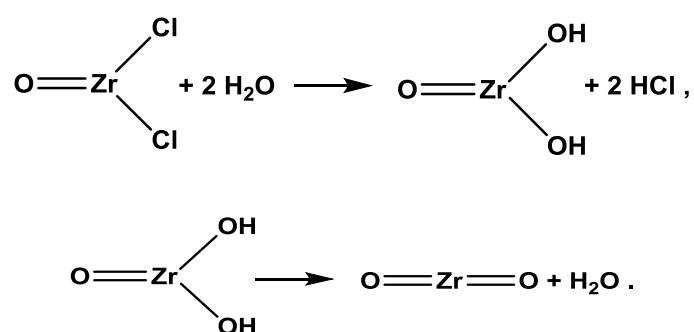
разованием метана, этана, пропана. Образование этих продуктов является следствием того, что протоны атакуют не только связи $C-H$, но и связи $C-C$ бутана:



Алюминийгалоидводородные кислоты как катализаторы изомеризации алканов в настоящее время не используются. Причиной этого являются их высокая коррозионная активность и сложность утилизации. В настоящее время для проведения процессов изомеризации широко используют твердые кислоты Бренстеда, лишенные недостатков алюминийгалоидводородных кислот. В качестве таких широкое применение нашли *сульфатированные (сульфированные) окислы* таких металлов, как *Fe, Ti, Sn, Hf, Zr*.



Описаны разные способы получения сульфатированных окислов [10–17]. Простой метод получения сульфатированного диоксида циркония, основанного на топахимической реакции, предложили авторы работы [18]. Они тщательно истирали смесь кристаллогидрата цирконилхлорида ($ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$) и сульфата аммония, взятых в мольных соотношениях 1:6, выдерживали полученную смесь при комнатной температуре в течение 18 ч, а затем прокаливали при 600 °С в течение 5 ч. В ходе проводимых операций шел гидролиз цирконилхлорида и образование диоксида циркония:



Сульфат аммония при термическом воздействии разлагался с образованием аммиака, серной кислоты и серного ангидрида:

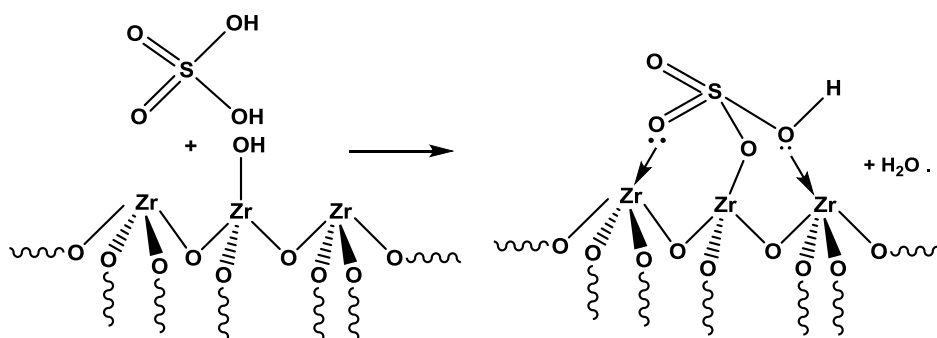


Используемые оксиды металлов представляют собой неорганические полимеры. Они способны образовывать различные кристаллические решетки. Например, диоксид циркония образует моноклинную, тетрагональную и кубическую кристаллические формы. Поверхность частиц оксидов металлов содержит гидроксильные группы. Полагают, что на поверхности этих окислов находятся адсорбированные молекулы серного ангидрида и серной кислоты.

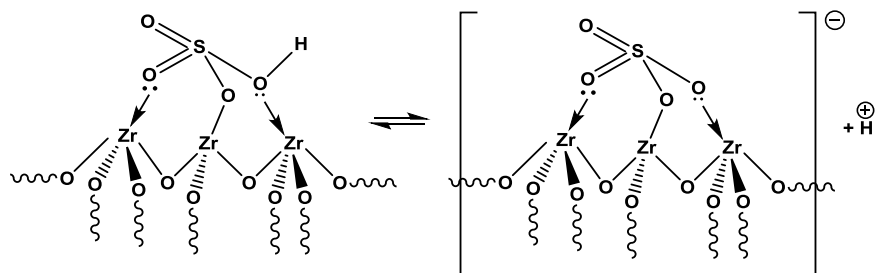
Сульфатированные окислы металлов обладают высокой бренстедовской кислотностью. Так, например, величина функции кислотности Гаммета H_0 для сульфатированного диоксида циркония определена равной $-19,1$ [19], меньше, чем $-16,04$ [20] 100 % серная кислота имеет функцию кислотности H_0 , равную $-11,94$ [21]. Таким образом, сульфатированный диоксид циркония обладает более высокой протонирующей способностью, чем 100 % серная кислота. Такие кислоты получили

название *суперкислот*. Сульфатированный диоксид олова характеризуется величиной H_0 , равной $-18,0$ [22], диоксид титана $-16,04 - -14,52$ [23], оксид алюминия $-11,0$ [23].

До настоящего времени продолжается выяснение причин высокой бренstedовской кислотности сульфатированных окислов металлов. Были высказаны версии, позволяющие понять это явление [24]. Все металлы, используемые для получения сульфатированных окислов, проявляют свойства кислот Льюиса. Полагают, что это обстоятельство играет важную роль в формировании высокой протонирующей способности сульфатированных окислов. В работе [25] на основе изучения Раман- и ^1H -ЯМР-спектров сульфатированного оксида циркония сделан вывод о том, что причина его высокой бренstedовской кислотности заключается в формировании поверхностных бисульфатов, в которых атомы кислорода бисульфатного фрагмента связаны с атомами циркония координационными связями:

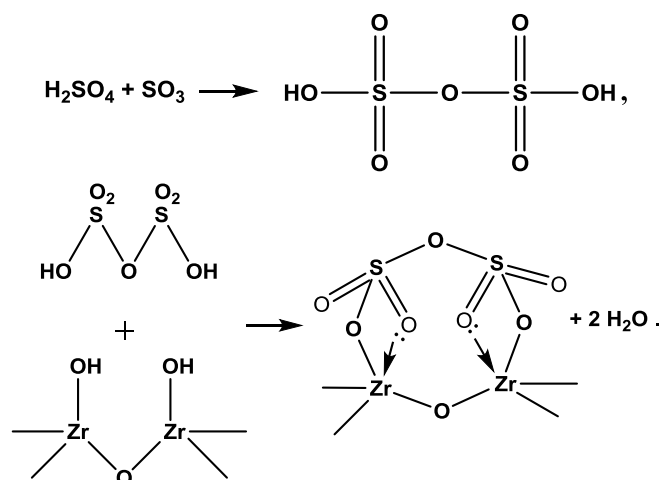


Образование координационных связей связано со смещением электронной плотности с атомов кислорода фрагмента серной кислоты на атомы циркония, которые являются кислотами Льюиса. Это приводит к возрастанию полярности связи $\text{O}-\text{H}$. Следствием этого является уменьшение энергетических затрат при отрыве протона. В образовавшемся комплексном анионе отрицательный заряд делокализован на большой группе атомов:

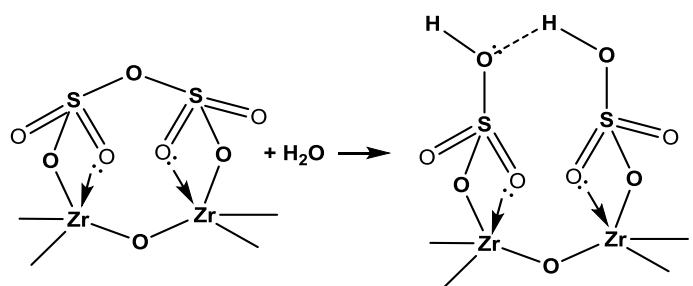


что является дополнительным фактором, увеличивающим силу кислоты.

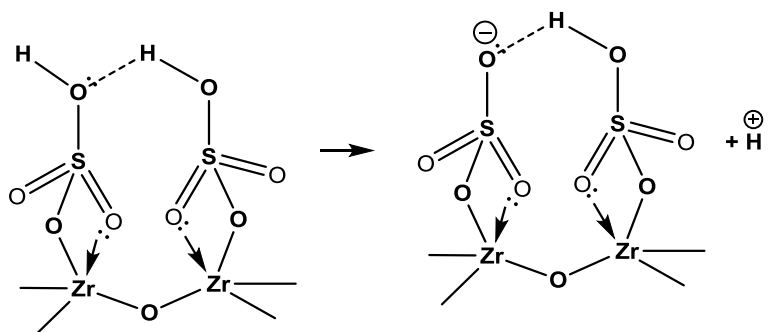
В работе [26] акцентируют внимание на поверхностных пиросульфатах, образующихся в результате протекания реакций:



Гидролиз поверхностных пиросульфатов приводит к образованию двух пространственно сближенных сульфогрупп, между гидроксильными группами которых возникает водородная связь:

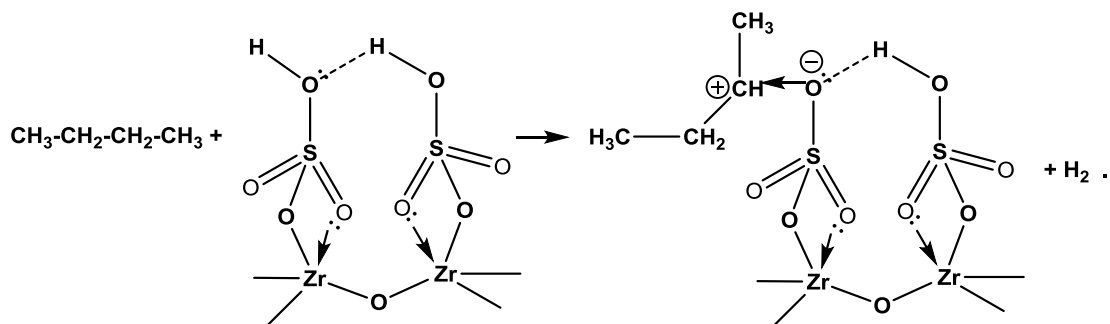


В анионе такого ассоциата возникает сильная водородная связь между анионным центром и атомом водорода гидроксильной группы:



Энергии сильных водородных связей могут достигать более 40 ккал/моль [27]. Такой большой выигрыш в энергии приводит к резкому увеличению бренстедовской кислотности.

Реакции изомеризации алканов в изоалканы на сульфатированных окислах сопровождаются индукционным периодом [28, 29]. Полагают, что появление индукционного периода связано с медленным образованием первичных карбениевых ионов, чему способствует относительно низкая основность предельных углеводородов:



На рис. 7.3 приведена зависимость изменения времен индукционного периода в изомеризации *n*-бутана на сульфатированном оксиде циркония в зависимости от парциального давления бутана [29].

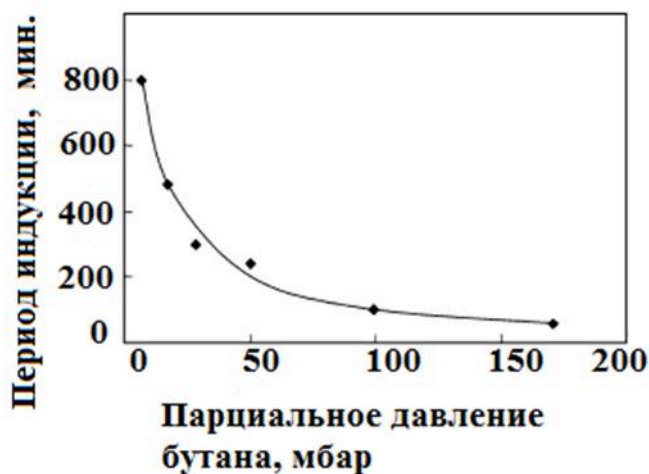
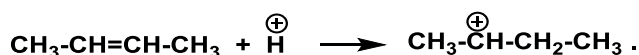
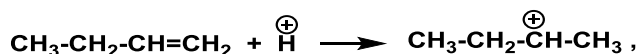


Рис. 7.3. Зависимость индукционного периода от концентрации *n*-бутана в его изомеризации в присутствии сульфатированного оксида циркония при 100 °С [29]

Как следует из рис. 7.3, величина индукционного периода сильно зависит от концентрации *n*-бутана. С уменьшением парциального давления *n*-бутана время индукционного периода резко возрастает. Это связано с тем, что с уменьшением парциального давления бутана понижаются его концентрации в единице объема. Отсюда, в соответствии с законом действующих масс, уменьшается скорость протонирования бутана.

Сокращению индукционного периода способствует целенаправленная добавка олефинов к алканам [30, 31]. Причиной сокращения индукционного периода является то, что алкены по сравнению с алканами обладают более высокой основностью [32]. Это приводит к более легкой генерации из них карбениевых ионов, которые являются важными интермедиатами в процессе изомеризации. Например, генерация карбениевых ионов в присутствии бутенов происходит в результате присоединения протона по кратной связи:



Дальнейшее развитие цепи превращений происходит уже с участием этих карбкатионов.

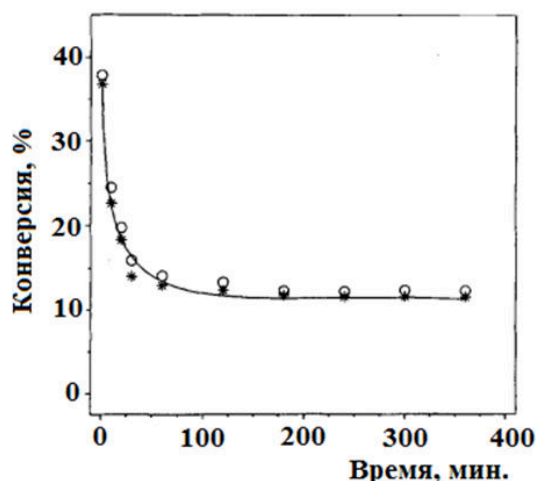


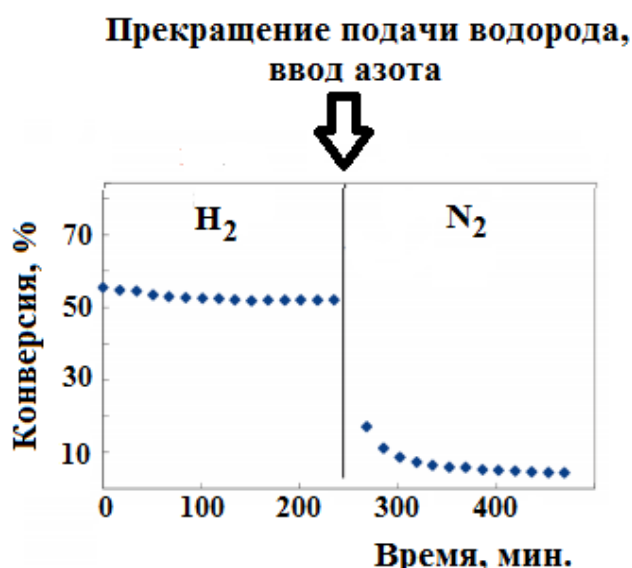
Рис. 7.4. Зависимость изменения конверсии при изомеризации *n*-бутана в изобутан на сульфатированном диоксиде циркония от времени эксплуатации катализатора. Проточный кварцевый реактор. Подача *n*-бутана в реактор 3 мл/мин. Температура 180 °С. Давление 1 атм. ° – свежий катализатор, * – регенерированный в атмосфере кислорода катализатор [33]

Изомеризация алканов на сульфатированных окислах металлов сопровождается образованием кокса, который откладывается на поверхности катализатора. К образованию кокса ведут те же процессы, которые

уже были рассмотрены в разделе, посвященном каталитическому крекингу. Образование кокса на поверхности катализатора ведет к потере его активности (рис. 7.4). Понижение активности катализатора связано с тем, что кокс стерически препятствует доступу молекул реагентов к бренстедовским кислотным центрам. Поэтому катализаторы изомеризации нуждаются в периодической регенерации, что осуществляется выжигом кокса в атмосфере кислорода. Как следует из рис. 7.4, дезактивация катализатора наступает довольно быстро. Выжиг кокса с поверхности катализатора позволяет полностью восстановить его активность.

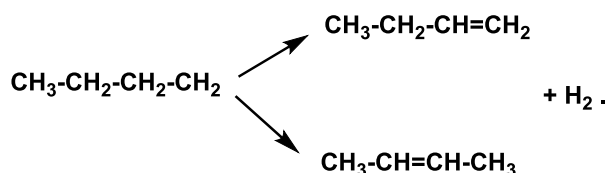
Образование кокса тормозится, если процесс изомеризации на сульфатированных окислах металлов проводить в присутствии водорода. Полагают, что водород восстанавливает промежуточные продукты на пути образования кокса, препятствуя тем самым его образованию.

На рис. 7.5 приведены данные работы [34], в которой изучено влияние водорода на каталитическую активность сульфатированного диоксида циркония при изомеризации *n*-бутана в изобутан. В присутствии водорода в течение 4 ч наблюдается лишь незначительное понижение активности катализатора. Смена водорода на азот приводит к быстрой дезактивации катализатора.



*Рис. 7.5. Зависимость изменения конверсии *n*-бутана при его изомеризации в изобутан на сульфатированном диоксиде циркония от времени эксплуатации катализатора в присутствии водорода и в атмосфере азота [34] Проточный реактор. Количество катализатора 1 г. Объемная скорость бутана 0,62 ч⁻¹. Температура 250 °С. Соотношение бутан:водород 1:10 (объем.). Давление 1 атм.*

Осознание того, что олефины в составе сырья для изомеризации способствуют протеканию реакции, привело к разработке *бифункциональных катализаторов*. Эти катализаторы наряду с брэнстедовскими кислотными центрами содержат благородные металлы (*Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, Ni* и др.). Эти металлы катализируют процессы дегидрирования, например:



Так, исчезает необходимость в целенаправленной добавке олефинов в состав алканов для ускорения изомеризации. Часто изомеризацию на бифункциональных катализаторах ведут в присутствии водорода. Водород позволяет не только уменьшить коксообразование. Здесь наблюдается явление спилловера водорода, что позволяет увеличить брэнстедовские кислотные свойства катализатора. Процесс изомеризации алканов на бифункциональных катализаторах в присутствии водорода получил название *гидроизомеризации*.

Бифункциональные катализаторы обладают значительно большей активностью, что позволяет проводить процесс скелетной изомеризации при более низких температурах. На рис. 7.6 приведены данные работы [35], в которой дана сравнительная характеристика каталитической активности чистого сульфатированного диоксида циркония и сульфатированного диоксида циркония, на который были нанесены такие металлы, как *Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os*, в изомеризации *n*-бутана в изобутан.

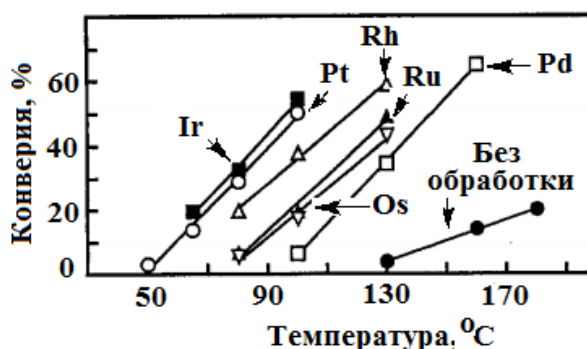


Рис. 7.6. Изменение конверсии *n*-бутана в изобутан в присутствии сульфатированного диоксида циркония, содержащего различные металлы, в зависимости от температуры [35]. Содержание металлов 0,038 моль на 100 г сульфатированного оксида циркония. Импульсный реактор с неподвижным слоем катализатора

Из приведенных данных следует, что наивысшей активностью обладают катализаторы, содержащие *Pt* и *Ir*. Они обеспечивают высокую степень конверсии *n*-бутана при относительно низких температурах. Модификация сульфированного диоксида циркония такими металлами, как *Rh*, *Ru*, *Pd*, *Os*, приводит к получению менее активных катализаторов. Тем не менее они по активности значительно превосходят необработанный сульфатированный диоксид циркония (рис. 7.6).

На рис. 7.7 приведены сравнительные данные работы [36] по изомеризации *n*-бутана в изобутан на сульфатированном диоксиде циркония и на сульфатированном диоксиде циркония, модифицированного *Pt*, в присутствии водорода.

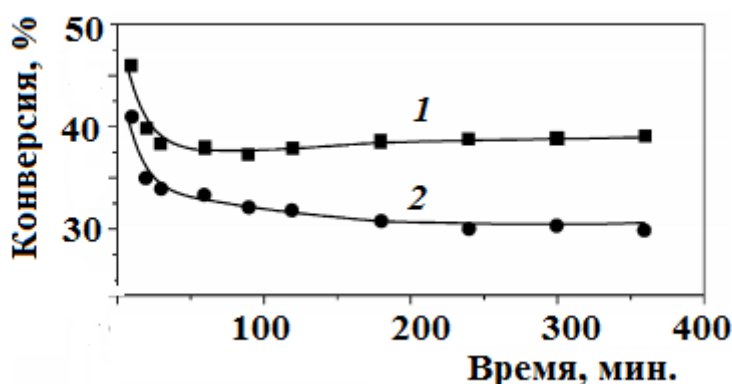


Рис. 7.7. Изменение конверсии в зависимости от времени при изомеризации *n*-бутана в изобутан в присутствии водорода на сульфированном оксиде циркония с платиной (содержание *Pt* 0,5 % мас., H_2 :*n*-бутан = 1:1) (1) и чистом сульфированном оксиде цинка (H_2 :*n*-бутан = 3:1) (2). Температура 250 °С. Проточный реактор с неподвижным слоем катализатора. Объемная скорость $1,5 \text{ ч}^{-1}$

Водород в обоих случаях тормозит дезактивацию катализатора. Каталитическая активность сульфированного диоксида циркония, модифицированного *Pt*, является намного более высокой (рис. 7.7), причем проявляется тенденция к увеличению активности этого катализатора при увеличении времени его эксплуатации.

Причиной уменьшения активности катализаторов изомеризации, как уже указывалось ранее, является отложение на их поверхности кокса, который состоит из высоко ароматизированных соединений. Однако спиллов водорода успешно протекает на поверхности подобного типа соеди-

нений [37–39]. Это обстоятельство приводит к тому, что при гидроизомеризации активность катализаторов с увеличением степени отложения кокса не уменьшается, а наоборот, начинает увеличиваться.

Каталитической активностью в процессах изомеризации обладают не только сульфатированные окислы металлов. Нанесением на окислы металлов других кислот также можно получить катализаторы с высокой активностью в процессах изомеризации. Авторы работы [40] показали, что вольфрамовая кислота на диоксиде циркония обладает высокой каталитической активностью в изомеризации бутана и пентана. Катализатор (WO_3/ZrO_2) был получен пропиткой гидроксида циркония $Zr(OH)_4$ водным раствором метавольфрамата аммония $[(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})]$ с последующим выпариванием воды и прокаливанием при температурах 800–850 °С [40]. Функция кислотности полученного катализатора была оценена в величину меньше, чем –14.52 [40]. Данная работа положила начало многочисленным исследованиям по использованию вольфрамовой кислоты, нанесенной на окислы различных металлов, в изомеризации алканов. Подробный обзор по свойствам катализаторов WO_3/ZrO_2 приведен в работе [41].

Каталитическая активность твердофазных катализаторов зависит от величины поверхности, приходящейся на единицу массы (удельная поверхность). Чем больше ее величина, тем выше каталитическая активность. В работе [42] показано, что величина удельной поверхности зависит как от содержания вольфрама в катализаторе, так и от температуры его прокаливания. На рис. 7.8 приведены данные работы [42] по влиянию температуры прокаливания и содержанию вольфрама на величину удельной поверхности катализатора WO_3/ZrO_2 .

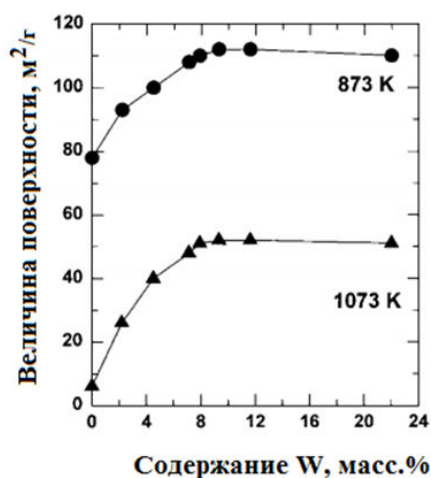
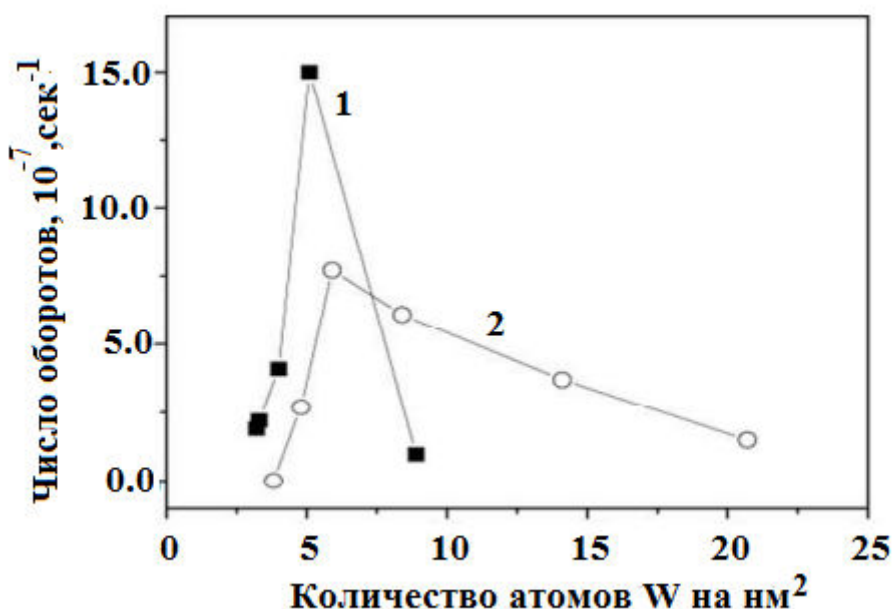


Рис. 7.8. Зависимость величины поверхности (метод БЭТ, адсорбция N_2) катализаторов WO_3/ZrO_2 в зависимости от содержания вольфрама (W) и температуры прокаливания [42]

Как следует из рис. 7.8, повышенные температуры способствуют понижению удельной поверхности (спекание катализатора). С увеличением содержания вольфрама в катализаторе величина удельной поверхности монотонно растет, асимптотически приближаясь к предельной величине.

На рис. 7.9 приведены данные по каталитической активности катализаторов WO_3/ZrO_2 в изомеризации *n*-пентана в зависимости от плотности атомов *W* (количества атомов *W*, приходящихся на единицу поверхности катализатора). В качестве количественной меры каталитической активности на рис. 7.9 использована величина числа оборотов катализатора, которая равна количеству молекул реагента, испытывающих превращения на одном каталитическом центре за 1 с.



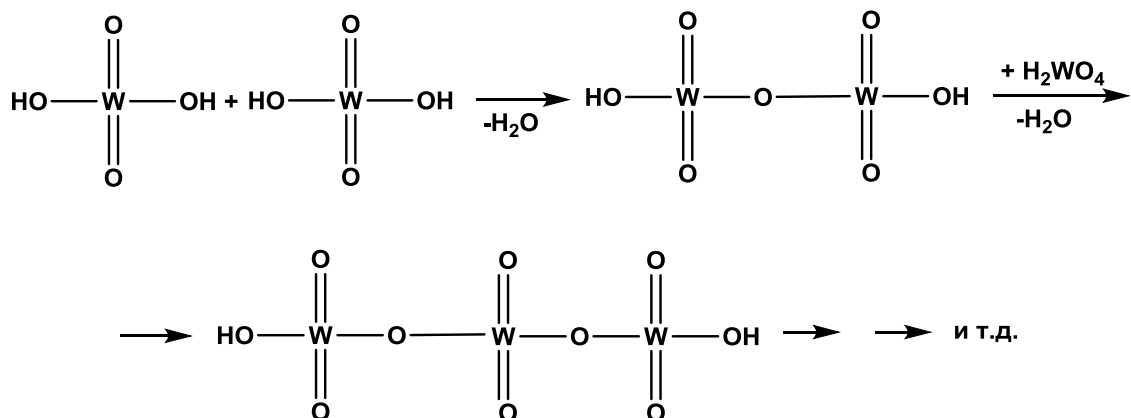
*Рис. 7.9. Зависимость числа оборотов (в расчете на 1 атом W) в изомеризации *n*-пентана на катализаторах WO_3/ZrO_2 от количества атомов W на единицу поверхности [41, 43]*

1 – температура прокаливания катализатора 923 K, 2 – 1098 K.

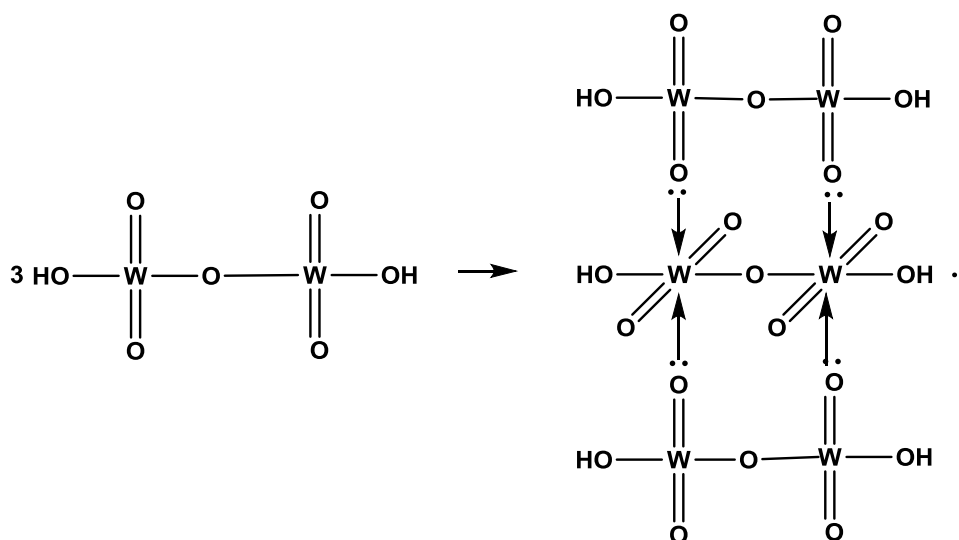
*Условия изомеризации – *n*-пентан в азоте; температура 523 K; общее давление 1,01 бар; парциальное давление *n*-пентана 0,01 бар*

Как следует из рис. 7.9, катализаторы WO_3/ZrO_2 , полученные при прокаливании при высоких температурах, действительно обладают пониженной активностью. Однако зависимости каталитической активности от плотности атомов *W* носят экстремальный характер. Этот экстремальный характер связан с тем, что вольфрамовая кислота находится

на поверхности диоксида циркония в разных состояниях. Мономерная вольфрамовая кислота способна поликонденсироваться с образованием линейных цепей [44]. Этот процесс сопровождается уменьшением количества гидроксильных групп:



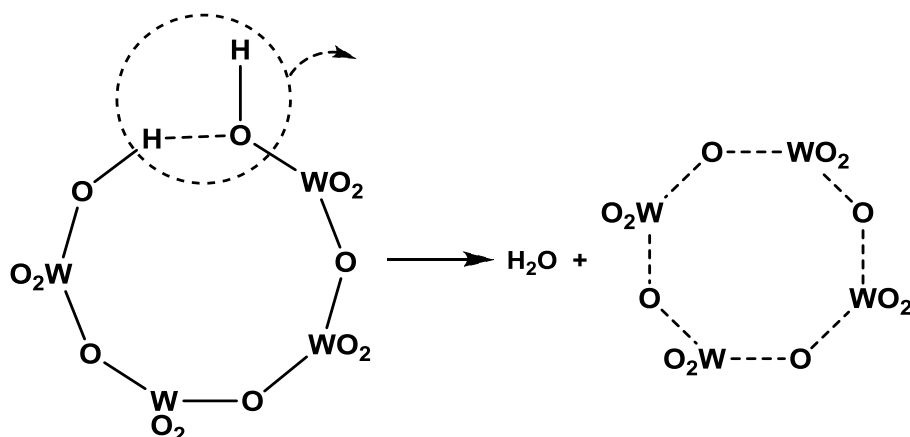
Вольфрам обладает большим количеством вакантных атомных орбиталей. Это обстоятельство приводит к тому, что линейные цепи поливольфрамовой кислоты начинают взаимодействовать друг с другом за счет перекрывания занятых атомных орбиталей атомов кислорода со свободными атомными орбиталями вольфрама с образованием двумерных структур, например:



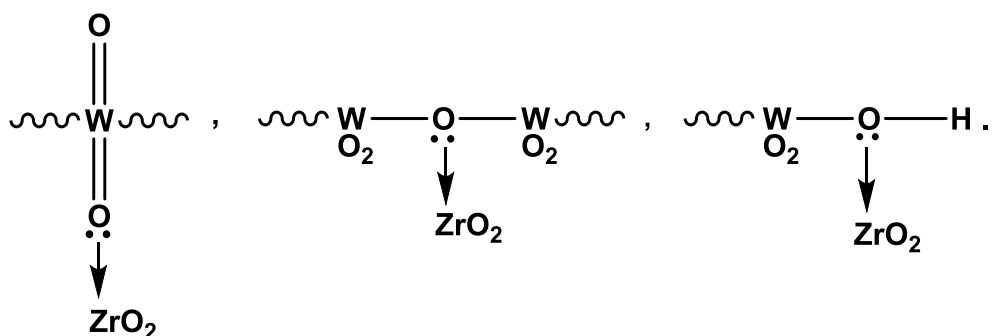
Двумерные структуры взаимодействуют друг с другом с образованием трехмерных структур. Поливольфрамовые кислоты являются более сильными кислотами Бренстеда, чем мономерная вольфрамовая кислота. Связано это с тем, что в анионах поливольфрамовых кислот

отрицательный заряд делокализован на бóльшей группе атомов, чем в анионе вольфрамовой кислоты.

Линейные полимерные вольфрамовые кислоты могут циклизироваться с полной потерей брэнстедовской кислотности, например:



Вероятность образования циклических структур поливольфрамовой кислоты (полиангдридов вольфрамовой кислоты) увеличивается с возрастанием нанесенной на диоксид циркония вольфрамовой кислоты. Атомы кислорода всех указанных поливольфрамовых кислот способны образовывать комплексы с диоксидом циркония:



В работе [45] с привлечением широкого круга физико-химических методов было исследовано состояние вольфрамовой кислоты на поверхности диоксида циркония и было обнаружено существование всех этих структур (рис. 7.10). В работе [46] было показано, что за каталитическую активность системы в процессах скелетной изомеризации предельных углеводородов ответственны гидроксильные группы поливольфрамовой кислоты, в которых атомы кислорода связаны донорно-акцепторной связью с атомами циркония.

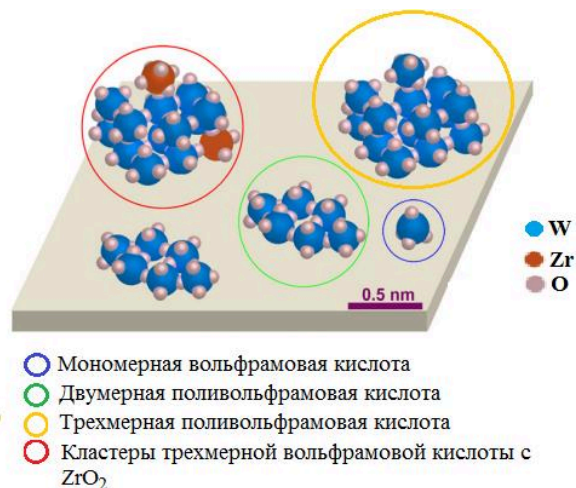


Рис. 7.10. Схематическое изображение состояния вольфрамовой кислоты на диоксиде циркония [45]

В реакциях изомеризации предельных углеводородов, катализируемых WO_3/ZrO_2 , также наблюдается индукционный период. Гидроизомеризация на бифункциональных катализаторах – $Pt/WO_3/ZrO_2$ – протекает гораздо более эффективно, чем на катализаторе WO_3/ZrO_2 . На рис. 7.11 приведены данные работы [47] по влиянию содержания платины в катализаторе $Pt/WO_3/ZrO_2$ на процесс гидроизомеризации гептана. Катализаторы готовили пропиткой WO_3/ZrO_2 водным раствором платинохлористоводородной кислоты (H_2PtCl_6). Полученную массу сушили от воды при 120 °С в течение 3 ч и затем прокаливали на воздухе при 350 °С в течение 1 ч. Перед использованием катализатор восстанавливали в токе водорода при 300 °С в течение 3 ч.

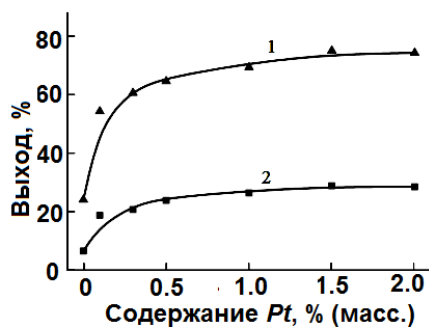
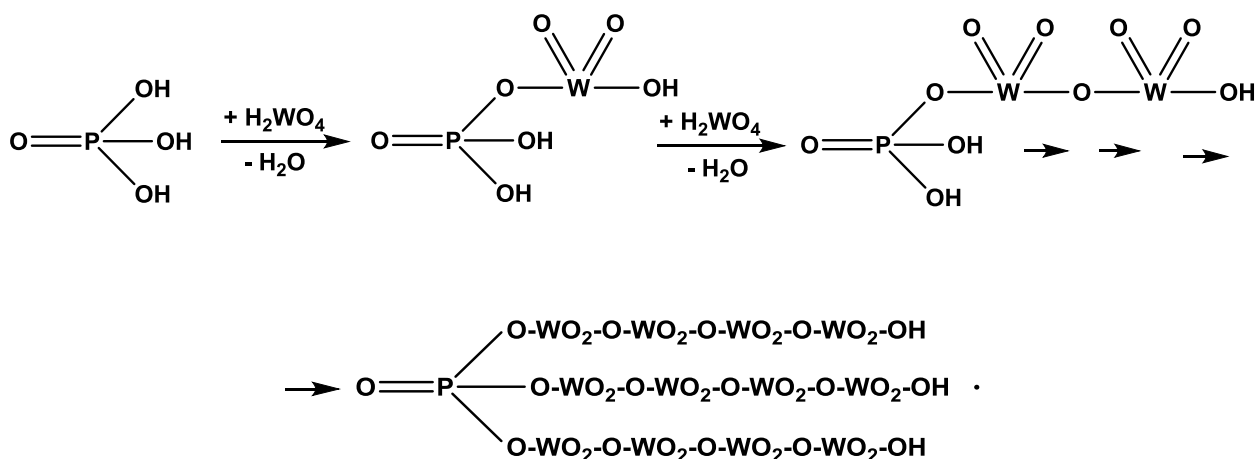


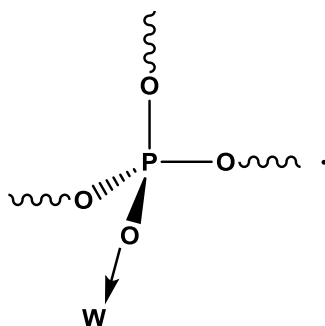
Рис. 7.11. Влияние содержания платины (Pt) в катализаторе $Pt/WO_3/ZrO_2$ на выход продуктов изомеризации н-гептана [47]. 1 – сумма всех изомеров гептана, 2 – сумма диметилпентанов и 2,2,3-триметилбутана. Температура 210 °С. Общее давление 1,5 МПа. Проточный реактор. Объемная скорость 1 ч⁻¹. Молярное соотношение водород:н-гептан 1:3

Как следует из рис. 7.11, введение платины в состав катализатора позволяет резко увеличить выход продуктов изомеризации *n*-гептана. Увеличение содержания платины сверх 1 % нецелесообразно, так как оно не приводит к сколь-нибудь значительным эффектам.

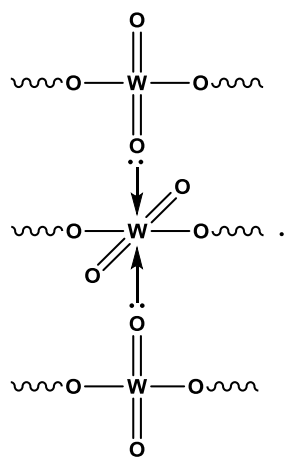
В качестве катализаторов скелетной изомеризации алканов находят применение гетерополикислоты [48–51], среди которых наибольшее использование нашла фосфорновольфрамовая кислота $H_3PW_{12}O_{40}$. Фосфорновольфрамовая кислота является продуктом поликонденсации фосфорной и вольфрамовой кислоты:



Приведенная графическая формула фосфорновольфрамовой кислоты совершенно не отражает ее истинную структуру. Она была установлена методом рентгеноструктурного анализа Кеггином [52]. Неподделенная пара электронов на атоме кислорода группы $P=O$ координируется с вакантной атомной орбиталью ближайшего атома вольфрама, и атом фосфора приобретает тетрагональное строение:



Атомы вольфрама координируются с атомами кислорода, образуя октаэдрические структуры:



Указанные внутримолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия приводят к формированию в молекуле фосфоровольфрамовой кислоты центрального тетраэдра (PO_4) и 12 октаэдров (WO_6). На рис. 7.12 приведена молекулярная структура фосфоровольфрамовой кислоты, которая получила название Кеггинской.

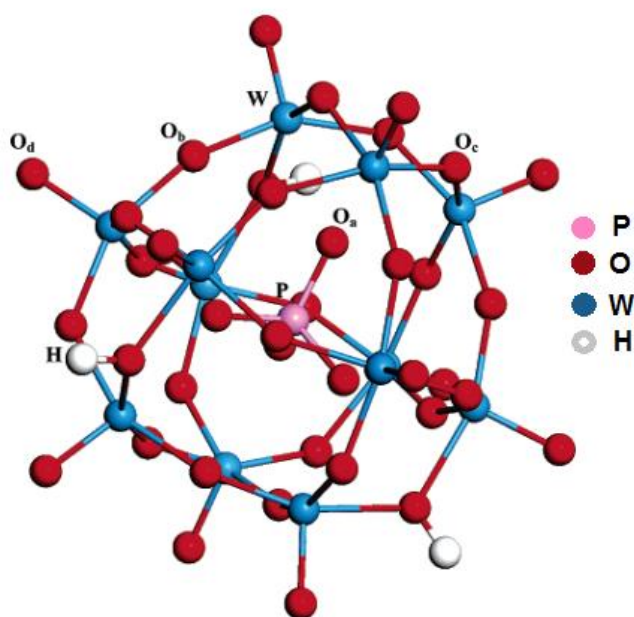


Рис. 7.12. Молекулярная структура фосфоровольфрамовой кислоты $H_3PW_{12}O_{40}$ [53]

В молекуле фосфоровольфрамовой кислоты существуют 4 типа различных атомов кислорода: 4 центральных атома кислорода, связанных с атомом фосфора (связи $P-O$, атомы кислорода O_a на рис. 7.12); 12 мостиковых атомов кислорода (связи $W-O-W$), атомы вольфрама которых не координированы с атомами кислорода



центрального тетраэдра (PO_4) (атомы кислорода O_b); 12 мостиковых атомов кислорода (связи $W-O-W$), атомы вольфрама которых координированы с атомами кислорода центрального тетраэдра (PO_4) (атомы кислорода O_c); 12 периферических атомов кислорода, которые связаны двойной связью с одним атомом вольфрама (атомы кислорода O_d на рис. 7.12). Свободные гидроксильные группы в фосфорновольфрамовой кислоте отсутствуют. Атомы водорода находятся при периферических мостиковых атомах кислорода. Как показывают данные работы [54], атомы водорода в твердой фосфорновольфрамовой кислоте имеют строгую локализацию.

Функция кислотности H_0 фосфорновольфрамовой кислоты оценена в величину -13.6 [55].

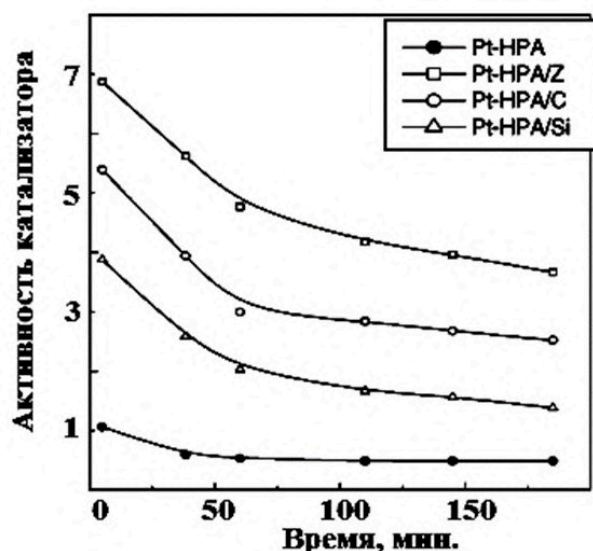


Рис. 7.13. Изменение активности катализаторов в процессе гидроизомеризации n -октана на катализаторах $Pt-H_3PW_{12}O_{40}$, нанесенных на различные носители [56]

При использовании фосфорновольфрамовой кислоты как катализатора скелетной изомеризации алканов также наблюдается его закоксовывание, что понижает ее активность. Поэтому фосфорновольфрамовая кислота, как правило, используется совместно с катализаторами гидрирования-дегидрирования, обычно платиной (процесс гидроизомеризации). На рис. 7.13 приведены данные работы [56] по гидроизомеризации n -октана на катализаторе $Pt-H_3PW_{12}O_{40}$, нанесенным на различные носители. Авторы работы [56] (рис. 7.13) использовали как ка-

тализатор как отдельно систему $Pt - H_3PW_{12}O_{40}$ ($Pt-HPA$), так и нанесенную ее на диоксид циркония (Z), активированный уголь (C), силикагель (Si). Количество платины составляло 0,9–1,0 % мас. от массы $H_3PW_{12}O_{40}$. Активность катализатора измерялась в ммоль превращенного *n*-октана за 1 с на 1 г катализатора. Реакции проводили в проточном реакторе при температуре 300 °С, общее давление составляло 0,1 МПа, соотношение водорода и *n*-октана (моль) было равно 6, объемная скорость составляла 1 ч⁻¹.

Как следует из рис. 7.13, все нанесенные катализаторы обладают более высокой активностью, чем чистый катализатор $Pt - H_3PW_{12}O_{40}$. Обусловлено это тем, что в нанесенных катализаторах частицы $Pt - H_3PW_{12}O_{40}$ распределены на большей поверхности. Это приводит к тому, что с молекулами *n*-октана может контактировать за единицу времени большое количество каталитических центров. В частицах $Pt - H_3PW_{12}O_{40}$ глубинные каталитические центры остаются недоступными для молекул *n*-октана. Активность нанесенных катализаторов существенно зависит от природы носителя. Диоксид циркония, проявляющий свойства кислоты Льюиса, усиливает бренстедовскую кислотность фосфорновольфрамовой кислоты. Следствием этого является наиболее высокая активность каталитической системы, нанесенной на этот катализатор.

Свойствами кислот Льюиса обладает и оксид алюминия. В работе [57] на примере изомеризации *n*-пентана на каталитической системе $Pt-H_3PW_{12}O_{40}$, нанесенной на оксиды циркония и алюминия, показано, что $Pt-H_3PW_{12}O_{40}$ на диоксиде циркония проявляет большую каталитическую активность.

Температура способна значительно повлиять на конверсию и селективность протекания скелетной гидроизомеризации при проведении ее на бифункциональных катализаторах на основе фосфорновольфрамовой кислоты. На рис. 7.14 приведены данные работы [58], в которой приведена зависимость конверсии и селективности изомеризации гексана на катализаторе $Pd-H_3PW_{12}O_{40}$, нанесенном на активированный уголь. Как следует из рис. 7.14, конверсия гексана непрерывно возрастает с увеличением температуры. До 525 К скелетная изомеризация гексана протекает практически количественно. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому понижению селективности процесса. Причиной этого является развитие при высоких температурах реакций каталитического крекинга.



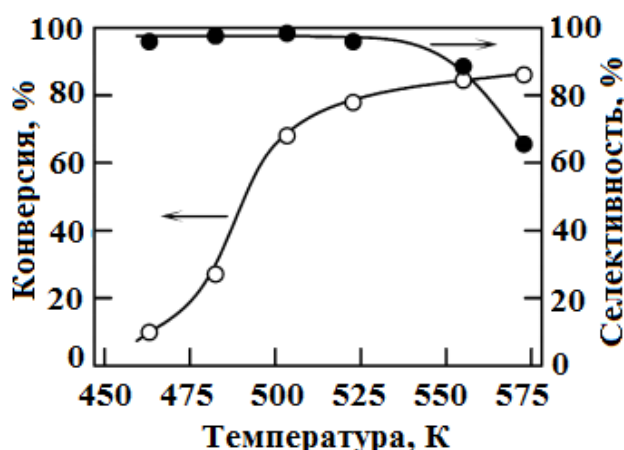


Рис. 7.14. Температурная зависимость конверсии и селективности скелетной изомеризации гексана на катализаторе $H_3PW_{12}O_{40}-Pd-C$. Парциальное давление гексана 30 кПа, водорода – 71 кПа [58]

Как бифункциональные катализаторы гидроизомеризации алканов нашли применение благородные металлы, нанесенные на цеолиты. На рис. 7.15 приведены данные по гидроизомеризации *n*-нонана и *n*-пентадекана на катализаторе $Pt/HZSM-5$ [59]. Содержание платины на цеолите $HZSM-5$ составляло 0,5 % мас. Парциальное давление алканов было равно 20 кПа, водорода – 2 МПа. Процесс проводили в проточном реакторе.

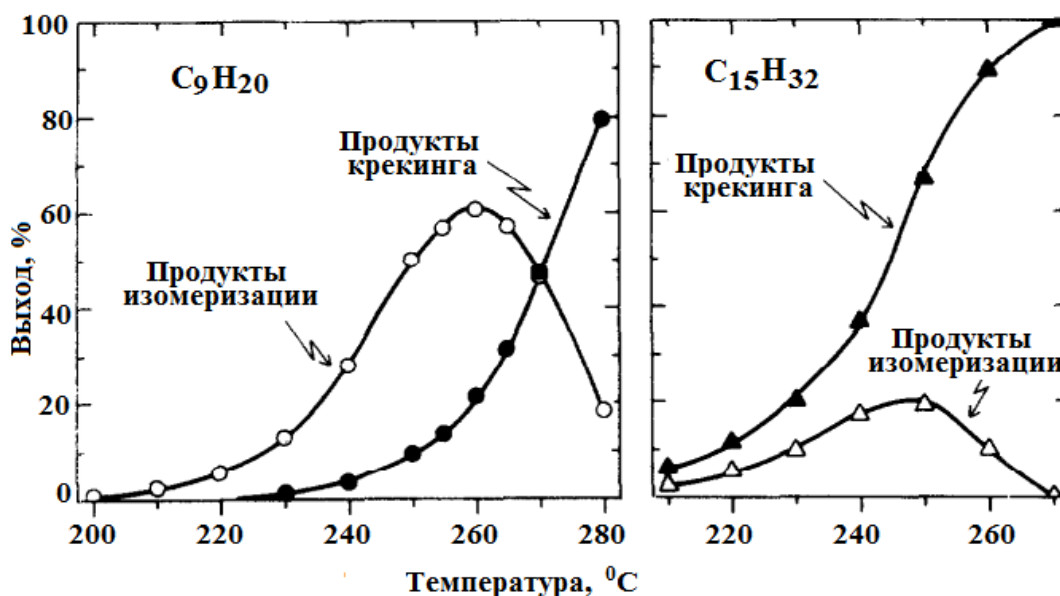


Рис. 7.15. Температурная зависимость выхода продуктов изомеризации и каталитического крекинга в процессе изомеризации *n*-нонана и *n*-пентадекана на катализаторе $Pt/HZSM-5$ [59]

Как следует из рис. 7.15, изомеризация *n*-нонана, и *n*-пентадекана сопровождается процессами каталитического крекинга, которые более выражены в случае более высокого углеводорода. Зависимости выхода продуктов изомеризации от температуры носят экстремальный характер, в то время как зависимости выхода продуктов каталитического крекинга от температуры монотонно возрастают с увеличением температуры.

В работе [60] изучено соотношение Si/Al и температуры на гидроизомеризацию гексана на цеолитах, которые содержали 1,5 % Pt (рис. 7.16). В качестве цеолитов использовали бета-цеолит (*BEA) с соотношением Si/Al , равным 4,2, а также мордениты (MOR) с соотношениями Si/Al , равными 10 и 12. Изомеризацию проводили в трубчатом реакторе при атмосферном давлении. Мольное соотношение водорода и *n*-гексана составляло 79. Объемная скорость равнялась $0,25 \text{ ч}^{-1}$.

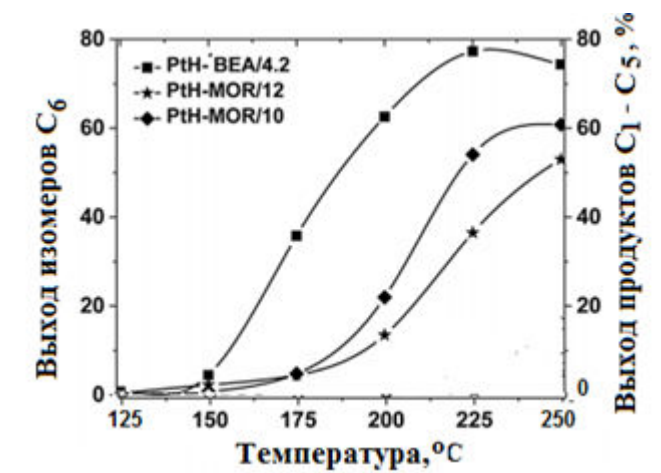


Рис. 7.16. Влияние соотношения Si/Al в цеолитах и температуры на гидроизомеризацию *n*-гексана на платинированных цеолитах [60]
Соотношение Si/Al указано на обозначениях катализаторов после дроби (/)

Данные рис. 7.16 указывают на то, что с уменьшением соотношения Si/Al (с увеличением содержания Al в цеолитах) возрастает каталитическая активность цеолитов. Эти различия отчетливо проявляются при повышенных температурах.

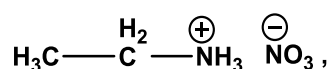
Температурные зависимости выхода изомеров *n*-гексана имеют экстремальный характер, что связано с увеличением доли процессов ка-

талитического крекинга с ростом температуры. До 225 °С, где наблюдается максимальный выход изомеров *n*-гексана на бета-цеолите, выход продуктов каталитического крекинга незначителен.

В скелетной изомеризации алканов применяют, кроме рассмотренных, ряд других твердофазных катализаторов [61], принципы действия которых не отличаются от рассмотренных выше.

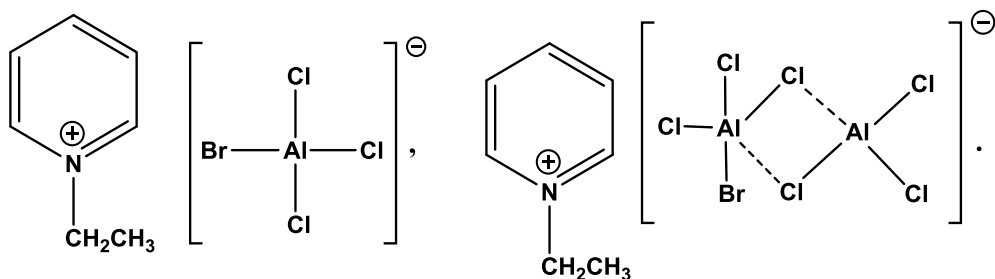
При рассмотрении термодинамических закономерностей процессов скелетной изомеризации алканов (разд. 7.1) было указано, что снижение температуры способствует увеличению выхода изомеризованных продуктов. Немаловажным является то, что переход к пониженным температурам способствовал бы энергосбережению. Реакции изомеризации алканов протекают через полярные переходные состояния и с участием полярных интермедиатов. Поэтому можно было ожидать, что проведение реакций изомеризации в средах, состоящих из ионов, будет способствовать более быстрому их протеканию [62–64]. Такими свойствами обладают ионные жидкости.

Ионными называют такие жидкости, которые представляют собой ионные соединения с относительно низкими температурами плавления. В 1914 г. в Известиях Российской академии наук появилось сообщение о синтезе и свойствах нитрата этиламина [65]:

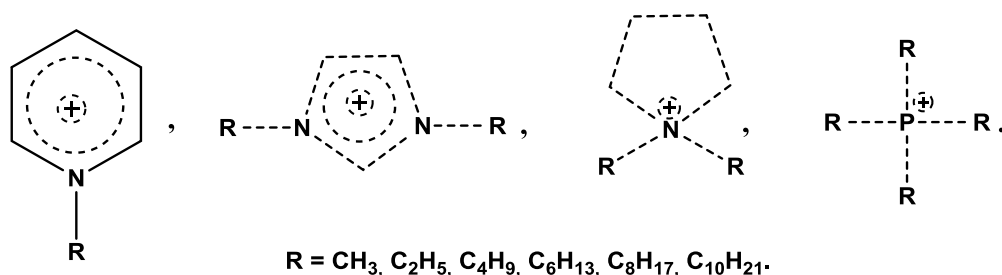


который имел температуру плавления 12 °С. Это соединение исторически явилось первым представителем ионных жидкостей.

В 1951 г. было показано, что этилпиридиний бромид (т. пл. 135,5 °С) образует с хлористым алюминием комплексные соли состава 1:1 и 1:2 с температурами плавления соответственно 88 и –40 °С [66]:



В дальнейшем было открыто множество соединений, которые относились к классу ионных жидкостей. Наиболее часто используемые катионы для их получения приведены ниже:



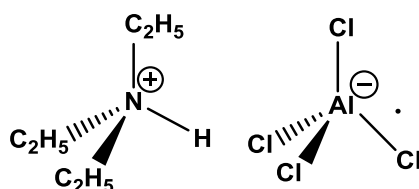
Во всех указанных катионах делокализация положительного заряда происходит на многих атомах.

В качестве анионов для получения ионных жидкостей также используют системы, в которых делокализация отрицательного заряда происходит на многих атомах:



Варьируя природу катионов и анионов в ионных жидкостях можно изменять их вязкость, плотность, гидрофобность и гидрофильность, сольватирующую способность. Свойства ионных жидкостей и их применение в органических синтезах рассмотрены в работах [67–75].

В работе [76] изучена изомеризация *n*-пентана под действием ионной жидкости – солянокислый триэтиламин – хлористый алюминий, состава $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl} - \text{AlCl}_3$:



Катион триэтиламмония в этой реакции выступает в качестве кислоты Бренстеда–Лаури. При 30 °С за 3 ч конверсия *n*-пентана составила 45 %, выход изомеров *n*-пентана 96 %.

В работе [77] изучена изомеризация *n*-гексана под действием ионной жидкости – солянокислый триэтиламин – хлористый алюминий, со-



става $(C_2H_5)_3NHCl - 2AlCl_3$. Было обнаружено, что изомеризация чистого *n*-гексана сопровождается длительным индукционным периодом. Он исчезает при введении в реакционную среду изопентана. Сродство к протону *n*-гексана составляет 160,7 ккал/моль [78], а изопентана – 196,4 ккал/моль [79]. Большая основность изопентана по сравнению с *n*-гексаном приводит к тому, что в присутствии изопентана первичные карбениевые ионы генерируются легче, что способствует протеканию реакции. В присутствии изопентана при 50 °С за 45 мин конверсия *n*-гексана составила 84,5 %, селективность образования изопарафинов составляла 95 % [77].

Приведенные примеры указывают на то, что в присутствии ионных жидкостей изомеризация алканов протекает легче. Появляется возможность снизить температуру превращения, что не только повышает экономичность процесса, но и способствует смещению равновесия процесса изомеризации в сторону целевых продуктов.

7.3. Промышленная реализация изомеризации нормальных алканов

Высокоэффективные процессы изомеризации предельных углеводородов в России разработаны ООО «НПП Нефтехим» (г. Краснодар). Эти процессы носят название «Изомалк» (изомеризация алканов).

Процесс «Изомалк-2» предназначен для гидроизомеризации углеводородов фракции C_5 — C_6 . Изомеризация осуществляется при 120–180 °С на катализаторе СИ-2, который содержит 0,3 % платины на сульфатированном диоксиде циркония и оксиде алюминия. Массовое соотношение оксида алюминия и диоксида циркония составляет (0,26–0,03):1. Срок службы катализатора СИ-2 составляет 8–10 лет. Межрегенерационный период достигает 12 месяцев. Мольное соотношение водород:сырье равно 1,5:2,5. Первая установка изомеризации по технологии «Изомалк-2» введена в Уфе в 2003 г. на ПАО АНК «Уфанефтехим», после чего эта технология стала широко использоваться на других предприятиях. Указывается, что это самая распространенная технология изомеризации алканов в России, и она используется в ряде зарубежных стран. В 2015 г. в России из фракции C_5 – C_6 было



получено 9100 тыс. т изомеризата. Из этого количества 5170 тыс. т было получено по технологии «Изомалк-2».

Процесс «Изомалк-3» предназначен для изомеризации *n*-бутана в изобутан. Процесс осуществляется при 180–200 °С на катализаторе СИ-3, который, как указывают, представляет сульфатированный оксид. Процесс обеспечивает селективность изомеризации в 90 %. Срок службы катализатора составляет не менее 8 лет.

Процесс «Изомалк-4» предназначен для гидроизомеризации фракции *C*₇- углеводородов. Процесс осуществляется при 160–200 °С на катализаторе СИ-4, который, как указывают, представляет цирконийсодержащий носитель с нанесенной платиной. Срок службы катализатора СИ-4 составляет 8–10 лет. Межрегенерационный период достигает 2–3 лет. Используемое мольное соотношение водород:сырье составляет 1,0–2,0–1,0. Процесс позволяет получить изомеризат с октановым числом 83–85 и выходом 92–95 % при полном отсутствии в нем ароматических углеводородов. Последнее обстоятельство делает этот процесс особенно привлекательным.

Из зарубежных технологий укажем на процесс гидроизомеризации Butamer, разработанный фирмой UOP (США). Процесс предназначен для изомеризации *n*-бутана в изобутан. Катализатором служит *Pt*, нанесенная на хлорированную окись алюминия. Первоначально этот процесс проводился при 375 °С. Затем, за счет совершенствования катализатора удалось понизить температуру до 110–180 °С.

Для изомеризации фракций *C*₅ – *C*₆ фирма UOP разработала процесс гидроизомеризации Penex. Изомеризация осуществляется на катализаторах 1–8 Plus, 1–82, 1–84. Эти катализаторы представляют хлорированный оксид алюминия с нанесенной платиной. Отмечается, что образующиеся в ходе побочных процессов ароматические соединения в этой технологии подвергаются гидрированию. Температура изомеризации находится в интервале 132–199 °С. Мольное соотношение водород:сырье составляет 1–2:1. Процесс обеспечивает получение бензина с ИОЧ, равным 86. Для гидроизомеризации этой же фракции углеводородов UOP разработала катализатор, представляющий нанесенную платину на сульфатированный диоксид циркония. Этот процесс получил название Par-Isom. Этот процесс осуществляется при температурах 140–190 °С. Мольное соотношение водород:углеводородное сырье составляет 2:1. ИОЧ образующейся суммы углеводородов равно 86–87.

Обзор современных промышленных процессов скелетной изомеризации предельных углеводородов приведен в работах [8, 80, 81].



Контрольные вопросы

1. Какой вид изомерии алканов называется скелетным?
2. Приведите формулы скелетных изомеров *n*-гексана и назовите их.
3. С какой целью в промышленной химии линейные алканы подвергают скелетной изомеризации?
4. Дайте термодинамическую характеристику скелетной изомеризации *n*-бутана.
5. Дайте термодинамическую характеристику скелетной изомеризации *n*-пентана.
6. Почему в процессе изомеризации алканов энтропии меняются мало?
7. Через какие стадии протекает катализируемая кислотами Бренстеда–Лаури изомеризация *n*-бутана в изобутан?
8. При изомеризации *n*-бутана в изобутан в присутствии кислот Бренстеда–Лаури в качестве побочного продукта образуется метан. Какие процессы приводят к его появлению?
9. При изомеризации *n*-бутана в изобутан в присутствии кислот Бренстеда–Лаури в качестве побочного продукта образуется этан. Какие процессы приводят к его появлению?
10. При изомеризации *n*-бутана в изобутан в присутствии кислот Бренстеда–Лаури в качестве побочного продукта образуется пропан. Какие процессы приводят к его появлению?
11. Что из себя представляет собой сульфатированный диоксид циркония?
12. Почему сульфатированный диоксид циркония проявляет свойства суперкислот?



13. Какие соединения получили название суперкислот?
14. При кислотнокатализируемой изомеризации алканов в изоалканы наблюдается индукционный период. В чем причина его появления?
15. Какие меры позволяют сократить индукционный период при кислотнокатализируемой изомеризации алканов в изоалканы?
16. Какие катализаторы скелетной изомеризации алканов получили название бифункциональных?
17. Какую роль выполняют металлы в бифункциональных катализаторах скелетной изомеризации алканов?
18. Какой процесс скелетной изомеризации алканов в изоалканы получил название гидроизомеризации?
19. Какова роль водорода в процессе гидроизомеризации алканов в изоалканы?
20. Что из себя представляет катализатор скелетной изомеризации алканов WO_3/ZrO_2 ?
21. Активность катализатора скелетной изомеризации алканов WO_3/ZrO_2 возрастает при дополнительном введении платины. Чем это вызвано?
22. Какие кислоты относятся к классу гетерополикислот?
23. Какие причины обуславливают повышенную кислотность гетерополикислот?
24. Активность катализатора $Pt - H_3PW_{12}O_{40}$ в процессах скелетной изомеризации алканов увеличивается при нанесении их на высокопористые носители. Чем вызвано это явление?



25. Скелетная изомеризация *n*-гексана на катализаторе $H_3PW_{12}O_{40}$ -*Pd*-*C* в присутствии водорода до 525 К протекает практически количественно. Дальнейшее повышение температуры приводит к понижению селективности процесса. С чем связано понижение селективности при высоких температурах?

26. Какие соединения получили название ионных жидкостей?

27. Гидроизомеризация *n*-гептана на катализаторе $Pt/WO_3/ZrO_2$ протекает значительно быстрее, чем на катализаторе Pt/WO_3 . Чем вызваны наблюдаемые различия?

28. Скорость гидроизомеризации *n*-гексана на катализаторе $Pt/WO_3/ZrO_2$ возрастает при увеличении содержания платины от 0 до 0,5 %. Дальнейшее увеличение содержания платины в катализаторе не приводит к увеличению скорости изомеризации *n*-гексана. Чем вызвано наблюдаемое явление?

29. Цеолит H-ZSM-5 проявляет малую активность при скелетной изомеризации *n*-гептана. Активность катализатора резко возрастает при нанесении на цеолит H-ZSM-5 иридия и введении в систему водорода. Чем обусловлено наблюдаемое явление?

30. Изомеризация *n*-гептана в 2,3-диметилпентан характеризуется энтальпией реакции, равной $-2,74$ ккал/моль и энтропией, равной $-3,31$ кал/К·моль. Вычислите константы равновесия изомеризации при температурах 298, 400, 500 К.



Литература

К главе 1

1. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основных органических и нефтехимических синтезов / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
2. Weissermel, K. Industrial Organic Chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – Weinheim: VCH, 1997. – 464 p.
3. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука, 2002. – 696 с.
4. Wittcoff, H. A. Industrial Organic Chemicals / H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin. – New Jersey: Wiley Inc, 2004. – 662 p.
5. Ali, M. F. Handbook of Industrial Chemistry / M. F. Ali, B. M. Ali, J. G. Speight. – New York: McGraw Hill, 2005. – 661 p.
6. Benvenuto, M. A. Industrial Organic Chemistry / M. A. Benvenuto. – Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2017. – 158 p.
7. Moore, T. S. The State of Amines in Aqueous Solution / T. S. Moore, T. F. Winmill // J. Chem. Soc. Trans. – 1912. – Vol. 101. – P. 1635–1676.
8. Hydrogen Bonded Polymers / ed. by W. Binder. – Berlin: Springer, 2007. – 206 p.
9. Рамбиди, Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 456 с.
10. Handbook of Green Chemistry and Technology / ed. by J. Clark, D. Macquarrie. – London: Blackwell Sci. Ltd, 2002. – 540 p.
11. Golombek, R. OPEC's market power: An empirical dominant firm model for the oil market / R. Golombek, A. A. Irarrazabal, L. Ma // Energy Economics. – 2018. – Vol. 70. – P. 98–115.
12. Green Chemistry: Theory and Practice / ed. by P. T. Anastas, J. Ch. Warner. – New York: Oxford University Press, 1998. – 135 p.
13. Зеленая химия в России: сборник / под. ред. В. В. Лунина, П. Тундо, У. С. Локтевой. – М.: МГУ, 2004. – 230 с.
14. Doble, M. Green Chemistry and Processes / M. Doble, A. K. Kruthiventi. – Amsterdam: Elsevier Inc, 2007. – 326 p.
15. Lancaster, M. Green Chemistry: An Introductory Text / M. Lancaster. – Cambridge: RSC, 2002. – 310 p.
16. Sheldon, R. A. Green Chemistry and Catalysis / R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2007. – 540 p.



17. Green Chemical Reactions / Eds. P. Tundo, V. Esposito. – Dordrecht: Springer, 2008. – 232 p.
18. Kerton, F. M. Alternative Solvents for Green Chemistry / F. M. Kerton. – Cambridge: RSC, 2009. – 230 p.
19. Advances in Polycarbonates / ed. by B. J. Brunelle, M. R. Korn. – Washington: ASC, 2005. – 281 p.
20. Fukuoka, Sh. Non-Phosgene Polycarbonate from CO₂ – Industrialization of Green Chemical Process / Sh. Fukuoka. – New York: Nova Sci, 2011. – 315 p.
21. Precision Process Technology. Perspectives for Pollution Prevention / ed. by M. P. C. Weijnen, A. A. H. Drinkenburg. – Springer, 2012. – 734 p.
22. Hagen, J. Industrial Catalysis. A Practical Approach / J. Hagen. – Weinheim: Wiley, 2006. – 507 p.
23. Peng, W. Recent progress in phosgene-free methods for synthesis of dimethyl carbonate / W. Peng [et al] // Pure Appl. Chem. – 2011. – V. 84. – № 3. – P. 603–620.
24. Catalysis for Green Energy and Technology / S. Bagheri. – Cham: Springer, 2017. – 207 p.
25. Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles / ed. by K. Brun, P. Friedman, R. Dennis. – Duxford: Woodhead Pub, 2017. – 433 p.
26. Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Reaction Engineering / ed. by M. F. Kemmere, Th. Meyer. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 339 p.
27. Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide / ed. by J. M. Desimone, W. Tumas. – Oxford: Oxford University Press, 2003. – 259 p.
28. Marcus, Y. Supercritical Water: A Green Solvent: Properties and Uses / Y. Marcus. – Hoboken: Wiley, 2012. – 202 p.
29. Tanaka, K. Solvent-free Organic Synthesis / K. Tanaka. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 457 p.
30. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Д. Л. Рахманкулов [и др.]. – М.: Химия, 2003. – 220 с.
31. Microwave Assisted Organic Synthesis / ed. by J. P. Tierney, P. Lindsrom. – Oxford: CRC Precc, 2005. – 280 p.
32. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry / ed. by N. E. Loadbeater. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 278 p.
33. Маргулис, М. А. Основы звукохимии (Химические реакции в звуковых полях) / М. А. Маргулис. – М.: Высшая школа, 1984. – 272 с.



34. Muthupandian, A. Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry / A. Muthupandian, C. Francesca. – Singapore: Springer, 2016. – 1487 p.
35. Sonochemistry: From Basic Principles to Innovative Application / ed. by J. C. Colmenaves, G. Chatel. – Cham: Springer, 2017. – 281 p.
36. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
37. Baker, R. W. Membrane Technology and Applications / R. W. Baker. – Chichester: Wiley, 2004. – 538 p.
38. Membrane Reactors / ed. by A. Seidel-Morgenstern. Weinheim: Wiley, 2010. – 274 p.
39. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под действием микроволнового излучения / Д. Н. Аверьянов [и др.] // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 10. – С. 1684–1688.
40. Microwave-irradiated ring-opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in the presence of water / B. Yang [et al.] // Int. J. Polym. Mater. – 2008. – V. 57. – № 7. – P. 717–729.
41. Sonochemical Switching of Reaction Pathways in Solid-Liquid Two-phase Reactions / T. Ando [et. al] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1984. – № 7. – P. 439–440.
42. Bradley, M. Emulsion polymerization synthesis of cationic polymer latex in an ultrasonic field / M. Bradley, F. Grieser // J. Coll. Interface Sci. – 2002. – V. 251. – № 1. – P. 78–84.
43. Martinez-Guerra, E. Synergistic effect of simultaneous microwave and ultrasound irradiations on transesterification of waste vegetable oil / E. Martinez-Guerra, V. G. Gude // Fuel. – 2014. – V. 137. – P. 100–108.
44. Price, G. J. The effect of high intensity ultrasound on the synthesis of some polyurethanes / G. J. Price, E. J. Lenz, C. W. G. Ansell // Eur. Polym. J. – 2002. – V. 38. – № 8. – P. 1531–1536.
45. Banerjee, B. Recent developments on ultrasound assisted catalyst-free organic synthesis / B. Banerjee. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2017–V. 35. – Pt. A. – P. 1–14.
46. Craig, S. L. Polymer Mechanochemistry. Up another rung / S. L. Craig // Nature Chem. – 2017. – V. 9. – № 12. – P. 1154–1155.
47. Tan, D. Mechanochemistry for Organic Chemists: An Update / D. Tan, T. Frišćić // European Journal of Organic Chemistry – 2018. – V. 2018. – № 1. – P. 18–33.
48. Todres, Z. V. Organic mechanochemistry and its practical applications / Z. V. Todres. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 158 p.



49. Jafar, J. J. Enhancement of esterification reaction yield using zeolite. A vapour permeation membrane / J. J. Jafar, P. M. Budd, R. Hughes // *J. Membrane Sci.* – 2002. – V. 199. – № 1–2. – P. 117–123.

50. Thin Hydrogen-Selective SAPO-34 Zeolite Membranes for Enhanced Conversion and Selectivity in Propane Dehydrogenation Membrane Reactors / S.-J. Kim [et al.] // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28. – № 12. – P. 4397–4402.

51. Membrane reactors for low temperature applications: An overview / A. Brunetti [et al.] // *Chem. Eng. Proc. – Proc. Inten.* – 2018. – V. 124. – P. 282–307.

К главе 2

1. Sadrameli, S. M. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review / S. M. Sadrameli // *Fuel.* – 2016. – V. 173. – P. 285–297.

2. Смидович, Е. В. Технология переработки нефти и газы: в 2 ч. Ч. 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е. В. Смидович. – М.: Химия, 1980. – 328 с.

3. Differences between ZSM-5 and ZSM-11 zeolite catalysts in 1-hexene aromatization and isomerization / L. Zhang [et al.] // *Fuel Proc. Tech.* – 2010. – V. 91. – № 5. – P. 449–455.

4. Greensfelder, B. S. Catalytic Cracking of Pure Hydrocarbon / B. S. Greensfelder, H. H. Voge // *Ind. Eng. Chem.* – 1945. – V. 37. – № 6. – P. 514–520.

5. Vogt, E. T. C. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis / E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – № 20. – P. 342–370.

6. Малолетнев, А. С. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей / А. С. Малолетнев, М. Я. Шпирт // *Росс. хим. жур.* – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 44–52.

7. Mohajerani, S. A techno-economic assessment of gas-to-liquid and coal-to-liquid plants through the development of scale factors / S. Mohajerani, A. Kumar, A. O. Oni // *Fuel.* – 2018. – V. 150. – P. 681–693.

8. Squires, A. M. The Story of Fluid Catalytic Cracking. The First «Circulating Fluid Bed» / A. M. Squires // *Proceedings of the First International Conference on Circulating Fluidized Beds, Halifax, Nova Scotia, Canada, November 18–20. – 1985. – P. 1–19.*



9. Войцеховский, Б. В. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика. / Б. В. Войцеховский, А. Корма. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
10. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
11. Lewis, K. Acid and Bases / K. Lewis. – New York: Chelsea House, 2009. – 124 p.
12. Smith, M. Organic Chemistry: An Acid-Base Approach / M. Smith. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 1574 p.
13. Reactive Intermediates in the Gas Phase. Generation and Monitoring / ed. by D.W. Setser. – New York: Academic Press, 1979. – 368 p.
14. Bouchoux, G. Gas-Phase Basicities of Polyfunctional Molecules. Part 1. Theory and Methods / G. Bouchoux // Mass Spectrometry Rev. – 2007. – V. 26. – № 6. – P. 775–835.
15. Edward, P. L. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update / P. L. Edward, H. G. Lias, S. G. Lias // J. Phys. Chem. Rev. Data. – 1998. – V. 27. – № 3. – P. 413–653.
16. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Ю. Лебедев [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
17. Агабеков, В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков, В. К. Косяков. – Ростов н/Д: Феникс, 2014. – 458 с.
18. Голубева, И. А. Карл Фридрих Клаус – изобретатель процесса производства элементарной серы из сероводорода / И. А. Голубева, П. А. Ф. Геяси // НефтеГазоХимия. – 2017. – Вып. 1. – С. 6–9.
19. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
20. Гейтс, Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. – М.: Мир, 1981. – 551 с.
21. Химия гиперкоординированного углерода / Дж. Ола [и др.]. – М.: Мир, 1990. – 336 с.
22. Sadeshbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook / R. Sadeshbeigi. – Houston: Gulf Professional Pub, 2000. – 369 p.
23. Influence of acidity on the H-Y zeolite performance in n-decane catalytic cracking: evidence of a series/parallel mechanism / N. Fousenca [et al.] // React. Kinet. Mechan. Cat. – 2010. – V. 100. – № 2. – P. 249–263.
24. New Approach for Kinetic Modeling of Catalytic Cracking of Paraffinic Naphtha / H. Lee [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – V. 50. – № 8. – P. 4264–4279.
25. The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes / ed. by S. Patai, Z. Rappoport. – Chichester: Wiley, 1992. – 1078 p.



26. Protonated Ethane. A Theoretical Investigation of $C_2H_7^+$ Structures and Energies / J. W. M. Carniero [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – № 8. – P. 3483–3493.

27. The *n*-Butonium Cation ($n-C_4H_{11}^+$): The Potential Energy Surface of Protonated *n*-Butane / P. M. Esteves [et al.] // J. Chem. Phys. A. – 2000. – V. 104. – № 26. – P. 6233–6240.

28. French, M. Pyrolysis of $C_2H_7^+$ and other Ion-Molecule Reactions in Methane containing Traces of Ethane / M. French, P. Keberle // Can. J. Chem. – 1975. – V. 53. – № 15. – P. 2268–2274.

29a. Collins, S. J. Density functional studies of the carbonium ion species CH_5^+ , $C_2H_7^+$ and $C_3H_9^+$ / S. J. Collins, P. J. O'Malley // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 228. – № 1–3. – P. 246–251.

29б. Самуилов, А. Я. Электронное строение мономеров и интермедиатов химических реакций / А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов, А. М. Кочнев. – Казань: Бутлеровское наследие, 2009. – 144 с.

30. Самуилов, Я. Д. Реакционная способность органических соединений / Я. Д. Самуилов, Е. Н. Черезова. – Казань: Изд-во КГТУ, 2010. – 420 с.

31. Dopfer, O. IR Spectra of $C_2H_5^+-N_2$ Isomers: Evidence for Dative Chemical Bonding in the Isolated Ethanediazonium Ion / O. Dopfer, H.-S. Andrei, N. Solca // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115. – № 41. – P. 11466–11477.

32. Boronat, M. Theoretical Study of Bimolecular Reactions between Carbenium Ions and Paraffins: The Proposal of a Common Intermediate for Hydride Transfer, Disproportionation, Dehydrogenation, and Alkylation / M. Boronat, P. Viruela, A. Corma // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – № 37. – P. 7809–7821.

33. Uggerud, E. Correlation between Alkyl Cation Affinities and Proton Affinities—A Means to Rationalise Alkyl Group Substituent Effects / E. Uggerud // European Journal of Mass Spectrometry – 2000. – V. 6. – № 2. – P. 131–134.

34. Organic Mechanisms. Reactions, Stereochemistry and Synthesis / ed. by M. Harmaba. – Berlin: Springer, 2010. – 855 p.

35. Molecular Rearrangements in Organic Synthesis / ed. by Ch. M. Rojas. – Hoboken: Wiley, 2015. – 951 p.

36. Темникова, Т. И. Молекулярные перегруппировки в органической химии / Т. И. Темникова, С. Н. Семенова. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.



37. Vrček, I. V. Quantum Chemical Study of Degenerate Hydride Shifts in Acyclic Tertiary Carbocations / I. V. Vrček, V. Vrček, H.-U. Siehl // *J. Phys. Chem. A*. – 2002. – V. 106. – № 8. – P. 1604–1611.
38. Rasul, G. MP2, CCSD(T), and Density Functional Theory Study of the 2-Butyl Cation: New Insight into the Methyl- and Hydrogen-Bridged Structures / G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah // *J. Phys. Chem. A*. – 2015. – V. 119. – № 22. – P. 5762–5769.
39. Skell, P. S. Mechanism of Conversions of *n*-Propyl Carbonium Ion to Cyclopropane. 1,3-Hydrogen Shift / P. S. Skell, I. Starer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – № 20. – P. 3962–3963.
40. Contemporary Carbene Chemistry / ed. by R. A. Moss, M. P. Doyle. – Hoboken: Wiley, 2014. – 566 p.
41. Murphy, R. Alkylations of benzene and p-xylene with 1-chloro-2-methylpropane, 1-chloro-2-methylbutane, and 2-chloro-3-methylbutane. Effects of steric hindrance and catalyst activity on product distribution / R. Murphy, R. S. E. McGuire // *J. Org. Chem.* – 1970. – V. 35. – № 1. – P. 102–107.
42. Smith, M. B. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure / M. B. Smith. – Hoboken: Wiley, 2013. – 2080 p.
43. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons: VI. Aromatization of C₂–C₄ alkanes on H-ZSM-5 —reaction mechanisms / M. Guisnet [et al.] // *Appl. Catal. A: General*. – 1992. – V. 87. – № 2. – P. 255–270.
44. de la Puente, G. Conversion of methylcyclopentane on rare earth exchanged Y zeolite FCC catalysts / G. de la Puente, U. Sedran // *Appl. Catal. A: General*. – 1996. – V. 144. – № 1–2. – P. 147–158.
45. Baker, R. T. K. Filamentous Carbon Formation over Iron Surfaces / R. T. K. Baker, D. J. C. Yates, J. A. Dumesic // *Coke Formation on Metal Surfaces. ACS Symposium Series*. – 1982. – V. 202. – P. 1–21.
46. Hattori, H. Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications / H. Hattori, Y. Ono. – Boca Raton: CRC Press, 2015. – 493 p.
47. Рабо, Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Рабо. – М.: Мир, 1980. – 409 с.
48. Yilmaz, B. Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks / B. Yilmaz, N. Trukhan, U. Muller // *Chin. J. Catal.* – 2012. – V. 33. – № 1. – P. 3–10.
49. Айлер, Р. Химия кремнезема: в 2 ч. Ч. 2 / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 712 с.
50. Raman Spectroscopy on Silica Aerogels / B. Riegel [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1997. – V. 211. – № 3. – P. 294–298.



51. Ring opening of decalin over zeolites: I. Activity and selectivity of proton-form zeolites / D. Kubička [et al.] // J. Catal. – 2004. – V. 222. – № 1. – P. 65–79.

52. Mayr, H. Kinetics of Hydride Transfer Reactions from Hydrosilanes to Carbenium Ions. Substituent Effects in Silicenium Ions / H. Mayr, N. Basso, G. Hagens // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – № 8. – P. 3060–3066.

53. Alkyl groups migration from tetra-alkyl-silanes, -germanes, and -stannanes to carbenium ions, effected by Lewis acids: a novel method for synthesising hydrocarbons with a quaternary carbon atom / Z. N. Parnes [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1980. – № 16. – P. 748.

54. The influence of porosity and active sites of zeolites Y and beta on the co-cracking of n-decane and 2-ethylphenol / M. Heuchel [et al.] // Appl. Catal. A: General. – 2018. – V. 553. – P. 91–106.

55. Steam catalytic cracking of heavy naphtha (C12) to high octane naphtha over B-MFI zeolite / M. A. Sanhoob [et al.] // Appl. Catal. B: Environmental – 2017. – V. 210. – P. 432–443.

56. Catalytic cracking of *n*-hexane for producing light olefins on 3D-printed monoliths of MFI and FAU zeolites / X. Li [et al.] // Chem. Eng. J. – 2018. – V. 333. – P. 545–553.

57. Zeolite Y Mother Liquor Modified γ -Al₂O₃ with Enhanced Brønsted Acidity as Active Matrix to Improve the Performance of Fluid Catalytic Cracking Catalyst / P. Bai [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2018. – V. 57. – № 5. – P. 1389–1398.

58. Engineering zeolites for catalytic cracking to light olefins / V. Blay [et al.] // ACS Catal. – 2017. – V. 7. – N. 10. – P. 6542–6566.

59. Effect of the Zeolite Nanocavity on the Reaction Mechanism of *n*-Hexane Cracking: A Density Functional Theory Study / T. Maihom [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – № 17. – P. 7850–7856.

60. Effectiveness of nano-scale ZSM-5 zeolite and its deactivation mechanism on catalytic cracking of representative hydrocarbons of naphtha / H. Konno [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – V. 175. – P. 25–33.

61. Пашаева, Б. А. Синтез системы управления процессом каталитического крекинга нефти с использованием прогнозирующей модели / Б. А. Пашаева // Инж. вест. Дона. – 2013. – Т. 24. – № 1. – С. 12–20.

62. Электронный ресурс. – Режим доступа: <http://www.refas.ru/wp-content/uploads/2012/07/123451.jpg>.



К главе 3

1. Жоров, Ю. М. Производство высокооктановых бензинов / Ю. М. Жоров, А. А. Гуреев, Е. В. Смидович. – М.: Химия, 1981. – 219 с.
2. Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса / под ред. Л. Д. Олбрайта и А. Р. Голдсби. – М.: Химия, 1982. – 336 с.
3. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
4. Handbook of Petroleum Processing / ed. by S. J. David, P. R. Pujado. – Dordrecht: Springer, 2006. – 1353 p.
5. Practical Advances in Petroleum Processing / ed. by Ch. S. Hsu, P. R. Robinson. – New York: Springer, 2006. – 453 p.
6. Fahim, M. A. Fundamentals of Petroleum Refining / M. A. Fahim, T. A. Al-Sahaf, A. Elkiloni. – Oxford: Elsevier, 2010. – 496 p.
7. Мировой рынок нефти в процессе перемен / под ред. С. В. Жукова. – М.: ИМЭМО РАН, 2017. – 118 с.
8. Сафонов, А. С. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент / А. С. Сафонов, А. И. Ушаков, И. В. Чечкенов. – СПб.: НПИКУ, 2002. – 264 с.
9. Буров, А. Л. Тепловые двигатели / А. Л. Буров. – М.: МГИУ, 2008. – 224 с.
10. Зельдович, Я. Б. Детонация / Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеец. – М.: Моск. механ. ин-т, 1952. – 274 с.
11. Morley, C. A Fundamentally Based Correlation Between Alkane Structure and Octane Number / C. Morley // Combust. Sci. Techn. – 1987. – V. 55. – P. 115–123.
12. Смоленский, Е. А. Исследование зависимости между структурой и октановыми числами углеводородов / Е. А. Смоленский, Г. В. Власова, А. Л. Лapidус // Докл. АН. – 2004. – Т. 397. – № 2. – С. 219–224.
13. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов / Ю. А. Смышляева [и др.] // Изв. Томского политех. ун-та. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 75–80.
14. Al-Fahemi, J. H. QSPR Models for Octane Number Prediction / J. H. Al-Fahemi, N. A. Albis, E. A. M. Gad // J. Theor. Chem. – 2014. – V. 2014. – P. 1–6.
15. Predicting Octane Number Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Artificial Neural Networks / A. G. A. Jameel [et al.] // Energy Fuels. – 2018. – V. 32. – № 5. – P. 6309–6329.



16. Основы конструкции современного автомобиля / А. Попов [и др.] – М.: Изд. «За рулем», 2012. – 336 с.
17. Lovell, W. G. Knocking Characteristics of Hydrocarbons / W. G. Lovell // *Ind. Eng. Chem.* – 1948. – V. 40. – № 12. – P. 2388–2438.
18. Brown, J. E. Mechanism of Aromatic Amine Antiknock Action / J. E. Brown, F. X. Markley, H. Shapiro // *Ind. Eng. Chem.* – 1955. – V. 47. – № 10. – P. 2141–2146.
19. Вредные вещества в промышленности / под ред. Н. В. Лазорева и Э. Н. Левиной. – Л.: Химия, 1976. – 624 с.
20. Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates / ed. by H. Hamid, M. A. Ali. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 384 p.
21. Osman, M. M. Effect of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) as a Gasoline Additive on Engine Performance and Exhaust Emissions / M. M. Osman, M. S. Mator, S. Koreich // *Fuel Sci. Techn. Int.* – 1993. – V. 11. – № 10. – P. 1331–1343.
22. Сайфутдинов, Р. Г. Острая токсичность метил-трет-бутилового эфира / Р. Г. Сайфутдинов, Э. В. Трифонова // *Казан. мед. журн.* – Т. 91. – № 3. – С. 351–353.
23. Toxicity of methyl tertiary-butyl ether on human blood lymphocytes / A. Salimi [et al.] // *Env. Sci. Poll. Res.* – 2016. – V. 23. – № 9. – P. 8556–8564.
24. Bogen, K. T. Reassessment of MTBE cancer potency considering modes of action for MTBE and its metabolites / K. T. Bogen, J. H. Heilman // *Crit. Rev. Toxic.* – 2015. – V. 45. – № 1. – P. 1–56.
25. Lee, J. S. Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) / J. S. Lee, R. Blain // *Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology.* – Hoboken: Wiley, 2015. – P. 643–650.
26. Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives / A. Demirbas [et al.] // *Petrol. Sci. Technol.* – 2015. – V. 33. – № 11. – P. 1190–1197.
27. Скорописцева, Н. В. Оптимизация экологических показателей бензинов / Н. В. Скорописцева, Е. М. Проскурина // *Вестник МГТУ «Станкин».* – 2008. – № 3. – С. 90–93.
28. Ипатьев, В. Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях (1900–1933) / В. Н. Ипатьев. – М.–Л.: Изд. АН СССР, 1936. – 774 с.
29. Самуилов, Я. Д. Катализ в процессах (со)полимеризации и (со)поликонденсации / Я. Д. Самуилов, А. Я. Самуилов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 336 с.



30. The tert-butyl cation ($C_4H_9^+$) potential energy surface / S. Sieber [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – № 1. – P. 259–270.
31. The Isobutylene-Isobutane Alkylation Process in Liquid HF Revisited P. M. Esteves [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – № 26. – P. 12946–12955.
32. Соколов, Н. Д. Водородная связь / Н. Д. Соколов // Усп. физ. наук. – 1955. – Т. 57. – № 2. – С. 205–278.
33. Пиментел, Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. МакКлеллан. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
34. Файнзильберг, А. А. Фтористый водород как реагент и среда в химических реакциях / А. А. Файнзильберг, Г. Г. Фурин. – М.: Наука, 2008. – 307 с.
35. Coupled Cluster in Condensed Phase. Part II: Liquid Hydrogen Fluoride from Quantum Cluster Equilibrium Theory / Ch. Spickermann [et al.] // J. Chem. Theory Comput. – 2011. – V. 7. – № 4. – P. 868–875.
36. Redington, R. L. Nonideal-Associated Vapor Analysis of Hydrogen Fluoride / R. L. Redington // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86. – № 4. – P. 552–560.
37. Ab initio molecular dynamics simulation of hydrogen fluoride at several thermodynamic states // M. Kreitmeir [et al.] // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – № 8. – P. 3639–3645.
38. McGrath, M. J. ILiquid structures of water, methanol, and hydrogen fluoride at ambient conditions from first principles molecular dynamics simulations with a dispersion corrected density functional / M. J. McGrath, I.-F. W. Kuob, J. I. Siepmann // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – № 44. – P. 19943–19950.
39. Grabowski, S. J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? / S. J. Grabowski // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – № 4. – P. 2597–2625.
40. Tro, N. J. Chemistry. A Molecular Approach / N. J. Tro. – Boston: Pearson, 2017. – 1315 p.
41. Gal, J.-F. Correlation Analysis of Acidity and Basicity: From the Solution to the Gas Phase / J.-F. Gal, P.-Ch. Maria // Progress in Physical Organic Chemistry. – New York: Wiley. – 1990. – V. 17. – P. 159–238.
42. Taft, R. W. Structural and solvent effects evaluated from acidities measured in dimethyl sulfoxide and in the gas phase / R. W. Taft, F. G. Bordwell // Acc. Chem. Res. – 1988. – V. 21. – № 21. – P. 463–469.
43. Ассоциаты спиртов как катализаторы таутомерных превращений / А. Я. Самуилов [и др.] // Ж. общ. химии. – 2015. – Т. 85. – № 8. – С. 1249–1257.



44. Квантово-химическое изучение реакций изоцианатов с линейными ассоциатами метанола. VIII. Сравнительная активность линейных ассоциатов фенола и метанола в реакциях с метилизоцианатом / А. Я. Самуилов [и др.] // Ж. орг. химии. – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 984–989.
45. Theoretical Study of HCN and HNC Neutral and Charged Clusters / M. Sánchez [et al.] // J. Phys. Chem. (B). – 2005. – V. 109. – I. 38. – P. 18189–18194.
46. Lee, L. The Kinetics of Isobutane Alkylation in Sulfuric Acid / L. Lee, P. Harriott // Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. – 1977. – V. 16. – № 3. – P. 282–287.
47. Corma, A. Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin-Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends / A. Corma, A. Martinez // Catal. Rev. – 1993. – V. 35. – № 4. – P. 483–570.
48. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
49. A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition / H. Junninen [et al.] // Atmos. Meas. Tech. – 2010. – V. 3. – № 4. – P. 1039–1053.
50. Sorokin, A. Formation and growth of sulfuric acid–water cluster ions: Experiments, modelling, and implications for ion-induced aerosol formation / A. Sorokin, F. Arnold, D. Wiedner // Atmosph. Environ. – 2006. – V. 40. – № 11. – P. 2030–2045.
51. Temelso, B. Computational Study of the Hydration of Sulfuric Acid Dimers: Implications for Acid Dissociation and Aerosol Formation / B. Temelso, Th. № Phan, G. C. Shields // J. Phys. Chem. A. – 2012. – V. 116. – № 39. – P. 9745–9758.
52. Baburao, B. Association Patterns in $(\text{HF})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ ($m + n = 2-8$) Clusters / B. Baburao, D. P. Visco, T. V. Albu // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – № 22. – P. 7940–7956.
53. Kazansky, V. B. Solvation Effects in Catalytic Transformation of Olefins in Sulfuric acid / V. B. Kazansky // Catal. Rev. – 2001. – V. 43. – № 3. – P. 199–232.
54. Kazansky, V. B. Solvation as a main factor that determines the strength of liquid superacids and the selectivity of the acid-catalyzed reactions of olefins / V. B. Kazansky // Catal. Today. – 2002. – V. 73. – № 1–2. – P. 127–137.



55. Разработка способа получения сульфата аммония с утилизацией отработанной серной кислоты процесса сернокислотного алкилирования / А. Д. Бадикова [и др.] // Катализ в промышленности. – 2008. – № 1. – С. 40–43.
56. Гаммет, Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. – М.: Мир, 1972. – 534 с.
57. Burgot, J.-L. The Notion of Activity in Chemistry / J.-L. Burgot. – Cham: Springer, 2017. – 608 p.
58. Винник, М. И. Функции кислотности водных растворов сильных кислот / М. И. Винник // Усп. химии. – 1966. – Т. 35. – № 11. – С. 1922–1955.
59. Busca, G. Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry / G. Busca // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – № 11. – P. 5366–5410.
60. Jorgenson, M. J. A Critical Re-evaluation of the Hammett Acidity Function at Moderate and High Acid Concentrations of Sulfuric Acid. New H_0 Values Based Solely on a Set of Primary Aniline Indicators / M. J. Jorgenson, D. R. Hartte // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85. – № 7. – P. 878–883.
61. Hyman, H. H. The Hammett Acidity Function H_0 for Hydrofluoric Acid Solutions / H. H. Hyman, M. Kilpatrick, J. J. Katz // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – № 14. – P. 3668–3671.
62. Feller, A. Chemistry and Technology of Isobutane/Alkene Alkylation Catalyzed by Liquid and Solid Acids / A. Feller, J. A. Lercher // Adv. Catal. – 2004. – V. 48. – P. 229–295.
63. Zhang, L. J. Caprolactam as a New Additive to Enhance Alkylation of Isobutane and Butene in H_2SO_4 / L. J. Zhang, K. Wang, G. Luo // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – V. 55. – № 50. – P. 12818–12824.
64. Mayers, R. A. Handbook of Petroleum Refining Processes / R. A. Mayers. – New York: McGraw-Hill Ed, 2016. – 1200 p.
65. Stull, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds / D. R. Stull // Ind. Eng. Chem. – 1947. – V. 39. – № 4. – P. 517–540.
66. Пат. 5 254 100 (США). Alkylation Process // Оpubл. 14.09.1993.
67. Loenders, R. Alkylation of Isobutane with 1-Butene on Zeolite Beta / R. Loenders, P. A. Jacobs, J. A. Martens // J. Catal. – 1998. – V. 176. – № 2. – P. 545–551.
68. Querini, C. A. Isobutane/butene alkylation: regeneration of solid acid catalysts / C. A. Querini // Catal. Today. – 2000. – V. 62. – № 2–3. – P. 135–143.



69. Platon, A. Solid acid characteristics and isobutane/butene alkylation / A. Platon, W. J. Thomson // *Appl. Catal. A.* – 2005. – V. 282. – № 1–2. – P. 93–100.
70. Nayak, S. V. Modeling of key reaction pathways: Zeolite catalyzed alkylation processes / S. V. Nayak, P. A. Ramachandran, M. P. Dudukovic // *Chem. Eng. Sci.* – 2010. – V. 65. – № 1. – P. 335–342.
71. Тенденции в разработке катализаторов алкилирования изобутана олефинами / Г. Ф. Гарифзянов [и др.] // *Вестник Казан. техн. у-та.* – 2016. – Т. 19. – № 2. – С. 57–60.
72. Baronetti, G. Wells–Dawson heteropolyacid supported on silica: isobutane alkylation with C4 olefins / G. Baronetti, H. Thomas, C. A. Querini // *Appl. Catal. A.* – 2001. – V. 217. – № 1–2. – P. 131–141.
73. Sarsani, V. R. Toward Stable Solid Acid Catalysts for 1-Butene + Isobutane Alkylation: Investigations of Heteropolyacids in Dense CO₂ Media / V. R. Sarsani, Y. Wang, B. Subramaniam // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – № 16. – P. 6491–6495.
74. Continuous iC₄/C₄⁺ Alkylation under iC₄ Supercritical Conditions over K_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ and H-Beta Solid Acids / A. L. M. Salinas [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – V. 43. – № 20. – P. 6355–6362.
75. Botella, P. The Influence of Textural and Compositional Characteristics of Nafion/Silica Composites on Isobutane/2-Butene Alkylation / P. Botella, A. Corma, J. M. López-Nieto // *J. Catal.* – 1999. – V. 185. – № 2. – P. 371–377.
76. Alkylation of Raffinate II and Isobutane on Nafion Silica Nanocomposite for the Production of Isooctane / P. Kumar [et al.] // *Energy and Fuels.* – 2006. – V. 20. – № 2. – P. 481–487.
77. Alkylation of isobutane/1-butene on methyl-modified Nafion/SBA-15 materials / W. Shen [et al.] // *Appl. Catal. A.* – V. 377. – № 1–2. – P. 1–8.
78. Huang, T. J. Isoparaffin/Olefin Alkylation over Resin/Boron Trifluoride Catalysts / T. J. Huang, S. Yurchak // *ACS Symp. Ser.* – 1977. – V. 55. – P. 75–88.

К главе 4

1. Ali, E. Energy efficiency analysis of styrene production by adiabatic ethylbenzene dehydrogenation using exergy analysis and heat integration / E. Ali, M. Hadj-Kali // *Pol. J. Chem. Tech.* – 2018. – V. 20. – № 1. – P. 35–46.



2. Ингольд, К. Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. – М.: Мир, 1973. – 1056 с.
3. Wheland, G. W. A Quantum Mechanical Investigation of the Orientation of Substituents in Aromatic Molecules / G. W. Wheland // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – V. 62. – № 4. – P. 900–908.
4. Vollhardt, P. Organic Chemistry. Structure and Function / P. Vollhardt, № Schore. – New York: W.H. Freeman & Comp, 2011. – 1373 p.
5. Самуилов, Я. Д. Реакционная способность органических соединений / Я. Д. Самуилов, Е. Н. Черезова. – Казань: Изд-во КГТУ, 2010. – 420 с.
6. Стрейтвизер, Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков / Э. Стрейтвизер. – М.: Мир, 1965. – 436 с.
7. Базилевский, М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул / М. В. Базилевский. – М.: Химия, 1969. – 303 с.
8. Дьюар, М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар. – М.: Мир, 1972. – 590 с.
9. Carbocation Chemistry. Applications in Organic Synthesis / ed. by J. J. Li. – Boca Raton: CRC Press, 2017. – 207 p.
10. Klein, D. Organic Chemistry / D. Klein. – Hoboken: Wiley, 2017. – 1319 p.
11. Bruice, P. Y. Organic Chemistry / P. Y. Bruice. – New York: Pearson, 2016. – 1344 p.
12. Кузнецов, Д. Г. Органическая химия / Д. Г. Кузнецов. – СПб.: Лань, 2016. – 556 с.
13. Chaloner, P. Organic Chemistry. A Mechanistic Approach / P. Chaloner. – Boca Raton: CRC Press, 2015. – 1248 p.
14. Olah, G. A. Aromatic Substitution. VI. Intermediate Complexes and the Reaction Mechanism of Friedel-Crafts Alkylations and Acylations / G. A. Olah, S. J. Kuhn // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 80. – № 24. – P. 6541–6545.
15. The 1,1,2,3,4,5,6-heptamethylbenzenonium ion / W. von E. Doering [et al.] // Tetrahedron. – 1958. – V. 4. – № 1-2. – P. 178–185.
16. Electrophilic aromatic substitution over zeolites generates Wheland-type reaction intermediates / A. D. Chowdhury [et al.] // Nature Catal. – 2018. – V. 1. – № 1. – P. 23–31.
17. Blasco, T. Identification of Wheland-type intermediates / T. Blasco // Nature Catal. – 2018. – V. 1. – № 1. – P. 8–9.



18. Эндрюс, Л. Д. Молекулярные комплексы в органической химии / Л. Д. Эндрюс, Р. М. Кифер. – М.: Мир, 1967. – 208 с.
19. Briegleb, G. Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe / G. Briegleb. – Berlin: Springer, 1961. – 279 p.
20. Hubig, S. M. Structure and Dynamics of Reactive Intermediates in Reaction Mechanisms. σ - and π -Complexes in Electrophilic Aromatic Substitutions / S. M. Hubig, J. K. Kochi // J. Org. Chem. – 2000. – V. 65. – № 21. – P. 6807–6818.
21. Electrophilic Aromatic Substitution: New Insights into an Old Class of Reactions / B. Galabov [et al.] // Acc. Chem. Res. – 2016. – V. 49. – № 6. – P. 1191–1199.
22. Carey, F. A. Organic Chemistry / F. A. Carey. – New York: McGraw-Hill, 2008. – 1318 p.
23. Reactivity Descriptors and Rate Constants for Electrophilic Aromatic Substitution: Acid Zeolite Catalyzed Methylation of Benzene and Toluene / A. M. Vos [et al.] // J. Phys.Chem. B. – 2002. – V. 106. – № 8. – P. 2026–2034.
24. Quantum Chemical Modeling of Benzene Ethylation over H-ZSM-5 Approaching Chemical Accuracy: A Hybrid MP2:DFT Study / N. Hansen [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – № 33. – P. 11525–11538.
25. Reactivity of $C_2H_5^+$ with Benzene: Formation of Ethylbenzenium Ions and Implications for Titan's Ionospheric Chemistry / J. Žabka [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – № 42. – P. 11153–111160.
26. The gas-phase methylation of benzene and toluene / Z.-Ch. Wang [et al.] // Int. J. Mass Spectrom. – 2018. – V. 429. – P. 6–13.
27. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Ю. Лебедев [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
28. Bock, H. Die hyperkonjugative Stabilisierung von p-Xylol-Radikalkationen durch $(H_3C)_3$ Si-Substituenten / H. Bock, W. Kaim, H. E. Rohwer // Chem. Ber. – 1978. – Bd. 111. – № 11. – S. 3573–3584.
29. Die Photoelektronen-Spektren der Benzocycloalkene / F. Brogli [et al.] // Chem. Ber. – 1973. – Bd. 106. – № 3. – S. 961–969.
30. Booth, B. L. Trifluoromethanesulphonic Acid as a Catalyst for the Ethylation of Benzene / B. L. Booth, M. Al-Kinany, K. Laali // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 1987. – P. 2049–2055.
31. Tukur, N. M. Comparative Study between Ethylbenzene Disproportionation Reaction and its Ethylation Reaction with Ethanol over ZSM-5 / N. M. Tukur, S. Al-Khattaf. // Catal. Lett. – 2009. – V. 131. – № 1–2. – P. 225–233.



32. Low-temperature oligomerization of small olefins on zeolite H-ZSM-5. An investigation with high-resolution solid-state ^{13}C -NMR / J. P. van den Berg [et al.] // *J. Catal.* – 1983. – V. 80. – № 1. – P. 130–138.
33. Galadima, A. Zeolite catalysts in upgrading of bioethanol to fuels range hydrocarbons: A review / A. Galadima, O. Muraza // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – V. 31. – P. 1–14.
34. Insights into the Reaction Mechanism of Ethanol Conversion into Hydrocarbons on H-ZSM-5 / K. Van der Borcht [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – № 41. – P. 12817–12821.
35. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
36. Chirico, R. D. Thermodynamic properties of tert-butylbenzene and 1,4-di-tert-butylbenzene / R. D. Chirico, W. V. Steele // *J. Chem. Thermodynamic.* – 2009. – V. 41. – № 3. – P. 392–401.
37. Каталитические превращения биоэтанола. Обзор / В. Ф. Третьяков [и др.] // *Вест. МИТХТ.* – 2010. – Т. 5. – № 4. – С. 5–22.
38. Parciulea, A. G. Alkylation of Benzene with Bioethanol on Modified Zeolitic Catalyst / A. G. Parciulea, G. Hubca, C. Cincu // *Mater. Plast.* – 2013. – V. 50. – № 3. – P. 167–170.
39. Synthesis of Ethylbenzene by Benzene Alkylation with Bioethanol on Zeolitic Catalysts / A. G. Parciulea [et al.] // *Rev. Chim. (Bucharest).* – 2014. – V. 65. – № 5. – P. 590–593.
40. Value-Added Utilization of the Lignin-Derived Phenol Monomer and Bioethanol to Synthesize Ethylphenol and Ethyl Phenyl Ether / T. Deng [et al.] // *Catal. Sur. Asia.* – 2016. – V. 20. – № 2. – P. 91–97.
41. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts / J. Bi [et al.] // *Catal. Today.* – 2010. – V. 149. – № 1-2. – P. 143–147.
42. Sun, J. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals / J. Sun, Y. Wang. // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – № 4. – P. 1078–1090.
43. Synthesis of SAPO-34@ZSM-5 and SAPO-34@Silicalite-1 Core-Shell Zeolite Composites for Ethanol Dehydration / X. Li [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – V. 57. – № 5. – P. 1446–1453.
44. Томас, Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии / Ч. Томас. – М.: ИЛ, 1949. – 1000 с.
45. Busca, G. Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry / G. Busca // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – № 11. – P. 5366–5410.
46. Гаммет, Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. – М.: Мир, 1972. – 534 с.



47. Hunter, E. P. L. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update / E. P. L. Hunter, Sh. G. Lias. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – V. 27. – № 3. – P. 413–656.

48. The Acidity of the HBr/AlBr₃ System: Stabilization of Crystalline Protonated Arenes and Their Acidity in Bromoaluminate Ionic Liquids / F. Scholz [et al.] // Chem. Eur. J. – 2015. – V. 21. – № 20. – P. 7489–7502.

49. Каталитические свойства веществ / под ред. В. А. Ройтера. – Киев: Наукова Думка, 1968. – 1463 с.

50. Топичев, А. В. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии / А. В. Топичев, С. В. Загородний, Я. М. Паушкин. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 356 с.

51. Perego, C. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes / C. Perego, P. Ingallina // Catal. Today. – 2002. – V. 73. – № 1–2. – P. 3–22.

52. Rase, H. F. Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts / H. F. Rase. – Boca Raton: CRC Press, 2016. – 520 p.

53. Atlas of Zeolite-Framework Types / ed. by W. M. Meier. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 398 p.

54. Влияние условий термопаровой обработки на свойства цеолит-содержащего катализатора алкилирования бензола этиленом / Д. А. Шавалеев [и др.] // Вест. Башкирского у-та. – 2016. – Т. 21. – № 1. – С. 86–89.

К главе 5

1. Review on Phenolic Resin and its Composites / M. Asima [et al.] // Curr. Anal. Chem. – 2018. – V. 14. – № 3. – P. 185–197.

2. Харлампович, Г. А. Фенолы / Г. А. Харлампович, Ю. В. Чуркин. – М.: Химия, 1974. – 376 с.

3. The Chemistry of Phenols / ed. by Z. Rappoport. – Chichester: Wiley. 2003. – 1506 p.

4. Gutsche, C. D. Calixarenes. An Introduction / C. D. Gutsche. – Cambridge: RSC Pub, 2008. – 276 p.

5. Рогинский, В. А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность / В. А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 247 с.

6. Самуилов, Я. Д. Реакционная способность органических соединений / Я. Д. Самуилов, Е. Н. Черезова. – Казань: Изд-во КГТУ, 2010. – 420 с.



7. Rauk, A. Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry / A. Rauk. – New York: Wiley, 2001. – 343 p.
8. Bruice, P. Y. Organic Chemistry / P. Y. Bruice. – Santa Barbara: Pearson, 2016. – 1340 p.
9. Site of Gas-Phase Cation Attachment. Protonation, Methylation, and Ethylation of Aniline, Phenol, and Thiophenol / K. V. Wood [et al.] // J. Org. Chem. – 1983. – V. 48. – № 26. – P. 5236–5242.
10. Larsen, N. W. Far-infrared gas spectra of phenol, 4-fluorophenol, thiophenol and some deuterated species: barrier to internal rotation / N.W. Larsen, F. M. Nicolaisen // J. Molec. Struct. – 1974. – V. 22. – № 1. – P. 29–43.
11. Теоретические основы органической химии. Справочные таблицы / Н. А. Бокач [и др.]. – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – 35 с.
12. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гуревич [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 357 с.
13. Sablier, M. Mass Spectrometry of Free Radicals / M. Sablier, T. Fujii // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – № 9. – P. 2856–2924.
14. Aihara, J. Orientation in Electrophilic Substitution and Aromaticity / J. Aihara // Match. – 1993. – № 29. – P. 35–50.
15. Kaspi, J. Heterogeneous catalysis by solid superacids. 5. Methylation of benzene and methylbenzenes with methyl alcohol over a perfluorinated resin sulfonic acid (Nafion-H) catalyst / J. Kaspi, D. D. Montgomery, G. A. Olah // J. Org. Chem. – 1978. – V. 43. – № 16. – P. 3147–3150.
16. Singh, M. Sh. Reactive Intermediates in Organic Chemistry / M. Sh. Singh. – Weinheim: Wiley-VCH, 2014. – 283 p.
17. Reinicker, R. A. Bisphenol a synthesis: Kinetics of the phenol-acetone condensation reaction catalyzed by sulfonic acid resin / R. A. Reinicker, B. C. Gates // AIChE. – 1974. – V. 20. – № 5. – P. 933–940.
18. Rajabi, F. Microwave-Assisted Methylation of Carboxylic Acids and Phenolic Compounds with Dimethyl-Carbonate under Solvent-Free Condition / F. Rajabi, M. R Saidi // Synth. Commun. – 2004. – V. 34. – № 22. – P. 4179–4188.
19. Bautista, F. M. Phenol methylation over CrPO_4 and $\text{CrPO}_4\text{--AlPO}_4$ catalysts / F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, M. R. Urbano // React. Kinet. Catal. Lett. – 1997. – V. 62. – № 1. – P. 47–54.
21. Copolymers of 4-adamantylphenyl methacrylate derivatives with methyl methacrylate and styrene / L. J. Mathias [et al.] // Polymer. – 2001. – V. 42. – № 15. – P. 6527–6537.



22. Arredondo, Y. Non-Catalyzed C-Alkylation of Phenols with Cyclic Secondary Alkyl Bromides / Y. Arredondo, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats // *Synth. Commun.* – 1996. – V. 26. – № 21. – P. 3885–3895.
23. Ipatieff, V. № Reaction of Isobutene and Diisobutene with Phenol, with and without Scission of C–C Linkages / V. № Ipatieff, H. Pines, B. S. Friedman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – № 10. – P. 2495–2497.
24. Stillson, G. H. The Hindered Phenols / G. H. Stillson, D. W. Sawyer, Ch. K. Hunt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1945. – V. 67. – № 2. – P. 303–307.
25. Кожевников, И. В. Гетерополиокислоты в катализе / И. В. Кожевников, К. И. Матвеев // *Усп. химии.* – 1982. – Т. 51. – Вып. 11. – С. 1875–1896.
26. Bhatt, N. Supported 12-tungstophosphoric acid: A recoverable solid acid catalyst for liquid phase Friedel–Crafts alkylation of phenol / N. Bhatt, A. Patel // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2011. – V. 42. – № 2. – P. 356–362.
27. Harmer, M. A. Solid acid catalysis using ion-exchange resins / M. A. Harmer, Q. Sun // *Appl. Catal. A: General.* – 2001. – V. 221. – № 1–2. – P. 45–62.
28. Condensation of phenol and acetone on a modified macroreticular ion exchange resin catalyst / B. Wang [et al.] // *Frontiers Chem. Sci. Eng.* – 2013. – V. 7. – № 2. – P. 218–225.
29. Transalkylation of Phenol with Cumene on Zeolite Catalysts / Sh. Huang [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – V. 52. – № 32. – P. 10996–11000.
30. Parlett, Ch. M. A. Hierarchical porous materials: catalytic applications / Ch. M. A. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee. // *Chem. Soc. Rev.* – V. 42. – № 9. – P. 3876–3893.
31. Krishnan, A. V. Alkylation of Phenol with Tertiary Butyl Alcohol over Zeolites / A. V. Krishnan, K. Ojha, № C. Pradhan // *Org. Process Res. Dev.* – 2002. – V. 6. – № 2. – P. 132–137.
32. Klerk, A. Phenol Alkylation with 1-Octene on Solid Acid Catalysts / A. Klerk, R. J. J. Nel // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – № 22. – P. 7066–7072.
33. Rived, F. Dissociation constants of neutral and charged acids in methyl alcohol. The acid strength resolution / F. Rived, M. Roses, E. Bosch // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – V. 374. – № 2–3. – P. 309–324.
34. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
35. Pecullan, M. Pyrolysis and Oxidation of Anisole near 1000 K / M. Pecullan, K. Brezinsky, I. Glassman. // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – V. 101. – № 18. – P. 3305–3316.



36. Расулов, С. Р. Целенаправленная изомеризация монометильных гомологов фенола / С. Р. Расулов, Ф. Ф. Байрамов, Ф. Ф. Агаев // Нефтехимия. – 2010. – № 9. – С. 20–21.

37. Механизм метилирования фенола на цеолитных катализаторах кислотного и основного типов / И. Б. Бородина [и др.] // Ж. физ. Химии. – 2006. – Т. 80. – № 6. – С. 1022–1028.

38. Smith, R. A. Studies in the Rearrangements of Phenyl Ethers. The Action of Aluminum Chloride on Butyl Phenyl Ethers / R. A. Smith // J. Am. Chem. Soc. – 1933. – V. 55. – № 9. – P. 3718–3721.

39. Thermochemical and Theoretical Study of *tert*-Butyl and Di-*tert*-butylphenol Isomers / M. A. V. Ribeiro da Silva [et al.] // J. Org. Chem. – 1999. – V. 64. – № 24. – P. 8816–8820.

40. Tyman, J. H. P. Synthetic and Natural Phenols / J. H. P. Tyman. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – 700 p.

41. Alkylation of Phenol: A Mechanistic View / Q. Ma D. Chakraborty [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – № 6. – P. 2246–2252.

42. Jansang, B. Structure and Reaction Mechanism of Alkylation of Phenol with Methanol over H-FAU Zeolite: An ONIOM Study / B. Jansang, T. Nanok, J. Limtrakul // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – № 2. – P. 540–547.

43. Copolymers of 4-adamantylphenyl metacrylate derivatives with methyl metacrylate and styrenes / L. T. Mathias [et al.] // Polymer. – 2001. – V. 42. – № 15. – P. 6527–6537.

44. Arredondo, Y. Non-Catalyzed C-Alkylation of Phenols With Cyclic Secondary Alkyl Bromides / Y. Arredondo, M. Moreno-Manas, R. Pleixats // Synth. Commun. – 1996. – V. 26. – № 21. – P. 3885–3895.

45. Novel phosphorus-containing dicyclopentadiene-modified phenolic resins for flame-retardancy applications / G. H. Hsiue [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – V. 79. – № 2. – P. 342–349.

46. K. M. Hello, F. Adam, T. H. Ali. A solid sulfonic acid catalyst for the solvent free alkylation of phenol [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.04.018>. (2013).

47. Kolka, A. J. The ortho-Alkylation of Phenols / A. J. Kolka, J. P. Napolitano, G. G. Ecke // J. Org. Chem. – 1956. – V. 21. – № 6. – P. 712–713.

48. The ortho-Alkylation of Phenols A. J. Kolka [et al.] // J. Org. Chem. – 1957. – V. 22. – № 6. – P. 642–646.

49. Горбунов, Б. Н. Химия и технология полимерных материалов / Б. Н. Горбунов, Я. А. Гурвич, И. П. Маслова. – М.: Химия, 1981. – 368 с.



50. Gandhe, A. R. A highly ortho-selective TiO_2 catalyst for the methylation of phenol / A. R. Gandhe, J. B. Fernandes // *Catal. Commun.* – 2004. – V. 5. – № 2. – P. 89–94.

51. Selective production of orthoalkyl phenols on $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: a study of catalysis and characterization / T. Mathew [et al.] // *Appl. Catal. A: General.* – 2004. – V. 273. – P. 35–45.

52. Mg–Zn and Mn –Zn Ferrites Derived from Coil Core Materials as New Phenol Methylation Catalysts / R. Klimkiewicz [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – V. 51. – № 5. – P. 2205–2213.

53. Vapor phase ortho-selective alkylation of phenol with methanol over silica–manganese mixed oxide catalysts / Y. Wang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 181–182. – P. 630–635.

К главе 6

1. Физер, Л. Органическая химия. Углубленный курс. Т. 1 / Л. Физер, М. Физер. – М.: Книга по требованию, 2013. – 686 с.

2. Нилов, Е. Зелинский / Е. Нилов. – М.: Молодая гвардия, 1964. – 240 с.

3. Казанский, Б. А. Каталитические превращения углеводородов (Сборник избранных трудов) / Б. А. Казанский. – М.: Наука. 1968. – 694 с.

4. Казанский, Б. А. Исследования в области органического катализа (Собрание избранных трудов): в 3 т. Т. 1 / Б. А. Казанский. – М.: Наука, 1977. – 283 с.

5. Казанский, Б. А. Исследования в области органического катализа (Собрание избранных трудов): в 3 т. Т. 2 / Б. А. Казанский. – М.: Наука, 1979. – 261 с.

6. Казанский, Б. А. Исследования в области химии углеводородов (Собрание избранных трудов): в 3 т. Т. 3 / Б. А. Казанский. – М.: Наука, 1979. – 260 с.

7. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 807 с.

8. Дьюар, М. Сверхсопряжение / М. Дьюар. – М.: Мир, 1965. – 206 с.

9. Alabugin, I. V. Hyperconjugation / I. V. Alabugin, K. M. Gilmore, P. W. Peterson // *WIREs Comput. Mol.* – 2011. – V. 1. – № 1. – P. 109–141.

10. Gorbachev, M. Yu. Surface tension of near-boiling liquids with intramolecular $\pi\sigma^*$ -hyperconjugation: DFT calculations / M. Yu. Gorbachev, N. N. Gorinchoy, I. Arsene // *J. Mol. Liquids.* – 2017. – V. 237. – P. 108–112.



11. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицин. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 400 с.
12. On the Sequential Hydrogen Dissociative Chemisorption on Small Platinum Clusters: A Density Functional Theory Study / Ch. Zhou [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – № 34. – P. 12773–12778.
13. Primet, M. Infra-red determination of the isotherm of hydrogen adsorption on a Pt/Al₂O₃ catalyst / M. Primet, J.-M. Basset, M.-V. Mathieu // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1974. – V. 70. – P. 293–298.
14. Determination of Thermodynamic Parameters for the Dissociative Adsorption of Dihydrogen on Rh/Al₂O₃ / T. H. Fang [et al.] // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – № 19. – P. 5128–5131.
15. Li, Y. Hydrogen Storage on Platinum Nanoparticles Doped on Superactivated Carbon / Y. Li, R.T. Yang // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – № 29. – P. 11086–11094.
16. Некрасов, Б. В. Основы общей химии: в 2 т. Т. 2 / Б. В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – 688 с.
17. Lewis, F. A. The Palladium Hydrogen System / F. A. Lewis. – London: Academic Press, 1967. – 178 p.
18. Srinivas, S. T. Direct Observation of Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Platinum and Its Influence on the Hydrogenation of Benzene / S. T. Srinivas, P. K. Rao // J. Catal. – 1994. – V. 148. – № 2. – P. 470–477.
19. Conner, W. C. Spillover in Heterogeneous Catalysis / W. C. Conner, J. L. Falconer // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – № 3. – P. 759–788.
20. Wang, L. New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover – a review / L. Wang, R. T. Yang // Ener.Envir.Sci. – 2008. – V. 1. – № 2. – P. 268–279.
21. Розанов, В. В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе / В. В. Розанов, О. В. Крылов // Усп. химии. – 1997. – Т. 66. – Вып. 2. – С. 117 – 130.
22. Desorption and Catalytic Properties of Palladium, supported on Al₂O₃ – La₂O₃, prepared by the Sol-Gel Method / S. Fuentes [et al.] // Catalysis Lett. – 1977. – V. 47. – № 1. – P. 27–34.
23. Luo, Y.-R. Handbook of chemical bond energies / Y.-R. Luo. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 1655 p.
24. Rollinson, C. L. Chemistry of Chromium, Molybdenum, and Tungsten / C. L. Rollinson. – New York: Pergamon Press, 1973. – 771 p.



25. Lassner, E. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys, and Chemical Compounds / E. Lassner, W.-D. Schubert. – New York: Springer, 1999. – 416 p.

26. Khoobiar, S. Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum-Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles / S. Khoobiar // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68. – № 2. – P. 411–412.

27. Conesa, J. C. Reversible Ti_{3+} Formation by H_2 Absorption on M/ TiO_2 Catalysts / J. C. Conesa, J. Sorla // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 86. – № 8. – P. 1392–1395.

28. Applications of EPR to a study of the hydrogenation of ethane and benzene over a supported Pd catalyst: detection on free radicals on a catalyst surface / A. F. Carley [et al.] // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – V. 90. – № 21. – P. 3341–3346.

29. Wolfsberg, M. Isotope Effects in the Chemical, Geological and Bio Sciences / M. Wolfsberg, W. A. V. Hook, P. Paneth. – New York: Springer, – 2010. – 466 p.

30. Exchange of Deuterium with Hydroxyl Groups of Alumina / J. Carter [et al.] // J. Phys. Chem. – 1965. – V. 69. – № 9. – P. 3070–3074.

31. Betta, R. A. D. Hydroxyl Exchange on H-CaY and Pt/H-CaY Zeolites with Deuterium / R. A. D. Betta, M. Boudart // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. – 1976. – V. 72. – P. 1723–1732.

32. Lamot, D. The Effect of Pd/ Al_2O_3 treatment on catalytic activity in cyclopentane/deuterium exchange / D. Lamot, Z. Rarpinsri // Catal. Lett. – 2000. – V. 69. – № 3–4. – P. 133–138.

33. Correlation between the quantum-chemical parameters of amino acids and regioselectivity of isotope exchange with spillover hydrogen / Yu. A. Zolotarev [et al.] // Russ. Chem. Bull. – 1997. – V. 46. – № 9. – P. 1536–1542.

34. Solid State Isotope Exchange with Spillover Hydrogen in Organic Compounds / Yu. A. Zolotarev [et al.] // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – № 9. – P. 5425–5446.

35. Protonic conductivity of Pt/ Al_2O_3 in hydrogen- and Water containing atmosphere / M. Stoica [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2000. – V. 153. – № 4. – P. 218–222.

36. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – Киев: Изд-во УкрССР, 1963. – 659 с.



37. Самуилов, А. Я. Роль водородных связей в механизмах органических реакций / А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28. – № 19. – С. 1–15.
38. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
39. Rienstra-Kiracofe, J. C. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computation / J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer // Chem. Rev. – 2002. – V. 102. – № 1. – P. 231–282.
40. Glazneva, T. S. Surface Acidity and Basicity of Oxide Catalysts: From Aqueous Suspensions to In Situ Measurements / T. S. Glazneva, N. S. Kotsarenko, E. A. Paukshtis // Kinet. Cat. – 2008. – V. 49. – № 6. – P. 859–867.
41. Investigations on hydrogen spillover. Part 1. – Electrical conductivity studies on titanium dioxide / U. Roland [et al.] // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1995. – V. 91. – № 7. – P. 1091–1095.
42. Sermon, P. A. Hydrogen Spillover / P. A. Sermon, G. C. Bond // Catal. Rev. – 1974. – V. 8. – № 1. – P. 211–239.
43. Стайлз, Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э. Б. Стайлз. – М.: Химия, 1991. – 231 с.
44. New Aspects of Spillover Effect in Catalysis / ed. by T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai. – Amsterdam: Elsevier, 1993. – 435 p.
45. Spillover and Mobility of Species on Solid Surfaces / ed. by A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramo. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 475 p.
46. Bond, G. № Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons / G. N. Bond. – New York: Springer, 2005. – 664 p.
47. Düндar-Tekkaya, E. Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review / E. Düндar-Tekkaya, Y. Yürüm // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – № 23. – P. 9789–9795.
48. Catalyst support effects on hydrogen spillover / W. Karim [et al.] // Nature. – 2017. – V. 541. – P. 68–71.
49. High-Temperature Catalytic Reforming of *n*-Hexane over Supported and Core–Shell Pt Nanoparticle Catalysts: Role of Oxide–Metal Interface and Thermal Stability / K. An [et al.] // Nano Lett. – 2014. – V. 14. – № 8. – P. 4907–4912.
50. Detection of Hydrogen Spillover in Palladium-Modified Activated Carbon Fibers during Hydrogen Adsorption / C. I. Contescu [et al.] // J. Phys. Chem., C. – 2009. – V. 113. – № 14. – P. 5886–5890.



51. Wang, L. Molecular hydrogen and spillover hydrogen storage on high surface area carbon sorbents / L. Wang, R. T. Yang // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – № 9. – P. 3134–3140.

52. Konda, S. K. Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage / S. K. Konda, A. Chen // *Materials Today*. – 2016. – V. 19. – № 2. – P. 100–108.

53. Pt₄, Pd₄, Ni₄, and Ti₄ catalyzed hydrogen spillover on penta-graphene for hydrogen storage: The first-principles and kinetic Monte Carlo study / J.-H. Guo [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – № 4. – P. 2247–2255.

54. Knežević, A. The absolute proton affinity and the second order hyperpolarizability of some catacondensed linear polyacenes and pericondensed zethrenes / A. Knežević, Z. B. Maksić // *New J. Chem.* – 2006. – V. 30. – P. 215–222.

55. Adsorption of hydrogen and deuterium atoms on the (0001) graphite surface / Th. Zecho [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – № 18. – P. 8486–8492.

56. Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene / S. Casolo, O.M. Løvvik, R. Martinazzo, G. F. Tantardini. // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 130. – № 5. – P. 054704-1–10.

57. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials / L. Yan [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – № 1. – P. 97–114.

58. Pt₄, Pd₄, Ni₄, and Ti₄ catalyzed hydrogen spillover on penta-graphene for hydrogen storage: The first-principles and kinetic Monte Carlo study / J.-H. Guo [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – № 4. – P. 2247–2255.

59. Levy, M. Methyl Affinities of Aromatic Compounds / M. Levy, M. Szwarc // *J. Chem. Phys.* – 1954. – V. 22. – № 9. – P. 1621–1622.

60. Levy, M. Reactivity of Aromatic Hydrocarbons toward Methyl Radicals / M. Levy, M. Szwarc // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77. – № 7. – P. 1949–1955.

61. Matsen, F. A. Electron Affinities, Methyl Affinities, and Ionization Energies of Condensed Ring Aromatic Hydrocarbons / F. A. Matsen // *J. Chem. Phys.* – 1956. – V. 24. – № 3. – P. 602–606.

62. An in situ electrical study on primary hydrogen spillover from nanocatalysts to amorphous carbon support / Ch. Lin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – № 23. – P. 233110-1–3.



63. Hydrogen Spillover in Pt-Single-Walled Carbon Nanotube Composites: Formation of Stable C–H Bonds / R. Bhowmick [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – № 14. – P. 5580–5586.

64. Баландин, А. А. Мультиплетная теория катализа. Структурные факторы в катализе / А. А. Баландин // Усп. химии. – 1962. – Т. 31. – Вып. 11. – С. 1265–1308.

65. Баландин, А. А. Мультиплетная теория катализа / А. А. Баландин. – М.: МГУ, 1963. – 103 с.

66. Дербенцев, Ю. И. Изучение механизмов гетерогенно-каталитических реакций методом меченных молекул (по ^{14}C) / Ю. И. Дербенцев, Г. В. Исагулянц // Усп. химии. – Т. 38. – Вып. 9. – С. 1597–1621.

67. Sterba, M. J. Catalytic Reforming / M. J. Sterba, V. Haensel // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1976. – V. 15. – № 1. – P. 2–17.

68. Исагулянц, Г. В. Каталитическая ароматизация алифатических углеводородов / Г. В. Исагулянц, М. И. Розенгарт, Ю. Г. Дубинский. – М.: Наука, 1983. – 160 с.

69. Маслянский, Г. Н. Каталитический риформинг бензинов / Г. Н. Маслянский, Р. Н. Шапиро. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.

70. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 589 с.

71. Catalysis in Petrochemical Processes / ed. by M. S. Matar, M. J. Mir-bach, H. A. Tayim – London: Kluwer Acad. Pub, 1989. – 200 p.

72. Study of aromatization of n-hexane on aluminum – Platinum catalyst by method of labeled molecules / G. V. Isagulyants [et al.] // Russ. Chem. Bull. – 1980. – V. 29. – № 4. – P. 616–621.

73. Menon, P. G. Some Aspects of the Mechanisms of Catalytic Reforming Reaction / P. G. Menon, Z. Paál // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – V. 36. – № 8. – P. 3282–3291.

74. Lee, K. Hierarchically micro-/mesoporous Pt/KL for alkane aromatization: Synergistic combination of high catalytic activity and suppressed hydrogenolysis / K. Lee, M. Choi // J. Catal. – 2016. – V. 340. – P. 66–75.

75. Joshi, Y. V. DFT-Based Reaction Pathway Analysis of Hexadiene Cyclization via Carbenium Ion Intermediates: Mechanistic Study of Light Alkane Aromatization Catalysis / Y. V. Joshi, A. Bhan, K. T. Thomson // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – № 3. – P. 971–980.

76. Темникова, Т. И. Молекулярные перегруппировки в органической химии / Т. И. Темникова, С. Н. Семенова. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

77. Molecular Rearrangements in Organic Synthesis / ed. by Ch. M. Rojas. – Hoboken: Wiley, 2015. – 776 p.



78. Zeolites in Catalysis. Properties and Applications. / ed. by J. Cejka, R. E. Morris, P. Nachtigall. – Cambridge: RSC, 2017. – 527 p.
79. Bragin, O. V. New reaction for preparation of benzene by cyclotrimerization of ethylene / O. V. Bragin, A. V. Preobrazhenskii, A. L. Liberman // Russ. Chem. Bull. – 1974. – V. 23. – № 5. – P. 1137.
80. Bragin, O. V. Degydrocyclotrimerization of Ethane to Benzene / O. V. Bragin, A. V. Preobrazhenskii, A. L. Liberman // Russ. Chem. Bull. – 1974. – V. 23. – № 7. – P. 1599.
81. Bragin, O. V. Catalytic cyclotrimerization of ethylene to benzene / O. V. Bragin, A. V. Preobrazhenskii, A. L. Liberman // Russ. Chem. Bull. – 1974. – V. 23. – № 12. – P. 2654–2659.
82. Csicsery, S. M. Dehydrocyclodimerization: I. Dehydrocyclodimerization of butanes over supported platinum catalysts / S. M. Csicsery // J. Catal. – 1974. – V. 17. – № 2. – P. 207–215.
83. Csicsery, S. M. Dehydrocyclodimerization: II. Dehydrocyclodimerization of propane and pentane over supported platinum catalyst / S. M. Csicsery // J. Catal. – 1974. – V. 17. – № 2. – P. 216–218.
84. Csicsery, S. M. Dehydrocyclodimerization: III. Dehydrocyclodimerization of butanes over transition metal oxide catalysts / S. M. Csicsery // J. Catal. – 1974. – V. 17. – № 3. – P. 315–322.
85. Csicsery, S. M. Dehydrocyclodimerization: IV. The reactions of butenes / S. M. Csicsery // J. Catal. – 1974. – V. 17. – № 3. – P. 323–330.
86. Csicsery, S. M. Dehydrocyclodimerization: V. The mechanism of the reaction / S. M. Csicsery // J. Catal. – 1974. – V. 18. – № 1. – P. 30–32.
87. Progress and prospects in catalytic ethane aromatization / Y. Xiang [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2018. – V. 8. – № 6. – P. 1500–1516.
88. Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts / G. Caeiro [et al.] // J. Mol. Catal. A. – 2006. – V. 255. – № 1–2. – P. 131–158.
89. Incorporation of Gallium into Zeolites: Syntheses, Properties and Catalytic Application / R. Fricke [et al.] // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – № 6. – P. 2303–2406.
90. Bañares, M. A. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review / M. A. Bañares // Catal. Today. – 1999. – V. 51. – № 2. – P. 319–348.
91. Guisnet, M. Mechanism of short-chain alkane transformation over protonic zeolites. Alkylation, disproportionation and aromatization / M. Guisnet, N. S. Gnep // Appl. Catal. A. – 1996. – V. 146. – № 1. – P. 33–64.



92. Giannetto, G. Transformation of LPG into Aromatic Hydrocarbons and Hydrogen over Zeolite Catalysts / G. Giannetto, R. Monque, R. Galasso // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* – 1994. – V. 36. – № 2. – P. 271–304.

93. Миначев, Х. М. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасила / Х. М. Миначев, А. А. Дергачев // *Усп. химии.* – 1990. – Т. 59. – Вып. 9. – С. 1522–1554.

94. Zheng, X. Reactivity of Alkanes on Zeolites: A Computational Study of Propane Conversion Reactions / X. Zheng, P. Blowers // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – № 47. – P. 10734–10741.

95. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons. VI. Aromatization of C₂–C₄ alkanes on H-ZSM-5. Reaction mechanisms / M. Guisnet [et al.] // *Appl. Catal. A.* – 1992. – V. 87. – № 2. – P. 255–270.

96. Lewis–Bronsted Acid Pairs in Ga/H-ZSM-5 To Catalyze Dehydrogenation of Light Alkanes / M. W. Schreiber [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – № 14. – P. 4849–4859.

97. On two alternative mechanisms of ethane activation over ZSM-5 zeolite modified by Zn²⁺ and Ga¹⁺ cations / V. B. Kazansky [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – № 16. – P. 3088–3092.

98. Pidko, E. A. Activation of Light Alkanes over Zinc Species Stabilized in ZSM-5 Zeolite: A Comprehensive DFT Study / E. A. Pidko, R. A. van Santen // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – № 6. – P. 2643–2655.

99. Subbotina, I. R. Two Alternative Mechanisms of Aromatization of Light Hydrocarbons on Ga/ZSM-5 and Zn/ZSM-5 Zeolites / I. R. Subbotina, V. B. Kazansky // *Petrol. Chem.* – 2009. – V. 49. – № 1. – P. 11–15.

100. Zhao, Z.-J. Molecular understandings on the activation of light hydrocarbons over heterogeneous catalysts / Z.-J. Zhao, Ch. Chiu, J. Gong // *Chem. Sci.* – 2015. – V. 6. – № 8. – P. 4403–4425.

101. Frash, M. V. Activation of Small Alkanes in Ga-Exchanged Zeolites: A Quantum Chemical Study of Ethane Dehydrogenation / M. V. Frash, R. A. van Santen // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – № 11. – P. 2468–2475.

102. Mansoor, E. Computational Modeling of the Nature and Role of Ga Species for Light Alkane Dehydrogenation Catalyzed by Ga/H-MF / E. Mansoor, M. Head-Gordon, A. T. Bell // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – № 7. – P. 6146–6162.

103. Bakhmutov, V. L. Dihydrogen bonds. Principles, Experiments, and Application / V. L. Bakhmutov. – Hoboken: Wiley, 2008. – 241 p.



104. Echeverría, J. Abundance and Strength of M–H···H–C (M = Al, Ga, In) Dihydrogen Bonds / J. Echeverría // *Cryst. Growth. Des.* – 2017. – V. 17. – № 4. – P. 2097–2103.

105. Sandhya, K. S. Intermolecular dihydrogen bonding in VI, VII, and VIII group octahedral metal hydride complexes with water / K. S. Sandhya, G. S. Remya, C. H. Suresh // *J. Chem. Sci.* – 2018. – V. 130. – P. 98–1–8.

106. Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides / N. V. Belkova [et al.] // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – № 15. – P. 8545–8587.

107. Belkova, N. V. Z-H Bond Activation in (Di)hydrogen Bonding as a Way to Proton/Hydride Transfer and H₂ Evolution / N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. S. Shubina // *Chem. Europ. J.* – 2018. – V. 24. – № 7. – P. 1464–1470.

108. Восмери́кова, Л. Н. Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком / Л. Н. Восмери́кова, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмери́ков // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54. – № 6. – С. 430–435.

109. Hagen, A. Ethane to Aromatic Hydrocarbons: Past, Present, Future / A. Hagen, F. Roessner // *Catal. Rev.* – 2000. – V. 42. – № 4. – P. 403–437.

110. Structure and reactivity of Pt/GaZSM-5 aromatization catalyst / M. N. Mikhailov [et al.] // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 104. – № 1–3. – P. 145–150.

111. The Role Played by Ga–Pt Nanoparticles in the Aromatization of Lower Alkanes on ZSM-5 Zeolites / M. N. Mikhailov [et al.] // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 82. – № 4. – P. 612–618.

112. Гарифьянова, Г. Г. Квантово-химическое изучение дегидрирования этана на кластере 3Т (модели цеолита H-ZSM-5) с нанокластером Pt₂ / Г. Г. Гарифьянова, Д. В. Чачков // *Вестник Казан. технол. у-та*. – 2011. – № 4. – С. 7–11.

113. Sn-Modified ZSM-5 as Support for Platinum Catalyst in Propane Dehydrogenation / Y. Zhang [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V. 50. – № 13. – P. 7896–7902.

114. DFT study of propane dehydrogenation on Pt catalyst: effects of step sites / M.-L. Yang [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – № 8. – P. 3257–3267.

115. Conversion of Light Alkane to Value-Added Chemicals over ZSM-5/Metal Promoted Catalysts / A. Samanta [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2017. – V. 56. – № 39. – P. 11006–11012.



1. Петров, Ал. А. Каталитическая изомеризация углеводородов / Ал. А. Петров. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 214 с.
2. Жоров, Ю. М. Изомеризация углеводородов / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1983. – 301 с.
3. Бурсиан, Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н. Р. Бурсиан. – Л.: Химия, 1985. – 191 с.
4. The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes / ed. by S. Patai, Z. Rapoport. – Chichester: Wiley, 1992. – 1078 p.
5. Olah, G. A. Hydrocarbon Chemistry / G. A. Olah, A. Molnar. – Hoboken: Wiley, 2003. – 871 p.
6. Бурсиан, Н. Р. Каталитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины / Н. Р. Бурсиан, С. Б. Коган // Усп. химии. – 1989. – Т. 58. – Вып. 3. – С. 451–474.
7. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
8. Handbook of Petroleum Processing / ed. by D. S. J. Jones, P. R. Pujadó. – Dordrecht: Springer, 2006. – 1913 p.
9. Ipatieff, V. N. Action of Aluminum Chloride on Paraffins: Autodestructive Alkylation / V. N. Ipatieff, A.V. Grosse // Ind. Eng. Chem. – 1936. – V. 28. – № 4. – P. 461–464.
10. Arata, K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes / K. Arata // Appl. Catal. A. – 1996. – V. 146. – № 1. – P. 3–32.
11. Preparation of a Solid Superacid of Sulfated Tin Oxide with Acidity Higher Than That of Sulfated Zirconia and Its Applications to Aldol Condensation and Benzoylation / H. Matsushashi [et al.] // Chem. Mater. – 2001. – V. 13. – № 9. – P. 3038–3042.
12. Furuta, S. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia / S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata // Appl. Catal. A. – 2004. – V. 269. – № 1–2. – P. 187–191.
13. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light / K. M. Parida [et al.] // J. Colloid Interf. Sci. – 2008. – V. 318. – № 2. – P. 231–237.
14. Arata, K. Organic syntheses catalyzed by superacidic metal oxides: sulfated zirconia and related compounds / K. Arata // Green Chem. – 2009. – V. 11. – № 11. – P. 1719–1728.



15. Superacidity in Sulfated Metal–Organic Framework-808 / J. Jiang [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – № 37. – P. 12844–12847.
16. Sulfated metal oxides: eco-friendly green catalysts for esterification of nonanoic acid with methanol / K. Kaur [et al.] // Green Proces. Synth. – 2016. – V. 5. – № 1. – P. 93–100.
17. Synthesis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{--ZnAl}_2\text{O}_4$ composite solid acids as the esterification catalysts / A.-Q. Wang [et al.] // RSC Advan. – 2017. – V. 7. – № 23. – P. 14224–14232.
18. Sun, Y. Solvent-Free Preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Brønsted Acidic Sites from a Simple Calcination / Y. Sun [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – № 7. – P. 2567–2572.
19. Superacidity and Catalytic Activity of Sulfated Zirconia / N. Katada [et al.] // J. Phys. Chem., B. – 2000. – V. 104. – № 44. – P. 10321–10328.
20. Arata, K. Solid Superacids / K. Arata // Adv. Catal. – 1990. – Vol. 37. – P. 165–211.
21. Yamaguchi, T. Recent Progress in Solid Superacid / T. Yamaguchi // Appl. Catal. – 1990. – V. 61. – № 1. – P. 1–25.
22. Acidity of sulfated tin oxide and sulfated zirconia: A view from solid-state NMR spectroscopy / H. Yu [et al.] // Catal. Commun. – 2009. – V. 10. – № 6. – P. 920–924.
23. Arata, K. Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action / K. Arata // Mater. Chem. Phys. – 1990. – V. 26. – № 3–4. – P. 213–237.
24. Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив / А. В. Лавренев [и др.] // Росс. хим. жур. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 75–84.
25. Superacid Properties of Sulfated Zirconia as Measured by Raman and ^1H MAS NMR Spectroscopy / Th. Riemer [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1994. – № 10. – P. 1181–1182.
26. Nature of Surface Sulfate Species and the Generation of Active Sites on Silica-Zirconia Mixed-Oxide Catalysts / D. J. Rosenberg [et al.] // J. Chem. Phys. B. – 2003. – V. 107. – № 27. – P. 6526–6534.
27. Composition and temporal behavior of ambient ions in the boreal forest / M. Ehn [et al.] // Atmos. Chem. Phys. – 2010. – V. 10. – P. 8513–8530.
28. Yamaguchi, T. Alkane isomerization and acidity assessment on sulfated ZrO_2 / T. Yamaguchi // Appl. Catal. A. – 2001. – V. 222. – № 1–2. – P. 237–246.

29. Mechanism of butane skeletal isomerization on sulfated zirconia / X. Li [et al.] // J. Catal. – 2005. – V. 232. – № 2. – P. 456–466.
30. Lohitharn, N. *n*-Butane isomerization on sulfated zirconia: the effect of nonspecific olefin addition / N. Lohitharn, J. G. Goodwin, E. Lotero // J. Catal. – 2005. – V. 234. – № 1. – P. 199–205.
31. Lohitharn, N. *n*-Butane isomerization on sulfated zirconia: How olefins affect surface intermediate concentration / N. Lohitharn, J. G. Goodwin // J. Catal. – 2007. – V. 245. – № 1. – P. 198–204.
32. Hunter, E. P. L. Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update / E. P. L. Hunter, S. G. Lias // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – V. 27. – № 3. – P. 413–656.
33. *n*-Butane isomerization on sulfated zirconia. Deactivation and regeneration as studied by Raman, UV-VIS diffuse reflectance and ESR spectroscopy / D. Spielbauer [et al.] // Catal. Lett. – 1996. – Vol. 36. – № 1–2. – P. 59–68.
34. Yang, Y.-Ch. Regeneration of Coked Al-Promoted Sulfated Zirconia Catalysts by High Pressure Hydrogen / Y.-Ch. Yang, H.-Sh. Weng // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – V. 49. – № 4. – P. 1982–1985.
35. Hino, M. Synthesis of highly active superacids of SO₄/ZrO₂ with Ir, Pt, Rh, Ru, Os, and Pd substances for reaction of butane / M. Hino, K. Arata // Catal. Lett. – 1995. – Vol. 30. – № 1. – P. 25–30.
36. Hua, W. Hydroisomerization of *n*-butane over sulfated zirconia catalysts promoted by alumina and platinum / W. Hua, J. Sommer // Appl. Catal. A. – 2002. – V. 227. – № 1–2. – P. 279–286.
37. Srinivas, S. T. Direct Observation of Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Platinum and Its Influence on the Hydrogenation of Benzene / S. T. Srinivas, P. K. Rao // J. Catal. – 1994. – V. 148. – № 2. – P. 470–477.
38. Mechanistic Study on Hydrogen Spillover onto Graphitic Carbon Materials / L. Chen [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – № 51. – P. 18995–19000.
39. H₂/D₂ isotopic exchange: A tool to characterize complex hydrogen interaction with carbon-supported ruthenium catalysts / F. R. García-García [et al.] // Catal. Today. – 2016. – V. 259. – Pt. 1. – P. 9–18.
40. Hino, M. Synthesis of Solid Superacid of Tungsten Oxide supported on Zirconia and its Catalytic Action for Reactions of Butane and Pentane / M. Hino, K. Arata // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1988. – № 18. – P. 1259–1260.
41. Nature of Catalytically Active Sites in the Supported WO₃/ZrO₂ Solid Acid System: A Current Perspective / W. Zhou [et al.] // ACS Catalysis. – 2017. – V. 7. – № 3. – P. 2181–2198.

42. Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide / W. Zhou [et al.] // J. Catal. – 1999. – V. 181. – № 1. – P. 57–72.

43. Characterization of WO_x/ZrO_2 by Vibrational Spectroscopy and *n*-Pentane Isomerization Catalysis / M. Scheithauer [et al.] // J. Catal. – 1998. – V. 180. – N. 1. – P. 1–13.

44. Поп, М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М. С. Поп. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.

45. Zhou, W. Nanostructural and chemical characterization of supported metal oxide catalysts by aberration corrected analytical electron microscopy / W. Zhou, I. E. Wachs, C. J. Kiely // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2012. – Vol. 16. – № 1. – P. 10–22.

46. Acidity of Mesoporous $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ and WO_x/ZrO_2 Materials: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study / J. Xu [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – № 22. – P. 10662–10671.

47. Smolikov, M. D. Preparing and Studying $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ Catalysts for the Isomerization of *n*-Heptane / M. D. Smolikov [et al.] // Catal. Ind. – 2007. – V. 9. – № 1. – P. 54–61.

48. Lefebvre, F. Acid Catalysis by Heteropolyacids: Transformations of Alkanes / F. Lefebvre // Current Catalysis. – 2017. – V. 6. – N. 2. – P. 77–89.

49. Knaeble, W. Mechanistic interpretation of the effects of acid strength on alkane isomerization turnover rates and selectivity / W. Knaeble, R. T. Carr, E. Iglesia // J. Catal. – 2014. – V. 319. – P. 283–296.

50. Rafiee, E. Polyoxometalates as Heterogeneous Catalysts for Organic Reactions / E. Rafiee, S. Eavani // Curr. Org. Chem. – 2017. – V. 21. – № 9. – P. 752–778.

51. Pinto, T. Isomerization of *n*-hexane on heteropolyacids supported on SBA-15. 1. Monofunctional impregnated catalysts / T. Pinto, V. Dufaud, F. Lefebvre // Appl. Catal. A: General. – 2014. – V. 483. – P. 103–109.

52. Keggin, J. F. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid / J. F. Keggin // Proc. Royal Soc. London A: Mathematical, Physical and Engineering Sci. – 1934. – V. 144. – № 851. – P. 75–100.

53. Location, acid strength, and mobility of the acidic protons in Keggin $12\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: A combined solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculation study / J. Yang [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – № 51. – P. 18274–18280.

54. Location of protons in anhydrous Keggin heteropolyacids $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ by ^1H $\{^{31}\text{P}\}/^{31}\text{P}$ $\{^1\text{H}\}$ REDOR NMR and DFT

quantum chemical calculations / S. Ganapathy [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – № 26. – P. 7821–7828.

55. Okuhara, T. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds / T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono // Adv. Catal. – 1996. – V. 41. – P. 113–252.

56. Hydroisomerization-cracking of *n*-octane on heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀ supported on ZrO₂, SiO₂ and carbon: Effect of Pt incorporation on catalyst performance / J. C. Yori [et al.] // Appl. Catal. A: General. – 2005. – V. 286. – № 1. – P. 71–78.

57. The Support Effect over Pt–H₃PW₁₂O₄₀ Based Metal-Acid Bifunctional Catalysts on the Catalytic Performance in *n*-Pentane Isomerization / Y. Xu [et al.] // Catal. Lett. – 2009. – V. 129. – № 1–2. – P. 215–221.

58. Ono, Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes / Y. Ono // Catal. Today. – 2003. – V. 81. – № 1. – P. 3–16.

59. Weitkamp, J. Isomerization and hydrocracking of C₉ through C₁₆ *n*-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite / J. Weitkamp, P. A. Jacobs, J. A. Martens // Appl. Catal. – 1983. – V. 8. – № 1. – P. 123–141.

60. Superior activity of non-interacting close acidic protons in Al-rich Pt/H-* BEA zeolite in isomerization of *n*-hexane / P. Sazama [et al.] // Appl. Catal. A: General. – 2017. – V. 533. – P. 28–37.

61. Агабеков, В. Е. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов / В. Е. Агабеков, Г. М. Сеньков // Катализ в промышленности. – 2006. – № 5. – С. 31–41.

62. Reichardt, Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / Ch. Reichardt, Th. Welton. – Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – 692 p.

63. Самуилов, Я. Д. Реакционная способность органических соединений / Я. Д. Самуилов, Е. Н. Черезова. – Казань: Изд-во КГТУ, 2010. – 420 с.

64. Marcus, Y. Ions in Solution and their Solvation / Y. Marcus. – Hoboken: Wiley, 2015. – 298 p.

65. Walden, P. I. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze / P. I. Walden // Изв. Росс. Акад. наук. Сер. мат. – 1914. – Т. 8. – № 6. – С. 405–422.

66. Hurley, F. H. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts / F. H. Hurley, Th. P. Wier // J. Electrochem. Soc. – 1951. – V. 98. – № 5. – P. 203–206.

67. Асланов, Л. А. Ионные жидкости в ряду растворителей / Л. А. Асланов, М. А. Захаров, Н. Л. Абрамычева. – М.: МГУ, 2005. – 272 с.

68. Rogers, R. D. Green Industrial Applications of Ionic Liquids / R. D. Rogers, K. R. Seddon, S. Volkov. – Dordrecht: Springer, 2002. – 553 p.
69. Ionic Liquids in Synthesis // ed. by P. Wasserscheid, T. Welton. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 358 p.
70. Applications of Ionic Liquids in Science and Technology / ed. by S. T. Handy. – Rijeka: InTech, 2011. – 516 p.
71. The Structure of Ionic Liquids / ed. by R. Caminiti, L. Gontrani. – London: Springer, 2014. – 193 p.
72. Catalysis in Ionic Liquids. From Catalyst Synthesis to Application / ed. by Ch. Hardacre, V. Parvulescu. – Cambridge: RSC, 2014. – 620 p.
73. Supported Ionic Liquids / ed. by R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann. – Weinheim: Wiley-VCH, 2014. – 473 p.
74. Environmentally Friendly Syntheses Using Ionic Liquids / ed. by J. Dupont, T. Itoh, P. Lozano, S.V. Malhotra. – New York: CRC Press, 2015. – 138 p.
75. Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids / D. Ozokwelu [et al.]. – Amsterdam: Elsevier, 2017. – 280 p.
76. Isomerization of *n*-Pentane Catalyzed by Acidic Chloroaluminate Ionic Liquids / R. Zhang [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – V. 47. – № 21. – P. 8205–8210.
77. Influence of initiators on isomerization of normal hexane catalyzed by ionic liquids / Z. Shi [et al.] // J. Fuel Chem. Technol. – 2008. – V. 36. – № 3. – P. 306–310.
78. Hunter, K. C. Properties of C-C Bonds in *n*-Alkanes: Relevance to Cracking Mechanisms / K. C. Hunter, A. L. L. East // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – № 7. – P. 1346–1356.
79. McGuire, J. M. Comparison of isopentane and isobutane as chemical ionization reagent gases / J. M. McGuire, B. Munson // Anal. Chem. – 1985. – V. 57. – № 3. – P. 680–683.
80. Valavarasu, G. Light Naphtha Isomerization Process: A Review / G. Valavarasu, B. Sairam. // Petrol. Sci. Techn. – 2013. – V. 31. – № 6. – P. 580–595.
81. Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality / J. Hidalgo [et al.] // Open Chemistry. – 2014. – V. 12. – № 1. – P. 1–13.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА	4
1.1. Что изучает промышленная органическая химия?	4
1.2. Основные инновационные направления промышленной органической химии	4
Глава 2. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ	28
2.1. К истории промышленного освоения каталитического крекинга	32
2.2. Какие продукты образуются в процессе каталитического крекинга?	35
2.3. Термодинамика процессов каталитического крекинга	37
2.4. Какие соединения относятся к классу кислот и оснований?	40
2.5. Газофазная основность химических соединений	48
2.6. Механизм каталитического крекинга	52
2.6.1. Генерация первичных карбениевых ионов в процессе каталитического крекинга	53
2.6.2. β -Распад карбениевых ионов – путь образования низших углеводородов из высших углеводородов	63
2.6.3. Побочные процессы в процессе каталитического крекинга	65
2.7. Катализаторы процесса каталитического крекинга	82
2.8. Эволюция технологии каталитического крекинга	96
Глава 3. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ	105
3.1. Понятие о детонации	105
3.2. Количественная характеристика детонационной стойкости бензинов	108

3.3. Взаимосвязь структуры углеводородов и их октановых чисел	109
3.4. Повышение октанового числа топлив за счет целенаправленного введения различных добавок	113
3.5. Механизм взаимодействия изобутана с изобутиленом	117
3.6. Термодинамика реакции изобутана с изобутиленом	134
3.7. Катализаторы алкилирования изобутана изобутиленом	135
3.8. Функция кислотности Гаммета	140
3.9. Организация процессов сернокислотного и фтористоводородного алкилирования изобутана изобутиленом	144
Глава 4. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	154
4.1. Механизм алкилирования бензола этиленом	156
4.2. Побочные процессы в реакциях алкилирования бензола этиленом	172
4.2.1. Полиалкилирование бензола	172
4.2.2. Реакции транс-алкилирования и диспропорционирования	175
4.2.3. Образование высших линейных алкилбензолов	177
4.2.4. Побочные процессы, связанные с протонированием боковой цепи этилбензола	178
4.3. Термодинамика процессов алкилирования бензола этиленом	180
4.4. Катализаторы реакции алкилирования	183
Глава 5. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА	199
5.1. Электронное строение фенола и его реакционная способность относительно электрофильных агентов	201
5.2. Алкилирующие фенолы агенты	206
5.3. Катализаторы алкилирования фенолов	209
5.4. Термодинамика алкилирования фенола	212
5.5. Механизм О- и С-алкилирования фенола	218

5.6. Кинетические закономерности О- и С-алкилирования фенолов. Орто-пара-селективность алкилирования	226
Глава 6. АРОМАТИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	239
6.1. Термодинамика процессов ароматизации предельных углеводородов	243
6.2. Спилловер водорода	248
6.3. Механизм ароматизации алифатических углеводородов	269
6.4. Ароматизация низших углеводородов	281
Глава 7. СКЕЛЕТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	296
7.1. Термодинамика скелетной изомеризации	296
7.2. Катализаторы скелетной изомеризации алканов	300
7.3. Промышленная реализация изомеризации нормальных алканов	324
Литература	329

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Александр Яковлевич Самуилов
Яков Дмитриевич Самуилов*

ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор Д. С. Аношкина

Подписано в печать 30.11.2019

Бумага офсетная
23,0 уч.-изд. л.

Печать ризографическая
Тираж 100 экз.

Формат 60×84 1/16
21,39 усл. печ. л.
Заказ 280/19

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68