

Теория Дж.А. Ола и гетерогенный катализ

К.И. Патриляк, Л.К. Патриляк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская, 1; тел. 559-70-93; факс: (044) 559-98-00

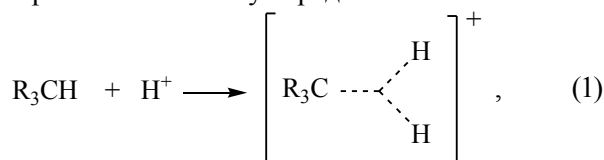
Проанализированы первоисточники, из которых вытекает, что идеи Дж.А. Ола, окончательно сформулированные в 1973 г. для суперкислотного гомогенного катализа, внедрены в гетерогенный катализ в 1982 г. На примере гетерогенно-каталитических реакций крекинга углеводородов различных классов, алкилирования изобутана бутенами, ароматизации и изомеризации *n*-гексана, диспропорционирования толуола показано, что с учетом силы кислотности, стерических и кинетических факторов теория Ола является весьма продуктивной для всего спектра карбоний-ионных превращений углеводородов на твердых катализаторах с точки зрения раскрытия механизмов этих превращений.

Введение

Теория лауреата Нобелевской премии 1994 г. Джорджа А. Ола стала поворотной вехой в органической химии, в частности химии углеводородов. Она сняла ряд важных затруднений и противоречий, присутствующих в прежних теориях. Например, неразрешимая проблема прежних теорий каталитического крекинга – зарождение реакции, требовавшей наличия олефиновых молекул в крекируемом сырье или льюисовских кислотных центров на катализаторе для обеспечения образования карбокатионов как начала цепного превращения – оказалась легкоразрешимой в рамках теории Ола [1–5], согласно которой возникновение карбокатионов возможно непосредственно из насыщенных структур, что кроме преодоления затруднений более ранних теорий крекинга позволило рассматривать эти структуры как активные компоненты реакционных систем.

Теория Ола базируется на экспериментальных данных по превращению главным образом углеводородов в присутствии таких жидких суперкислотных систем, как HF–SbF₅ в SO₂ClF, FSO₃H–SbF₅ в SO₂ClF и некоторых других при низких (–50... –80 °C) температурах.

Основой теории Ола является представление об образовании в указанных условиях карбониевого иона с двухэлектронной трехцентровой связью и пентакоординированным атомом углерода:



где R – углеродсодержащие группы или водород.

При этом атаке протона подвергаются не атомы H или C в углеводородной молекуле, а связи C–H или C–C.

В общем случае реакционная способность связей, например к протонированию, уменьшается в ряду *третичная C–H* > *C–C* > *вторичная C–H* >> *первичная C–H*.

Однако относительная реакционная способность данных связей сильно зависит от стерических факторов, определяемых природой как катализатора, так и углеводорода. Например, в случае суперкислотной композиции FSO₃H–SbF₅ в SO₂ClF протонируется преимущественно третичная C–H-связь, тогда как при использовании более компактной молекулярной структуры HF–SbF₅ в качестве суперкислоты, наблюдается главным образом протолиз C–C-связей [4]. При метилировании разветвленных алканов метилфторидом сурьмы CH₃F–SbF₅ даже вторичная и первичная связи C–H проявляют более высокую реакционную способность, чем связь C–C [3]. Поэтому весьма важным представляется вывод [4], что не только C–C-, но и C–H-связи всех типов (т. е. третичные, вторичные и первичные) демонстрируют существенную реакционную способность в электрофильных реакциях в целом и в реакциях протолиза в частности. Более того, для некоторых суперкислотных систем обнаружена [5] легкость протолиза именно первичных связей. Особое ударение сделано [4] на том, что природа каждой системы (например, наличие стерических препятствий) может влиять на относительную реакционную способность связей вплоть до изменения порядка этой способности. В связи с этим относительную реакционную способность связей некоторой конкретной реакционной системы следует увязывать с ее спецификой, подразумевая не только стерические, но и кинетические факторы [1].

Основным ориентиром для суждения о механизме протекания того или иного превращения Дж.А. Ола выбрал распределение продуктов реакции. В частности, отмечается, что реальный состав продуктов алкилирования изобутана пропеном или бутенами не соответствует составу, прогнозируемому на основе механизма Шмерлинга [2, 5], прочно утвердившегося в теории реакций алкилирования изопарафиновых углеводородов олефинами.

Условия осуществления экспериментов Дж.А. Ола

с сотрудниками весьма далеки от реальных условий реализации таких каталитических процессов, как крекинг нефтяных фракций, изомеризация нормальных парафинов, упомянутое алкилирование изопарафинов олефинами и других, т. е. процессов, осуществляемых на твердых кислотных катализаторах. Тем не менее, значимость идей Дж.А. Ола для кислотного гетерогенного катализа, прежде всего для каталитического крекинга, была понята довольно рано. Обычно приоритет связывают с именами Гаага и Дессау [6–8], опубликовавшими работу [9] в 1984 г. Однако справедливости ради следует подчеркнуть, что пионером внедрения идей Дж.А. Ола в каталитический крекинг был С.Н. Хаджиев [10]: два факта позволили ему перенести подходы Дж.А. Ола прежде всего на природу активации молекул всех классов углеводородов при их крекинге в присутствии цеолитных катализаторов.

Первый факт – глубокая аналогия в составе продуктов превращения углеводородов в системах Ола при указанных выше условиях и в углеводородных системах при высоких температурах на цеолитах, второй – кислотная природа цеолитов, используемых в качестве катализаторов.

Таким образом, именно С.Н. Хаджиев на основе идей Дж.А. Ола преодолел основное затруднение прежних теорий каталитического крекинга.

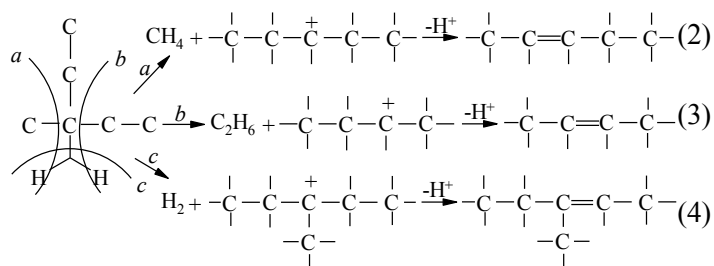
Гааг и Дессау [9] предложили конкретные механизмы распада карбониевых ионов с пентакоординированным атомом углерода (неклассических карбокатионов), отличные от β -распада в теории классических карбокатионов.

Целью настоящей работы является анализ особенностей, которые обычно не учитываются при применении теории Ола к карбоний-ионным гетерогенно-каталитическим превращениям углеводородов.

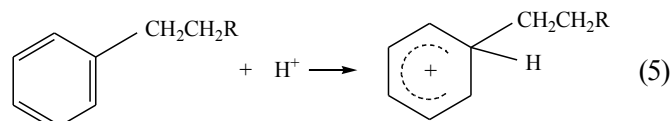
Каталитический крекинг

Разным аспектам реакций расщепления углеводородов из-за их большой значимости посвящено много работ. Ограничимся рассмотрением тех из них, в которые проанализированы механизмы крекинга в связи с теорией Ола.

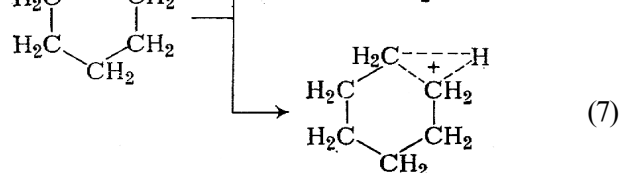
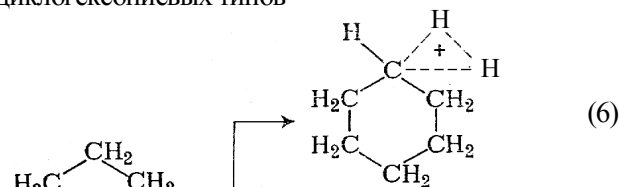
По мнению Гаага и Дессау, неклассический карбониевый ион, образовавшийся вследствие протонирования 3-метилпентана, распадается по трем возможным направлениям с разрывом связей при заряженном атоме углерода [7–9]:



Для алкилароматических углеводородов предполагается [10] протонирование положения 1:



При активации нафтенов постулировано [10] образование карбониевых ионов Н-циклогексониевого и С-циклогексониевых типов



которые в результате разрыва С–Н- или С–С-связей могут превращаться в циклические или линейные карбониевые ионы.

Уравнения (2)–(5) написаны, как нам кажется, без учета той существенной особенности, которая определяющим образом может влиять на механизмы превращения различных классов углеводородов на твердых, в частности цеолитных, катализаторах. Эта особенность состоит в том, что превращения осуществляются в пространственно весьма стесненной пористой системе катализатора в отличие от пространственно свободной системы растворов суперкислот, хотя даже для этих жидких систем, как уже говорилось, возможно изменение реакционной способности С–Н-связей в результате возникновения стерических затруднений.

В связи с этим активация изоалканов протонированием связи С–Н при третичном атоме углерода, от чего отталкиваются схемы (2)–(4), может не быть доминирующим направлением атаки протона, поскольку данная связь в значительной степени экранирована другими фрагментами молекулы 3-метилпентана. Более вероятной представляется активация С–Н-связей метильных групп, расположенных в непосредственной близости к кислотному центру катализатора.

В работе [11] высказана мысль о возможном перемещении протона от метильной группы по углеводородной цепочке к метиленовым группам в зависимости от силы кислотного центра: чем выше последняя, тем дальше кислотный центр может “отпускать” протон от позиции первоначальной атаки. Продолжая данную мысль, можно предположить перемещение протона и к метиновой группе с реализацией расщепления активированной молекулы по Гаагу и Дессау, но это следует рассматривать не как общий, а как частный случай.

По стерическим же соображениям не вполне убедительно представление о протонировании алкилароматических углеводородов по положению 1, т. е. по связи С–С между бензольным ядром и алкильной группой, уравнение (5). Данная связь, несмотря на со-

средоточение на ней избыточной электронной плотности [12], также не является самой доступной в молекулах алкилбензолов. Значительно более доступны метиновая группа ядра в *para*-положении и терминальная метильная группа алкильного радикала благодаря возможности непосредственного их контакта с активным центром катализатора. Учитывая возможность упомянутого перемещения протона в пределах активированной молекулы, легко прийти к реально наблюдаемому набору продуктов крекинга, например кумола [13–16].

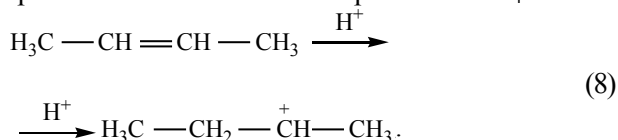
Алкилирование изопарафинов олефинами

Механизм активирования молекул реакционной системы. Алкилирование изопарафинов олефинами, главным образом изобутана бутенами и пропеном, лежит в основе важного промышленного процесса, который позволяет утилизировать газы каталитического крекинга с получением высокооктанового компонента бензинов – алкилата, состоящего преимущественно из триметилпентанов (ТМП), поэтому теория алкилирования привлекает внимание исследователей с самого начала открытия данных реакций.

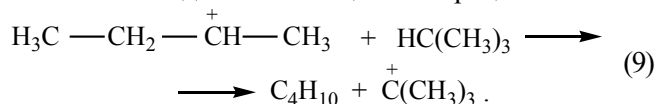
Промышленные процессы алкилирования осуществляют, как известно, с использованием в качестве катализаторов концентрированных серной и фтористоводородной кислот. Вместе с тем, реакции алкилирования протекают и на цеолитных катализаторах [17–20], сочетающих в составе активного центра кислотность Бренстеда и Льюиса [20].

В теории алкилирования утвердился четырехстадийный механизм Шмерлинга [21–26]. Если алкилирующим агентом является бутен-2, то данный механизм состоит в следующем.

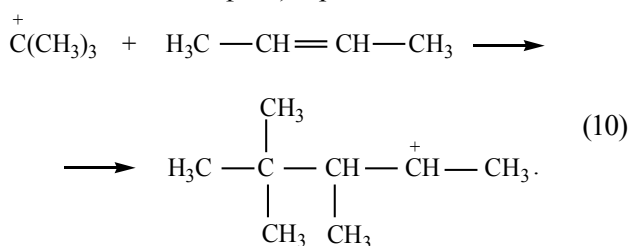
На первой стадии молекула бутена-2 протонируется с образованием классического карбокатиона C_4 :



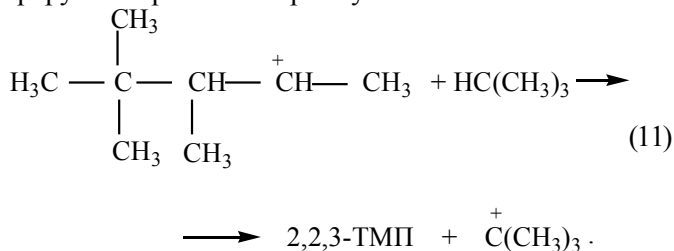
Образовавшийся карбокатион элиминирует гидрид-ион от третичного углеродного атома молекулы изобутана, продуцируя карбокатион *трет*-бутила как активное начало дальнейшего цепного процесса:



Карбокатион *трет*-бутила образует с молекулой бутена-2 (предполагается прямое его взаимодействие с двойной связью олефина) карбокатион C_8 :



Последний опять-таки элиминирует гидрид-ион от третичного С-атома молекулы изобутана, в результате чего образуется насыщенный продукт – ТМП и генерируется карбокатион *трет*-бутила:



Он и продолжает цепь превращения в соответствии с уравнением (10).

Данный механизм был перенесен [17] на цеолитное алкилирование благодаря близости состава продуктов сернокислотного и фтористоводородного процессов, с одной стороны, и цеолитного алкилирования – с другой. Однако ряд экспериментальных фактов заставил усомниться в правомерности такого переноса [20].

Прежде всего, цеолитный катализатор, предварительно обработанный олефином, полностью теряет алкилирующую активность.

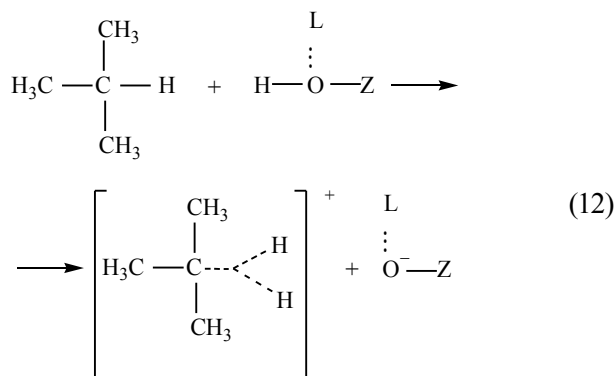
Далее. Чем выше соотношение изобутан/бутены в зоне превращения на цеолитном катализаторе, тем лучше показатели алкилирования и тем продолжительнее работа катализатора с такими показателями.

Еще один факт. Длительность работы одного и того же цеолитного катализатора в реакции алкилирования бензола низшими олефинами примерно на два порядка превосходит длительность его работы при алкилировании изобутана бутенами. Однако, предварительный контакт такого катализатора как с бензолом, так и с изобутаном не приводит к потере им активности. Напрашивается вывод о более эффективном протектирующем действии молекул бензола, чем изобутана по отношению к активным центрам катализатора, т.е. о более эффективной их защите от проникновения молекул олефинов, которые, скорее всего, являются каталитическими ядами для активных центров. Данный факт согласуется с упомянутым благоприятным влиянием высоких соотношений изобутан/бутены в зоне превращения на показатели алкилирования.

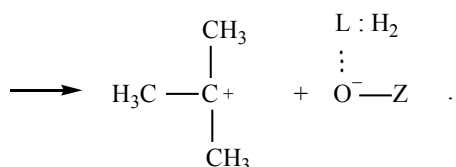
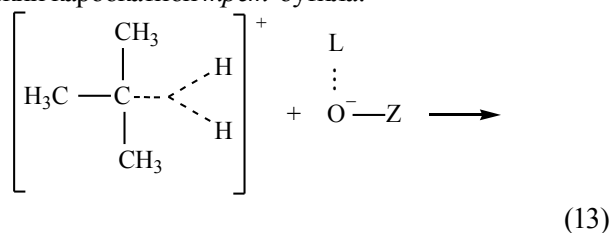
Наконец, с позиций механизма Шмерлинга, не вполне понятна необходимость сочетания кислотности Бренстеда и Льюиса в активном центре цеолитного катализатора алкилирования изобутана бутенами: из данного механизма – уравнения (8)–(11) – очевидна только функциональная роль бренстедовских кислотных центров (БКЦ).

Перечисленные факты привели авторов статьи [27] к выводу о суперкислотном механизме алкилирования изобутана бутенами на цеолитах. Согласно предложенному механизму, первой стадией превращения является активация молекулы не олефина, а изобутана с образованием двухэлектронной трехцентровой связи с пентакоординированным атомом углерода. В соответ-

ствии с приведенным ранее рядом относительной реакционной способности С–Н-связей в молекулах изопарафинов, в качестве непосредственного объекта активации рассмотрена С–Н-связь при третичном атоме углерода в изобутановой молекуле:



Следующей стадией является элиминирование льюисовским кислотным центром (ЛКЦ) двух атомов водорода совместно с электронной парой от неклассического карбокатиона, возникшего в соответствии с уравнением (12), в результате чего образуется классический карбокатион *трет*-бутила:



В дальнейшем карбокатион *трет*-бутила взаимодействует с молекулой бутена до образования карбокатиона C_8 .

Превращение последнего в нейтральный продукт и восстановление активного центра катализатора происходит в результате возвращения ЛКЦ элиминированного по уравнению (13) водорода в виде гидрид-иона карбокатиону C_8 и в виде протона активному центру катализатора. Следовательно, данный механизм иллюстрирует роль ЛКЦ в реализации реакции алкилирования.

По обоим механизмам состав продуктов реакции идентичен. Так, в случае бутена-2 как алкилирующего агента основным продуктом превращения должен быть 2,2,3-ТМП, как следует из уравнения (11).

В последующем данный подход был перенесен [28] на реакцию алкилирования бензола этиленом. В соответствии с этим подходом, первой стадией реакции является протонирование молекулы бензола, а не этилена.

Таким образом, согласно подходам, изложенным в работах [27, 28], при алкилировании изобутана и бен-

зола олефинами активируются молекулы изобутана и бензола, но не олефинов.

Природа переходных состояний при взаимодействии изобутана с бутенами. В работах [27] и [28] не уделено надлежащего внимания компонентному составу продуктов реакции, хотя еще Дж.А. Ола и соавт. [2, 5], как уже говорилось, отметили несоответствие состава реально получаемых продуктов составу, вытекающему из механизма Шмерлинга. Некоторая неопределенность механизма Шмерлинга состоит также в предположении свободного перемещения метильных групп в прекурсорах образующихся ТМП [26], вследствие чего представляется возможным выйти на любой изомерный набор продуктов алкилирования.

Проанализируем распределение продуктов реакции в зависимости от условий ее осуществления.

В табл. 1 [20] приведен компонентный состав продуктов алкилирования изобутана со степенью чистоты 99,9 % индивидуальными бутенами на катализаторе $0,23\text{H}_0,57\text{La}_0,16\text{CaNaX}$ при 80°C и давлении 1,3 МПа. В качестве бутенов использовали [20] специально синтезированные бутен-1 с содержанием основного компонента 97,44 % и примесью бутенов-2 в количестве 2,34 %, смесь бутенов-2, содержащую 40,3 и 58,6 % соответственно *цис*- и *транс*-изомеров с примесью бутена-1 в количестве 1,1 %, а также товарный изобутен с содержанием основного вещества 99,9 % (ГОСТ 10679-76). Данные получены в прецизионном проточно-циркуляционном реакторе при соотношении изобутан/бутены на слое катализатора (500–600)/1. В таких условиях побочные реакции сильно подавлены, поэтому довольно четко выявляется алкилирующая функция катализатора [20, 29].

Отметим три особенности в составе продуктов превращения.

Первая – значительное (до 10 %) содержание фракции $\text{C}_5\text{--C}_7$ в алкилате (в действительности ее содержание даже несколько выше из-за частичной потери углеводородов C_5 в процессе стабилизации алкилата). Образование данной фракции возможно лишь в результате протекания процессов расщепления промежуточных или конечных продуктов конверсии и свидетельствует о крекирующей способности катализатора.

Вторая особенность – незначительное (4–5 % на фракцию ТМП) содержание 2,2,3-ТМП во всех алкилатах независимо от природы алкилирующего агента, в том числе и в случае бутенов-2 как алкилирующих агентов, тогда как, согласно приведенным выше механизмам, 2,2,3-ТМП для бутенов-2 должен однозначно превалировать в продуктах превращения.

Третья особенность – содержание около 16 % диметилгексанов (ДМГ) во фракции ТМП, полученной в течение 10 ч работы катализатора с применением в качестве алкилирующего агента изобутена, в то же время при алкилировании изобутана линейными бутенами их содержание было в 3–4 раза меньшим (3,59 и

Таблица 1. Показатели процесса и состав продуктов алкилирования изобутана индивидуальными бутенами [20]

Показатель	Бутен-1	Бутен-2	Изобутен
Продолжительность реакции, ч	12	8	10
Объемная скорость по бутенам, ч ⁻¹	0,23	0,21	0,27
Выход алкилата на пропущенные бутены, %	192,5	143,4	158,1
Конверсия бутена, %	99,5	77,3	91,0
Содержание насыщенных углеводородов, %	4,98	17,3	26,0
Состав алкилата, %			
C ₅	0,09	Следы	0,57
C ₆	3,40	0,70	3,12
C ₇	6,73	9,21	8,51
C ₈	85,24	72,44	55,87
C ₉ и больше	4,45	17,69	31,93
Состав фракции C ₈ , %			
триметилпентаны	96,41	93,94	84,36
диметилгексаны	3,59	6,06	15,64
Состав триметилпентанов, %			
2,2,4-ТМП	58,76	21,47	68,73
2,2,3-ТМП	4,70	5,19	3,84
2,3,4-ТМП	14,60	31,82	14,21
2,3,3-ТМП	21,94	41,52	13,22

6,06 %). Впоследствии установлено [30], что при большей (51 ч) продолжительности реакции, т. е. в меру потери катализатором активности, концентрация фракции ДМГ возрастала до 65–70 % вследствие резкого уменьшения содержания фракции ТМП. Такая инверсия концентраций ТМП и ДМГ тем более непонятна, что по механизму Шмерлинга при алкилировании изобутана изобутином единственным продуктом взаимодействия должен быть 2,2,4-ТМП. По крайней мере, логичнее ожидать более высокого содержания ДМГ в продуктах алкилирования изобутана линейными бутенами, а не их разветвленным изомером.

В этой связи весьма интересны также данные об алкилировании изобутана бутенами на катализаторе 0,25NiO,55LaO,17CaNaY при 250 °С в проточной системе в вакууме, т.е. при очень малом (доли секунды) времени пребывания сырьевых компонентов, промежуточных и конечных продуктов в зоне реакции [31]. Процесс осуществляли с использованием изобутана указанной выше степени чистоты и технической смеси бутенов. В последней содержание бутена-1 составляло 22 %, бутена-2-*цис* – 25,2, бутена-2-*транс* – 32,2, изобутена – 3 % при суммарном содержании пропана, изобутана и *n*-бутана 17,2 %. Смесь содержала также

0,4 % диеновых углеводородов. Выход алкилата в указанных условиях проведения процесса невелик (7–8 % теоретического), однако состав полученного продукта, прежде всего компонентный состав фракции C₈ (табл. 2), отличался большим своеобразием.

Впечатляет отсутствие во фракции C₈ продуктов вакуумного алкилирования одного из трех основных компонентов реакции – 2,2,4-ТМП. Нам неизвестны работы по алкилированию как на твердых, так и на жидких катализаторах, в которых не обнаруживали бы данный изооктан. Другим неожиданным фактом явилось примерно на порядок более высокое содержание фракции ДМГ. Наконец, в этих продуктах не обнаружен также 2,2,3-ТМП.

Осмыслить результаты, приведенные в табл. 1 и 2, не удастся ни на основе механизма Шмерлинга, ни с привлечением изложенных выше представлений об активации молекул изобутана, а не бутенов. Необходимы новые подходы.

Применение теории Ола к таким высокотемпературным процессам, как крекинг (450–500 °С), ароматизация легких парафинов (примерно такие же температуры) или изомеризация *n*-парафинов (250–300 °С) не может встречать возражений, поскольку в указанных

Таблица 2. Сравнительный компонентный состав фракции C₈ продуктов вакуумного и проточно-циркуляционного алкилирования [31]

Условие реакции	Массовая доля во фракции C ₈ , %				
	2,2,4-ТМП	2,2,3-ТМП	2,3,4-ТМП	2,3,3-ТМП	ΣДМГ
Проточная система, (3 мм рт. ст., 250 °С)	0	0	29,4	21,0	49,6
Проточно-циркуляционная система (1,3 МПа, 80 °С)	24,9	4,0	28,7	36,6	5,8

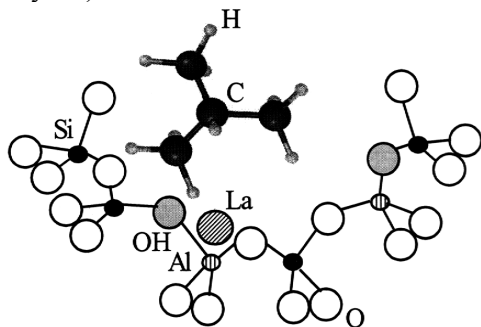
диапазонах температур сила кислотных центров на цеолитах, как уже отмечалось, возрастает. Реакция же алкилирования при обычных режимах ее осуществления сравнительно низкотемпературная (50–100 °С). Возникает вопрос о правомерности рассмотрения цеолитной каталитической системы в данных условиях как суперкислотной.

Значение функции Гаммета ($-H_0$) для цеолита HY лежит в пределах $-11,3 \dots -8,7$ [32] и несопоставимо со значением этой функции для суперкислотной системы HF–SbF₅ (на уровне -20) [33].

Вместе с тем образцы фожазитов с катионами редкоземельных элементов содержат кислотные центры, для которых $H_0 \leq -12,8$ [10]. Если же учесть, что температура осуществления реакции алкилирования все-таки существенно выше температуры проведения реакций в суперкислотных средах ($-50 \dots -80$ °С), то правомерно заключение о возможности реализации суперкислотного механизма активации молекул изобутана при алкилировании. Упомянутая выше значительная крекинговая активность катализаторов алкилирования, как и заметное крекирование на них 2,2,4-ТМП при 80 °С [34], подтверждают наличие на применяемых поликатион-декатонированных формах фожазитов сильных кислотных центров – по крайней мере, на уровне нижней части шкалы суперкислотности.

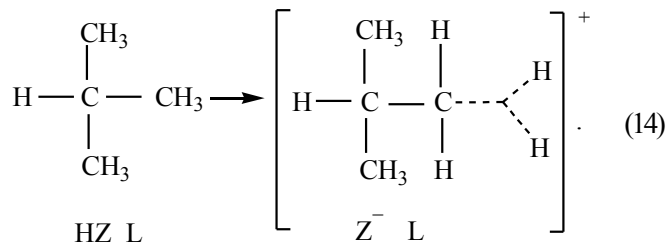
В связи с этим суперкислотный механизм активации молекул изобутана вполне обоснован, однако в изложенном виде – уравнения (12) и (13) – он не объясняет реально получаемого распределения продуктов алкилирования, что также свидетельствует о его неадекватности. Причина последнего кроется, по-видимому, в том, что ни в одной из анализируемых работ по алкилированию на цеолитах не учтены стерические факторы, которые могут играть здесь решающую роль.

В частности, несмотря на более высокую реакционную способность третичной С–Н-связи в молекуле изобутана, как уже отмечалось при анализе крекирования изопарафинов, она менее доступна для атаки протоном, чем С–Н-связи метильных групп, непосредственно контактирующих с кислотными центрами, которые располагаются на стенках цеолитных полостей [35] (рисунок).

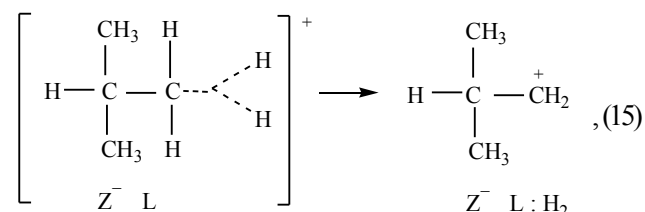


Возможная локализация молекулы изобутана в пространстве фрагмента большой полости цеолита типа Y, включающего БКЦ и ЛКЦ (ОН-группу и катион лантана)

Отталкиваясь от многократно подчеркнутого в работах Дж.А. Ола утверждения об активности первичных С–Н-связей в случае низкой доступности для атаки протоном третичных, вполне оправдан подход к активации молекул изобутана с пентакоординированием не третичного, а первичного атома углерода [35]:

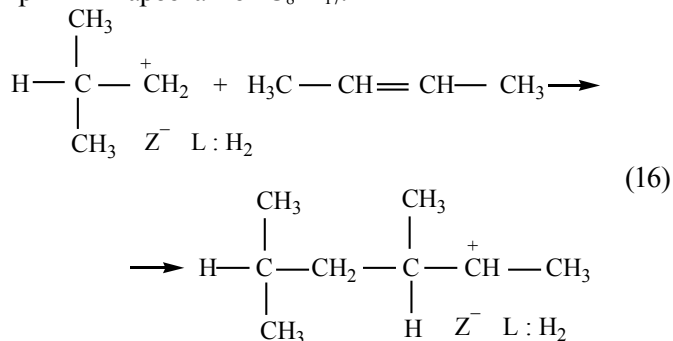


Аналогично уравнению (13), ЛКЦ элиминирует от данной структуры два атома водорода совместно с электронной парой. В результате образуется классический первичный бутильный карбокатион



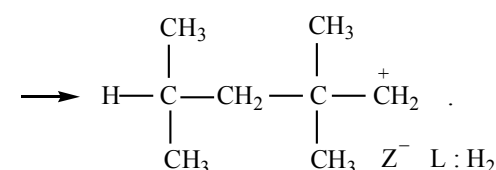
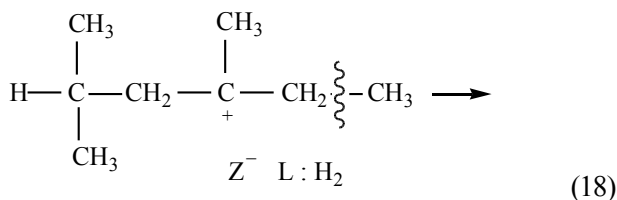
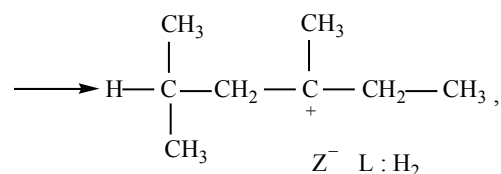
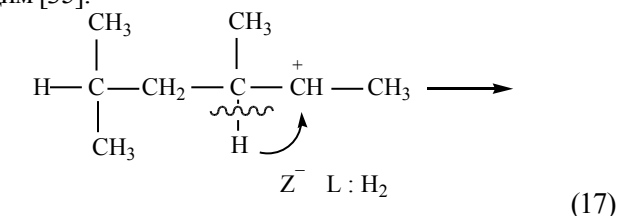
который скорее всего стабилизируется отрицательно заряженной позицией кристаллической решетки цеолита [11]. Не существует каких-либо пространственных препятствий для непосредственного контакта обоих ингредиентов, поэтому по степени стабильности данный первичный карбокатион вполне может быть приравнен ко вторичному.

При взаимодействии с молекулой бутена-2 карбокатион, образовавшийся по уравнению (15), дает вторичный карбокатион C₈H₁₇⁺:



Превращение последнего в нейтральный продукт с одновременным восстановлением кислотного центра катализатора путем возврата водорода, как это предполагалось ранее [27], от ЛКЦ в виде гидрид-иона и протона опять-таки может оказаться весьма затрудненным или вообще неосуществимым. Причина такая же, что и при затрудненности протонирования третичной С–Н-связи изобутановой молекулы: отсутствие непосредственного контакта заряженного углеродного атома карбокатиона последней стадии с ЛКЦ, поэтому для продолжения цепи превращения необходима изомеризация этого, вторичного карбокатиона в первичный. Та-

кая изомеризация возможна вследствие β -распада [36] (трактовка скелетной изомеризации карбокатионов через классический β -распад устраняет произвольность в распределении продуктов алкилирования, которая привнесена представлением о свободном перемещении метильных групп по углеводородной цепочке [26]). Поэтому простейший маршрут от карбокатиона стадии (16) к прекурзору 2,2,4-ТМП представляется следующим [35]:



Положительно заряженная терминальная метиленовая группа уже не будет испытывать затруднений в получении гидрид-иона от ЛКЦ, поэтому карбокатион, образовавшийся по уравнению (18), превратится в 2,2,4-ТМП с одновременным восстановлением активного центра катализатора.

Действительно, согласно данным табл. 1, 2,2,4-ТМП является одним из основных продуктов алкилирования изобутана бутенами-2.

Однако уравнениями (14)–(18), не исчерпываются все маршруты протекания алкилирования изобутана бутенами-2: на основе карбокатионов, образовавшихся по уравнениям (16), (17), легко прийти [35] к 2,3,4- и 2,3,3-ТМП соответственно, которые наряду с 2,2,4-ТМП являются основными продуктами реакции. Т.е. превращение, начатое по уравнению (16), может иметь три продолжения, ведущие к трем основным, реально получаемым триметилпентанам (табл. 1).

Согласно изменению свободных энергий образования из элементов, самой высокой термодинамической стабильностью среди ТМП обладает 2,2,4-изомер, за ним следует 2,2,3-ТМП, потом 2,3,4- и 2,3,3-ТМП одинаковой стабильности [37]. Однако соотношение ТМП в алкилатах зависит, по-видимому, не только от отно-

сительной термодинамической стабильности отдельных ТМП, но и от легкости реализации соответствующего реакционного маршрута.

Образование трех основных ТМП при алкилировании изобутана бутенами-2 обобщенно можно представить потоками промежуточных состояний при одном ответвлении и одном разветвлении (схема 1). Ответвление реализуется на основе карбокатиона, возникшего по уравнению (16), которое через две стадии – уравнения (19) и (20) – приводит к прекурзору 2,3,4-ТМП. Разветвление же реализуется на основе карбокатиона, образовавшегося по уравнению (17): всего через одну стадию – уравнение (21) – приходим к прекурзору 2,3,3-ТМП или к 2,2,4-ТМП по уравнению (18).

Вероятности возникновения прекурсоров всех трех рассмотренных ТМП, по-видимому, близки: к каждому из них ведут несложные реакционные маршруты. Тем не менее содержание этих изомеров в алкилате обусловлено некоторыми особенностями каждого из маршрутов.

Ответвление, реализуемое по уравнениям (19), (20) и ведущее к прекурзору 2,3,4-ТМП, по-видимому, энергетически не самое выгодное, поскольку требует двукратной скелетной изомеризации через β -распады. Более выгодными представляются маршруты (18) и (21) с общим третичным карбокатионом, образовавшимся из вторичного вследствие перемещения гидрид-иона от вторичного атома углерода к соседнему – третичному. Каждый из этих маршрутов ведет к прекурзору соответствующего ТМП через один-единственный β -распад третичного карбокатиона. Вместе с тем сложно отдать предпочтение одному из маршрутов – (18) или (21). С одной стороны, маршрут (21) предпочтительнее, поскольку дает прекурсор 2,3,3-ТМП через β -распад третичного карбокатиона на два более-менее равноценных по размеру фрагмента с отщеплением пропильной группы, тогда как по уравнению (18) данный карбокатион распадается более асимметрично, отщепляя метильную группу. С другой стороны, скелетная изомеризация третичного карбокатиона предполагает перемещение упомянутых изопропильной и метильной групп. Можно ожидать, что перемещение последней в стесненном пространстве цеолитной структуры будет осуществляться легче.

Судя по распределению трех основных ТМП, для бутенов-2 как алкилирующих агентов, когда отдельные ТМП убывают (табл. 1) в направлении от 2,3,3-ТМП до 2,2,4-ТМП, лимитирующей стадией маршрутов (18) и (21) будет стадия расщепления, которая по маршруту (18) осуществляется легче.

Однако проанализированная схема 1 не является единственно возможной: образовавшийся по уравнению (16) ключевой карбокатион вследствие отрыва вторичным заряженным углеродным атомом гидрид-иона от терминальной метильной группы может превратиться в первичный карбокатион – прекурсор

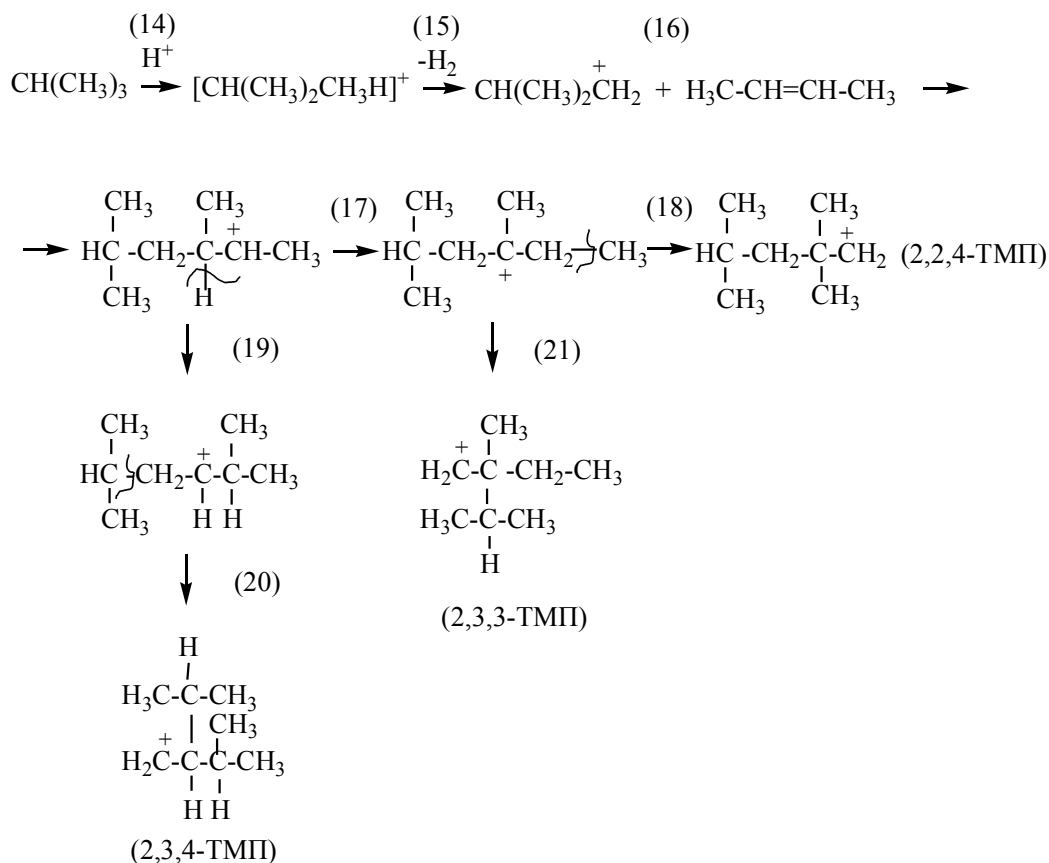
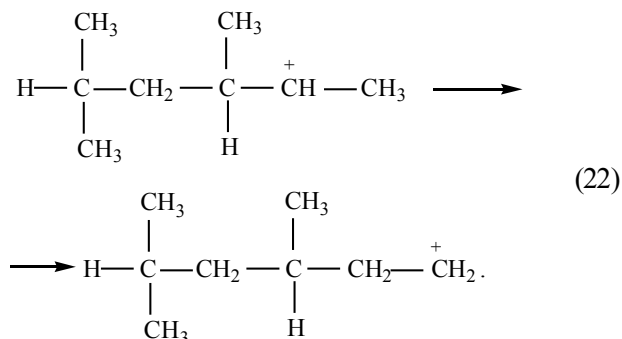


Схема 1. Механизм алкилирования изобутана бутенами-2

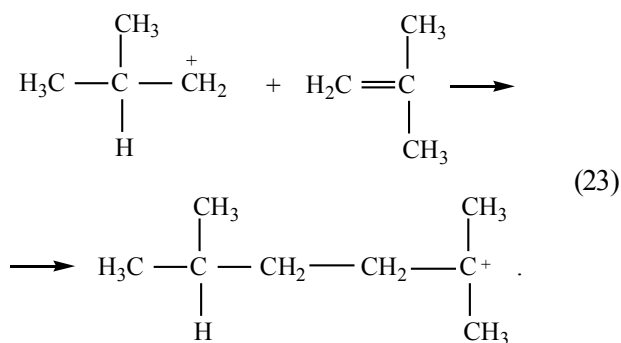
2,4-ДМГ по уравнению (22):



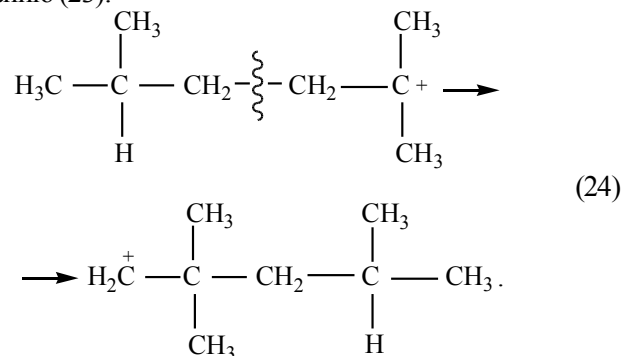
Действительно, ДМГ в тех или иных количествах, как уже отмечалось, всегда сопутствуют основным продуктам алкилирования. Более того, согласно изменению свободных энергий образования из элементов, термодинамически они значительно устойчивее ТМП [37].

С этой точки зрения особого внимания заслуживает алкилирование изобутана изобутоном. Выше показано, что при использовании данного алкилирующего агента в продуктах алкилирования наблюдаются повышенные количества ДМГ, особенно при большой длительности реакции. Тем не менее, на свежем катализаторе основным продуктом алкилирования является 2,2,4-ТМП.

Если исходить из карбокатиона первичного бутила, то при взаимодействии с молекулой изобутена он не дает прекурсора 2,2,4-ТМП [35]:



Однако к нему ведет одно единственно возможное превращение карбокатиона, образовавшегося по уравнению (23):

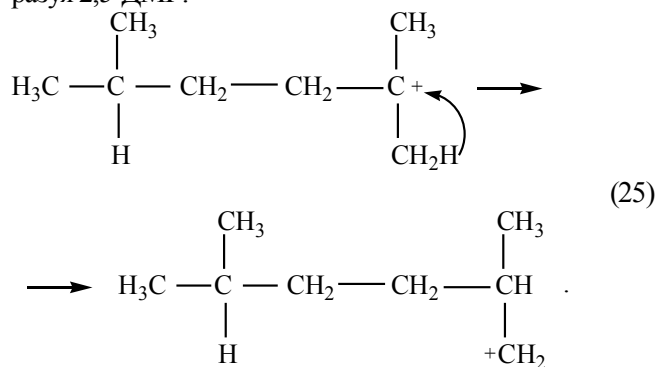


На свежем катализаторе, скорее всего преобладает именно такой маршрут реакции. Однако в меру потери образцом активности сила кислотных центров становится недостаточной для обеспечения изомеризации посредством β-распада по уравнению (24), тогда тре-

тичный карбокатион, образовавшийся по уравнению (23), отрывает гидрид-ион от одной из соседних метильных групп и превращается в соответствующий первичный карбокатион – прекурсор 2,5-ДМГ.

Если же алкилирование изобутана изобутином протекало бы через третичный карбокатион, то пути образования ДМГ на основе изложенных подходов не рассматриваются.

Сравнительно небольшие количества ДМГ в условиях проточно-циркуляционного алкилирования изобутана линейными бутенами обусловлены, по-видимому, трудностью реализации какой-то стадии реакционного механизма. Возможно, это как раз стадия образования первичного карбокатиона $C_8H_{17}^+$ по уравнению (22), когда гидрид-ион от метильной группы отщепляется вторичным заряженным атомом углерода, тогда как при алкилировании изобутана изобутином по уравнению (23) он отщепляется более активным третичным заряженным углеродным атомом, образуя 2,5-ДМГ:



При достаточном времени пребывания ингредиентов реакционной системы на слое катализатора и достаточной силе кислотных центров скелетная изомеризация прекурсора 2,4-ДМГ до прекурсора 2,3,4-ТМП по уравнению (20) (схема 1) может быть предпочтительнее образования первичного карбокатиона. При недостаточном времени реализуются простейшие маршруты, что сопровождается низкими конверсиями с образованием промежуточных продуктов – ДМГ. По этой причине в продуктах вакуумного алкилирования (табл. 2) они преобладают.

Несмотря на то, что алкилирование в вакууме осуществляли смесью бутенов, а не чистыми бутенами-2, сравнение данных табл. 1 и 2 вполне корректно, поскольку бутены-2, как показано выше, существенно преобладают в смеси бутенов.

Преобладание же 2,3,4-ТМП над 2,3,3-ТМП в продуктах вакуумного алкилирования обусловлено скорее всего определенным истощением потока промежуточных состояний ответвлением по уравнениям (19) и (20) (схема 1), с одной стороны, и весьма малым временем контакта в случае вакуумного алкилирования – с другой. В результате прекурсор 2,3,4-ТМП (ответвление на схеме 1) успевает сформироваться в больших количествах, тогда как прекурсор 2,3,3-ТМП (одна из вет-

вей разветвления) – в меньших.

Образование 2,2,4-ТМП в условиях дефицита времени (алкилирование в вакууме) не реализуется вовсе по той же причине истощения потока промежуточных состояний, а также из-за более низкой реакционной способности бутена-1 по сравнению с таковой бутенов-2 [20].

Однако изложенные выше механизмы, базирующиеся на рассмотрении главным образом бутенов-2 как алкилирующих агентов, не исчерпывают маршруты основных превращений. В частности, до сих пор остается загадкой неизменное, хотя и в небольших концентрациях, образование 2,2,3-ТМП.

По существу, бутены-2 и изобутилен предстают своего рода реперными агентами алкилирования для проверки адекватности механизма реакции через карбокатион *трет*-бутила, поскольку бутены-2, согласно уравнениям (8)–(11), должны давать исключительно прекурсор 2,2,3-ТМП, чего на самом деле не происходит, а изобутилен – столь же исключительно прекурсор 2,2,4-ТМП [35], без каких-либо интермедиатов, отличающихся своим строением от 2,2,3- и 2,2,4-ТМП.

Бутены-2 уже изучены в качестве такого репера, поэтому представляет значительный интерес новая работа [38] по изучению распределения продуктов реакции с использованием второго реперного агента – изобутена. В дополнение к работе [30], в которой алкилирование осуществляли в проточно-циркуляционной системе (51 ч), в работе [38] применяли также проточно-вакуумную систему (5 ч).

В табл. 3 [38] представлены данные по распределению изооктанов во фракции алкилата C_8 , из которых следует резкое различие по большинству компонентов для тех и тех условий осуществления реакции, особенно по 2,2,4- и 2,2,3-ТМП. Авторами работы [38] предложены механизмы образования всех изооктанов, в том числе 2,2,3-ТМП, исходя из представления о главных маршрутах реакции через протонирование изобутана по C–H-связи метильной группы, хотя не исключена возможность образования незначительного количества карбокатиона *трет*-бутила, равно как и возможность в условиях проточно-циркуляционной системы незначительной изомеризации бутена-1 в бутены-2.

Таблица 3. Распределение продуктов алкилирования изобутана изобутином [38]

Условие алкилирования	Массовая доля во фракции C_8 , %				
	2,2,4-ТМП	2,2,3-ТМП	2,3,4-ТМП	2,3,3-ТМП	Σ ДМГ
Проточная система (3 мм рт.ст., 250 °С)	3,6	8,5	18,8	14,5	54,7
Проточно-циркуляционная система (1,3 МПа, 80 °С)	19,5	0,5	5,2	7,0	67,8

Таким образом, переходными состояниями в реакциях алкилирования изобутана бутенами являются карбокатионы первичного бутила на начальной стадии превращения и первичные карбокатионы C_8 на завершающих стадиях, тогда как вторичные и третичные карбокатионы играют роль переходных состояний на всех промежуточных стадиях. Такая ситуация обусловлена исключительно стерическими факторами. С одной стороны, это недоступность третичной С–Н-связи в молекуле изобутана для ее атаки протоном и беспрепятственность для такой атаки первичных С–Н-связей, с другой – невозможность непосредственного контакта между заряженными С-атомами карбокатионов C_8 и ЛКЦ. Вместе с тем внутримолекулярные преобразования промежуточных карбокатионов путем соответствующих β -распадов проходят беспрепятственно, приводя к необходимым первичным карбокатионам, которые обеспечивают завершающие стадии превращения.

Следует отметить, что алкилирование изобутана этиленом на хлориде алюминия по Шмерлингу [26] также осуществляется с образованием первичного 3,3-диметилбутильного карбокатиона, дальнейшая трансформация которого через вторичный и третичный карбокатионы ведет к 2,3-диметилбутану. Однако при переходе к алкилированию изобутана бутенами автору пришлось прибегнуть к сомнительному представлению о свободном перемещении метильных групп в прекурсорах ТМП для объяснения реально получаемого распределения продуктов реакции [26].

Следовательно, опора на теорию Ола с учетом оговорок автора, касающихся относительной реакционной способности С–Н-связей в зависимости от стерических факторов, явилась вполне плодотворной в плане устранения противоречий между реально получаемым распределением продуктов алкилирования и прогнозируемым их распределением на основании предложенных реакционных механизмов.

Прямая дегидроциклизация *n*-гексана до бензола

В последние 20–30 лет реакции ароматизации легких парафиновых углеводородов уделяют большое внимание с перспективой создания соответствующих промышленных процессов.

С небольшими исключениями продуктом ароматизации является смесь бензола, толуола и ксилолов с преобладанием последних. Однако при ароматизации *n*-гексана в H_2 -среде на водородной форме высококремнеземного цеолита, модифицированного некоторыми элементами в механической смеси с $\gamma-Al_2O_3$, фракция ароматических углеводородов состояла лишь из бензола и толуола с примесью *o*-ксилола при преобладании бензола [39, 40]. В дальнейшем удалось получить катализат, ароматическая часть которого полностью состояла из бензола [11]. Приведенные результаты подтверждают возможность прямой дегидроциклизации *n*-гексана в бензол. Однако такой процесс возмо-

жен только с образованием первичного карбокатиона



как промежуточного состояния.

В работах [39, 40] активация молекул *n*-гексана рассмотрена через протонирование второй метиленовой группы с формированием в дальнейшем карбокатиона (I). По мнению авторов работы [11], как уже упоминалось, возможно непосредственное протонирование метильной группы *n*-гексановой молекулы с глубокой последующей дегидрогенизацией образовавшегося первичного неклассического карбокатиона до карбокатиона (I) как прекурсора бензола.

С позиций рассмотренного механизма активации изобутана в реакции его алкилирования бутенами при учете стерических препятствий и силы кислотных центров катализатора авторы настоящей работы убедились, что в ароматизации *n*-гексана реализуется механизм активации именно через протонирование первичных С–Н-связей гексановых молекул.

Изомеризация *n*-гексана

Реакция изомеризации *n*-парафинов, в том числе на цеолитных катализаторах, лежит в основе процесса облагораживания фракции прямогонных бензинов, выкипающей до 70 °С, путем превращения содержащихся в ней *n*-пентана и *n*-гексана в соответствующие разветвленные изомеры. Последние обладают значительно более высокой антидетонационной стойкостью, чем исходные, линейные аналоги. В случае *n*-гексана – это 2-метилпентан (2-МП), 3-метилпентан (3-МП), 2,2-диметилбутан (2,2-ДМБ), 2,3-диметилбутан (2,3-ДМБ). Их равновесные концентрации в катализате при 300 °С составляют 26,2; 14,2; 32,2 и 10,4 % соответственно [41].

Катализаторы изомеризации бифункциональны: они содержат кислотную основу с нанесенным гидрирующе-дегидрирующим элементом, которым обычно служит палладий.

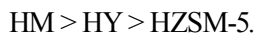
Выполнена серия работ [36, 42, 43] с использованием морденит-клиноптилолитовой породы как основы, цеолитные составляющие которой переведены в водородные формы. Во всех трех упомянутых работах образцы тестировали в проточной системе со стационарным (4 см³) слоем катализатора. Среди продуктов изомеризации при 300 °С преобладали 2-МП и 3-МП с концентрациями (в зависимости от конверсии *n*-гексана) 10,67–35,77 и 6,55–26,82 % соответственно [43]. При этом соотношения 2-МП/3-МП находились в диапазоне 1,23–2,09, что согласуется с относительной термодинамической стабильностью 2-МП и 3-МП, но в начале указанного диапазона выходит за пределы равновесного соотношения данных компонентов (1,845) в пользу 3-МП [41]. В некоторых системах на основе сульфатированного оксида циркония содержание 3-МП также заметно (на 20–25 % относительных) превосходило его равновесное содержание [44]. Наоборот, на цеолите типа L с нанесенным палладием при температурах реакции 300–320 °С соотношение

2-МП/3-МП составляло более 50 [45], т.е. в данном случае изомеризат по существу представлял собой чистый 2-МП. Максимальное содержание 2,2-ДМБ при 300 °С достигало 13 % [43], что значительно ниже равновесной концентрации данного компонента [41].

Механизм изомеризации остается дискуссионным. В работе [46], в которой тестирование образцов также проводили в проточной системе экстраполированием конверсии к нулевым значениям, первичными продуктами превращения найдены как 2-МП и 3-МП, так и 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ, а сама реакция трактована как бимолекулярная. Нам, однако, представляется, что в стесненном пространстве цеолитных каналов или полостей бимолекулярность с образованием громоздких промежуточных структур маловероятна.

С целью реального получения первичных продуктов конверсии авторы работы [47] изучили данную реакцию в микроимпульсном режиме (малые времена пребывания ингредиентов реакции на слое катализатора и соответственно низкие конверсии *n*-гексана), когда вторичные превращения исключены [48]. В качестве катализаторов использовали три образца синтетической цеолитной основы в водородных формах (морденит, фожазит Y, ZSM-5) с нанесенным палладием, характеризующиеся различной силой кислотности.

Со ссылками на соответствующие литературные источники авторы работы [47] расположили цеолитные основы синтезированных образцов в порядке убывания силы кислотности в такой ряд:



Практически единственными, а следовательно, и первичными в силу реализованных экспериментальных условий продуктами конверсии являются 2-МП и 3-МП. При этом соотношение 2-МП/3-МП оказалось самым низким (1,1–1,4) для катализатора морденитовой основы, несколько более высоким (до 1,7) – для образца фожазитовой основы и самым высоким (до 3,5) – для образца пентасильной основы, т.е. чем ниже кислотность, тем выше содержание 2-МП. Лишь в отдельных случаях в следовых количествах обнаружен 2,2-ДМБ.

На основе полученного распределения продуктов конверсии сделан вывод [47], что изомеризация *n*-гексана реализуется через протонирование не метиленовой [36], а метильной группы с перемещением протона ко второй (при самой низкой силе кислотных центров) или третьей (при более высокой их силе) метиленовым группам.

В связи с этим, опираясь на механизмы, предложенные в работе [47], реакцию изомеризации *n*-гексана наподобие реакции алкилирования изобутана бутенами можно представить как поток соответствующих активированных состояний с возможными ответвлениями.

При этом позиции авторов работы [47] можно суммировать следующим образом:

– после суперкислотной активации гексановой молекулы по метильной группе в образовавшемся активированном комплексе, представляющем собой первичный неклассический карбокатион, протон сразу смещается на C–H-связь второй или третьей (в зависимости от силы кислотного центра [11]) метиленовых групп, превращаясь во вторичный неклассический карбокатион;

– от соответствующего неклассического карбокатиона, гидрирующе-дегидрирующий центр элиминирует два атома водорода, превращая данный неклассический карбокатион в классический;

– скелетная изомеризация карбокатиона гексила осуществляется по механизму β -распада [36]; несложно убедиться, что такая изомеризация возможна лишь при локализации заряда на втором или третьем атоме углерода в цепочке, поскольку иначе β -распад приведет опять-таки к линейной гексановой структуре;

– последней переходной структурой перед образованием конечного продукта является первичный карбокатион с зарядом на атоме углерода метиленовой группы, поскольку именно такой карбокатион способен возратить хемосорбированный водород от палладия в виде гидрид-иона и протона с образованием конечного продукта и восстановлением кислотного центра катализатора.

В соответствии со сформулированными позициями механизм изомеризации *n*-гексана можно изобразить схемой 2, включающей следующие стадии:

а) суперкислотная активация молекулы *n*-гексана по метильной группе с образованием неклассического первичного карбокатиона;

б) смещение протона от метильной группы на первую метиленовую группу с формированием вторичного неклассического карбокатиона;

в) смещение протона от первой метиленовой группы на вторую – также с возникновением вторичного неклассического карбокатиона;

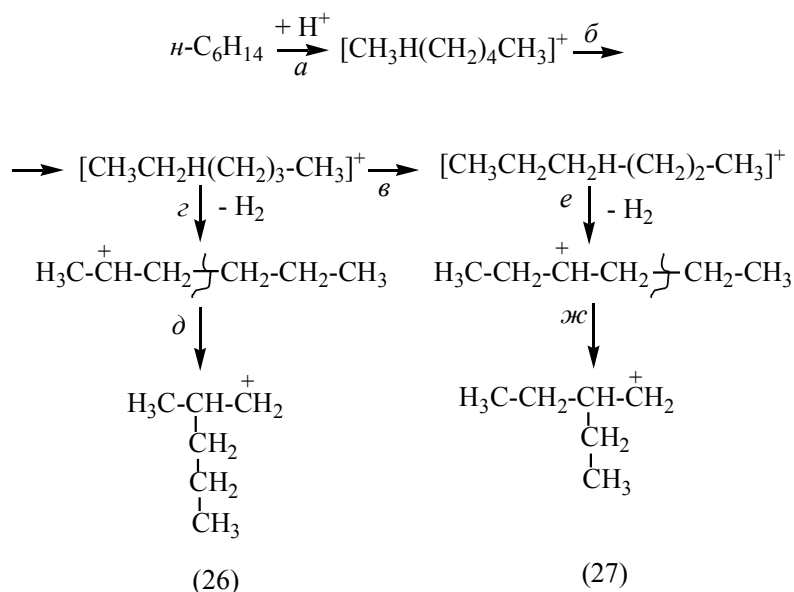
г) элиминирование палладием от образовавшегося на стадии б) вторичного неклассического карбокатиона двух водородных атомов с превращением его в классический вторичный карбокатион;

д) образование прекурсора 2-МП путем скелетной изомеризации карбокатиона стадии г) по механизму β -распада [36] – уравнение (26);

е) элиминирование палладием от образовавшегося на стадии в) вторичного неклассического карбокатиона двух водородных атомов с превращением его в классический вторичный карбокатион;

ж) образование прекурсора 3-МП скелетной изомеризацией карбокатиона на стадии е) по механизму β -распада [36] – уравнение (27).

Из приведенного механизма вытекает первичность 2-МП, 3-МП. На прекурсоры 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ можно выйти лишь путем суперкислотного протонирования 2-МП и 3-МП, т.е. 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ являются

Схема 2. Механизм изомеризации *n*-гексана

вторичными продуктами. В связи с этим авторы работы [47] пришли к заключению, что из линейного интермедиата возможно лишь образование монометилразветвленного изомера, тогда как ди-, три-, ... *n*-метилразветвленные продукты могут возникать только из (*n* - 1)-метилразветвленных интермедиатов как продукты вторичного, третичного и *n*-превращения. Отсюда, по мнению авторов работы [47], – отсутствие или следовые количества диметилразветвленных изомеров, представленных только 2,2-ДМБ при высокой равновесной концентрации последнего, как и образование незначительного количества триметилразветвленных изомеров в случае *n*-нонана в качестве сырьевого компонента [49]. Добавим попутно, что по числу возможных вариантов образования на основе 2-МП и 3-МП прекурсор 2,2-ДМБ имеет большие преимущества по сравнению с прекурсором 2,3-ДМБ.

Помимо протонирования молекул *n*-гексана по метильным группам решающее значение для распределения продуктов изомеризации имеет сила кислотных центров несущей основы катализатора. Эта сила, по-видимому, определяет не только возможность перемещения протона от метильной группы к метиленовой, но и скорость такого перемещения, равно как и скорость скелетной изомеризации карбокатионов стадий *д*) и *жс*), т.е. в зависимости от силы кислотных центров возможны соотношения 2-МП/3-МП в широком диапазоне значений.

Диапазон силы кислотности катализатора, синтезированного авторами работы [45], по-видимому, настолько узок, что позволяет протону переместиться практически не далее второй метиленовой группы: 2-МП/3-МП < 50 – образование некоторого количества 3-МП свидетельствует лишь о том, что абсолютная селективность по 2-МП не достигнута. Следовательно, чем больше сила кислотных центров, тем больше соотно-

шение 2-МП/3-МП изменяется в пользу 3-МП.

Согласно данным работ [36, 42, 43, 47], по кислотной силе цеолитной основы катализаторы изомеризации сравнимы с системами на основе сульфатированного оксида циркония [44]. И те, и другие способны смещать протон в неклассическом карбокатионе не только на вторую, но и на третью метиленовую группу.

Таким образом, самая высокая термодинамическая устойчивость 2,2-ДМБ или более высокая – 2-МП по сравнению с устойчивостью 3-МП [41] (то же самое распространяется и на промежуточные продукты превращения) не свидетельствует в пользу образования более устойчивого конечного или промежуточного продукта в максимальных количествах. Равновесное распределение продуктов изомеризации, как и в рассмотренном выше процессе алкилирования, не достигается. Чтобы это произошло, необходимо ряд дополнительных условий: надлежащая сила кислотных центров, достаточное время пребывания ингредиентов системы в реакционной зоне, отсутствие стерических препятствий, осуществимость соответствующих стадий и т.п. Если какого-либо из этих элементов недостает, то реакция идет в направлении образования термодинамически менее выгодного, но формирующегося с уменьшением свободной энергии (и не испытывающего других препятствий) конечного или промежуточного продукта. Поэтому в максимальных концентрациях может возникать и не самый устойчивый изомер, если к нему ведут легче осуществимые или с меньшим числом стадий механизмы реакции.

Диспропорционирование толуола

Реакция диспропорционирования толуола до бензола и ксилолов весьма значима практически ввиду избыточных количеств нефтяного толуола, с одной стороны, и более востребованных, но дефицитных бензола и ксилолов – с другой. Среди ксилолов самым большим спросом пользуется *para*-изомер, поэтому усилия исследователей направлены на улучшение показателей непосредственного *para*-диспропорционирования толуола [50]. Немаловажное значение в рамках этих усилий приобретает понимание механизма селективного образования *para*-ксилола. Наиболее эффективным катализатором процесса является водородная форма цеолита ZSM-5, поскольку размеры каналов последнего допускают образование лишь *para*-ксилола. Однако даже на этом цеолите, вопреки ожиданию, образуется равновесная смесь ксилолов, основным компонентом которой является наименее востребованный *meta*-изомер. Данный факт обусловлен тем, что *para*-ксилол, формирующийся внутри структуры HZSM-5, при выходе из каналов, с высокой скоростью

изомеризуется до равновесной смеси на кислотных центрах внешней поверхности. Поэтому повышение *para*-селективности катализаторов достигают избирательной дезактивацией внешней поверхности цеолитных кристаллов, покрытием ее, например, слоем кокса или оксида кремния [50].

Насколько нам известно, механизм собственно *para*-селективного диспропорционирования толуола в литературе не описан. Предложены два альтернативных механизма диспропорционирования как такового [51], выведенные на основе данных по неселективному протеканию реакции в обычной проточной системе.

Согласно первому из них, молекула толуола активируется протонированием связи метильной группы с бензольным ядром. О недостатках такого механизма мы упоминали при рассмотрении активации алкилароматических углеводородов в реакции крекинга по уравнению (5).

Суть активирования толуола по второму механизму состоит в элиминировании БКЦ HZSM-5 гидрид-иона от метильной группы молекулы толуола с образованием бензильного карбокатиона, который в дальнейшем дает карбокатион метилдифенилметана (МДФМ) в качестве переходного состояния [51]. Одним из доказательств предложенного механизма авторы считают МДФМ, детектируемый в продуктах реакции. Слабым местом второго механизма является весьма высокая энергозатратность элиминирования гидрид-иона от метильной группы [52].

В работе [53] диспропорционирование толуола изучено на двух образцах HZSM-5. На образце 1 селективно дезактивировали внешнюю поверхность цеолитных кристаллов обработкой паробразным SiCl_4 , образец 2 использовали как таковой. Реакцию изучали в диапазоне температур 400–500 °С при малых (микроимпульсная система) и очень малых (проточно-вакуумная система) временах контакта ингредиентов реакции с катализатором с целью выявления первичных продуктов диспропорционирования. Установлено два интересных факта.

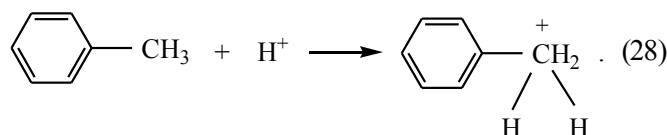
В микроимпульсном варианте селективность образца 1 по *para*-ксилолу в указанном диапазоне температур варьировала в пределах 88–90 %. Для образца 2 в этом же температурном диапазоне она находилась в пределах 29–30 %, т.е. была на уровне равновесного содержания данного изомера в продуктах превращения, что свидетельствовало о неселективном протекании процесса. В обоих случаях в катализатах обнаруживали следовые количества этилбензола.

В вакуумном варианте реализации процесса, т.е. при резко сокращенном времени контакта ингредиентов реакции со слоем катализатора, *para*-селективность образца 2 возрастала до 68 %, что однозначно подтверждало версию первичности *para*-ксилола. При резко сокращенном времени контакта с активными центрами внешней поверхности цеолитных кристаллов

последний не успевал переходить в другие изомеры ксилола в той мере, как при достаточном времени контакта. Содержание этилбензола в условиях вакуума также стремительно возрастало – от следов до 2,5–3,0 %, что авторы этой статьи считают доказательством первичности данного продукта наряду с бензолом и *para*-ксилолом.

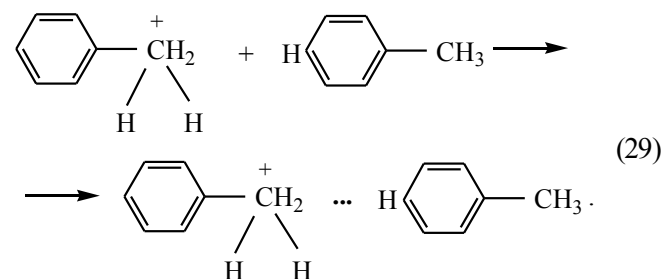
Ни в том, ни в другом вариантах осуществления диспропорционирования МДФМ в продуктах реакции не обнаружен.

На основании установленного распределения продуктов реакции, в частности наличия среди них этилбензола, предложен [54] механизм реакции с суперкислотным протонированием С–Н-связи метильной группы молекулы толуола:

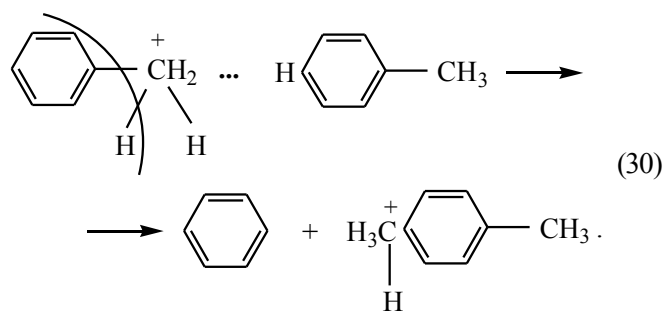


Дальнейшее превращение данного карбокатиона с учетом распределения электронной плотности в молекуле толуола [12] возможно в двух вариантах в зависимости от ориентации той молекулы толуола в каналах HZSM-5, с которой этот карбокатион вступает в контакт.

Вариант 1 предполагает образование следующего активированного комплекса:

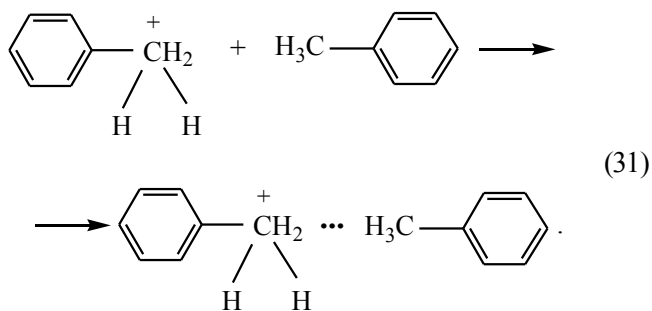


В таком активированном комплексе можно предположить ослабление связи заряженной группы с бензольным ядром, что будет способствовать реализации стадии распада данного комплекса по Гаугу и Дессау:

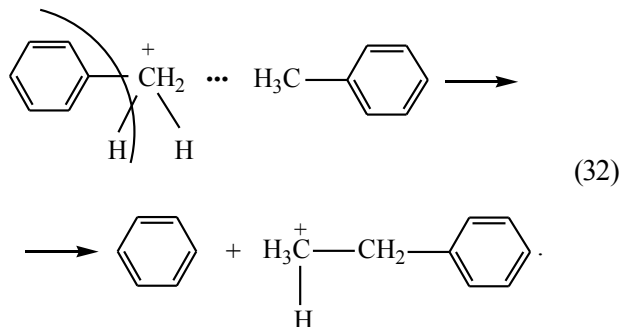


После возвращения последним карбокатионом протона активному центру образуется *para*-ксилол.

В случае противоположной ориентации следующей молекулы толуола реализуется вариант 2:



Подобным образом приходим к прекурзору этилбензола:



В работе [54] показано, что на основании предложенного механизма активации молекул толуола не сложно прийти также к МДФМ, обнаруженному в продуктах диспропорционирования [51], однако авторы работы [54] склонны считать, что если МДФМ и образуется, то он также является первичным, а не побочным продуктом превращения.

Вместе с тем образование этилбензола при диспропорционировании толуола возможно только на основании рассмотренного [54] механизма реакции. Другие механизмы активации молекул толуола [51] не позволяют прийти к этилбензолу, что дополнительно подтверждает важность базирования реакционных механизмов на реально получаемом распределении первичных продуктов превращения.

Заключение

Теория Ола, впервые нашедшая применение в гетерогенном катализе в 1982 г., с учетом особенностей реализации гетерогенно-каталитических карбоний-ионных превращений углеводородов является весьма продуктивной научной основой этих превращений, важной для углубления представлений о природе активности твердых катализаторов, для анализа соответствующих процессов, а также для дальнейшего совершенствования как кислотных катализаторов, так и гетерогенно-каталитических карбоний-ионных процессов.

1. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1251.

2. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo Y.K., *Ibid.*, 1971, **93**, 1256.

3. Olah G.A., De Member J.R., Shen J., *Ibid.*, 1973, **95**, 4952.

4. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo V.K., *Ibid.*, 1973, **95**, 4960.

5. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44**, 793.

6. Bremer H., Wendlandt K.-P., Vogt F. et al., *Proc. Int. Symp. on Zeolite*, Shiofok (Hungary), 1985, 369.

7. Kotrel S., Knozinger H., Gates B.C., *Microp. Mesop. Mater.*, 2000, **35-36**, 11.

8. Corma A., Orchilles A.V., *Ibid.*, 2000, **35-36**, 21.

9. Haag W.O., Dessau R.M., *Proc. 8th Int. Cong. Catalysis*, Berlin, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, 305.

10. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р. и др. *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах*, Под ред. С.Н. Хаджиева, Москва, Химия, 1982.

11. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Тарануха О.М., *Нефтехимия*, 2001, **41**, 417.

12. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. Москва, Химия, 1985.

13. Патриляк Л.К., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 16.

14. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2000, **18**, 399.

15. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., Манза И.А. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 9.

16. Патриляк Л.К., *Там же*, 2003, (12), 16.

17. Kirsh F.W., Potts J.D., Barmby D.S., *J. Catal.*, 1972, **27**, 142.

18. Мортиков Е.С., Зеньковский С.М., Мостовой Н.В. и др., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, 1551.

19. Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Лютер А.В. и др., *Применение цеолитов в катализе*. Тез. докл. первой Всесоюз. конф., Новосибирск, 26-28 марта 1976, Новосибирск, Ин-т катализа Сиб. отд-ния АН СССР, 1976, Т. 1, 17.

20. Патриляк К.И., Сидоренко Ю.Н., Бортышевский В.А., *Алкилирование на цеолитах*, Киев, Наук. думка, 1991.

21. Schmerling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1422.

22. Schmerling L., *Ibid.*, 1945, **67**, 1152.

23. Schmerling L., *Ibid.*, 1945, **67**, 1778.

24. Schmerling L., *Ibid.*, 1946, **68**, 275.

25. Schmerling L., *Ibid.*, 1947, **69**, (5), 1121.

26. Schmerling L., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1447.

27. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Гутыря В.С. и др., *Докл. АН СССР*, 1985, **282**, 1398.

28. Байбурский В.Л., Хаджиев С.Н., Анохина Т.А. и др., *Журн. приклад. химии*, 1989, **62**, 1820.

29. Патриляк К.И., Бортышевский В.А., Байбурский В.Л. и др., *Там же*, 1985, **58**, 600.

30. Патриляк Л.К., *Гетерогенно-каталитические карбоний-ионные превращения углеводородов*, Дис. ... д-ра. хим. наук, Киев, 2006.

31. Патриляк Л.К., Манза И.А., Ионин В.А., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (12), 10.

32. Umansky B.S., Hall W.K., *J. Catal.*, 1990, **124**, 97.

33. Corma A., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 559.
34. Бортышевский В.А., Патриляк К.И., Гутьеря В.С., Байбурский В.Л., *Докл. АН СССР*, 1985, **282**, 1382.
35. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперимент. химия*, 2003, **39**, 172.
36. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65**, 129.
37. Справочник химика, 1963, Ленинград, Москва, ГХИ, Т. 1, 867.
38. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Волошина Ю.Г. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2011, **47**, 199.
39. Patrylak K.I., Manza I.A., Urusova N.P., Zub Yu.L., *Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.*, 1997, **42**, 773.
40. Патриляк К.И., Манза I.A., Зуб Ю.Л., *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Серія Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1998, (342), 227.
41. Егiazаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.
42. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Appl. Catal. A: General.*, 1998, **174**, 187.
43. Патриляк К.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. и др., *Журн. прикл. химии*, 1999, **72**, 1836.
44. Iglesia E., Stuart L.S., Kramer G.M., *J. Catal.*, 1970, **18**, 1.
45. Степанов В.Г., Пословина Л.П., Малоземов Ю.В. и др., *Нефтехимия*, 2002, **42**, 441.
46. Bolton A.P., Lanewala M.A., *J. Catal.*, 1970, **18**, 1.
47. Патриляк Л.К., Манза I.A., Выпирайленко В.И. и др., *Теорет. эксперимент. химия*, 2003, **39**, 255.
48. Liu Z., Dadyburjor D.B., *J. Catal.*, 1992, **134**, 583.
49. King G., Vinek H., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **218**, 139.
50. Tsai T.-C., Liu S.-B., Wang I., *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **181**, 355.
51. Xiong Yu., Rodewald P. G., Chang C.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9427.
52. Demuth Th., Raybaud P., Lacombe S., Toulhoat H., *J. Catal.*, 2004, **222**, 323.
53. Волошина Ю.Г., Иваненко В.В., Патриляк Л.К. и др., *Теорет. и эксперимент. химия*, 2009, **45**, 108.
54. Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К., Иваненко В.В., Патриляк К.И., *Ibid*, 2009, **45**, 249.

Поступила в редакцию 26.10.2011 г.

Теорія Дж.А. Ола та гетерогенний каталіз

К.І. Патрляк, Л.К. Патрляк

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1; тел. 559-70-93; факс: (044) 559-98-00*

Проаналізовано першоджерела, з яких випливає, що ідеї Дж. А. Ола, остаточно сформульовані в 1973 р. для суперкислотного гомогенного каталізу, було впроваджено в теорію гетерогенного каталізу в 1982 р. На прикладі гетерогенно-каталітичних реакцій крекінгу вуглеводнів різних класів, алкілування ізобутану бутенами, ароматизації та ізомеризації *n*-гексану, диспропорціонування толуолу показано, що з урахуванням сили кислотності, стеричних і кінетичних факторів теорія Ола є вельми продуктивною для всього спектра карбоній-іонних перетворень вуглеводнів на твердих каталізаторах з погляду розкриття механізмів цих перетворень.

G.A. Olah's Theory and Heterogeneous Catalysis

K.I. Patrylak, L.K. Patrylak

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel. 559-70-93; Fax: (044) 559-98-00*

The original sources proving that G.A.Olah's idea, formulated finally in 1973 for super acid homogeneous catalysis, were introduced in the heterogeneous catalysis theory in 1982 have been analyzed. Using as examples the heterogeneous catalytic reactions of different classes hydrocarbons cracking, alkylation of isobutane with butenes, *n*-hexane aromatization and isomerization as well as the toluene disproportionation, it has been shown, that with due regard for acidity strength, steric and kinetic factors Olah's theory is very productive for the whole spectrum of carbonium ion transformations of hydrocarbons on the solid catalysts from the standpoint of disclosing the mechanisms of these transformations.