

ПРО МЕХАНІЗМ ОКИСЛЕННЯ НАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ В КОНЦЕНТРОВАНІЙ СІРЧАНІЙ КИСЛОТІ

¹*Лариса Волкова*, ²*Йосип Онейда*

¹*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, Україна, volkovlk@gmail.com*

²*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна*

В нафтохімічних процесах реакції окислення, ізомеризації, алкілування насичених вуглеводнів (RH) займають важливе місце. Поряд з пошуком нових каталізаторів [1], дослідження механізму цих реакцій, в тому числі й у відомих системах [2-7], є актуальним.

Отримані в даній роботі кінетичні результати з окислення RH в розчинах 94 %-ної сірчаної кислоти зіставлені з літературними з ізомеризації 2-метилпентану в 94 % H₂SO₄ як в гомогенних [5-6], так і гетерогенних [7] умовах і розглянуто механізми цих перетворень. В сірчаній кислоті ізомеризуються насичені вуглеводні з третинним атомом вуглецю; алкани нормальної будови й з четвертинним атомом вуглецю не ізомеризуються.

В [5-6] показано, що в розчинах 93,6 мас. % H₂SO₄ при 20 – 70 °С 2-метилпентан (2-МП) ізомеризується в 3-метилпентан (3-МП), 2,3-диметилбутан (2,3-ДМБ) і фрагментує до 2-метилпропану (*i*-C₄H₁₀, ізобутан) і 2-метилбутану (*i*-C₅H₁₂, ізопентан). Серед продуктів алканів C₁– C₃, *n*-алканів ряду C₄– C₈ й ізооктанів не виявлено.

Ці результати розглянуто авторами [6] в рамках карбокатіонного ланцюгового механізму, згідно з яким ізомеризація 2-МП починається зі стадії ініціювання – утворення й накопичення 2-метиламільних карбокатіонів за рахунок окислення 2-МП сірчаною кислотою. Позначення *i*-C_nH_{2n+2} відповідає кожному з ізомерів з трет. зв'язком С–Н. При 20 – 50 °С індукційний період (П) досягає кількох годин. Прискорити накопичення карбокатіонів і таким чином зменшити П, або повністю зняти, можливо: 1) добавками, які в сірчаній кислоті або самі швидко перетворюються в катіони, що спроможні переносити гідрид йон Н⁻ від 2-МП, наприклад антрацену, ізобутілену, пропілену, або значно швидше за саму H₂SO₄ окислюють 2-МП до катіонів, наприклад слідових кількостей сильних окисників хрому(VI), марганця(VII), кобальта(III); а також 2) підвищенням температури до 60–70 °С і в повторній реакції в тому ж розчині [5]. Наступна стадія – безпосередньо ізомеризація, скелетне перегрупування завдяки здатності трет. катіонів до переміщення карбокатіонного центра та метидної групи по ланцюгу вуглецевих атомів. На стадії продовження ланцюга в результаті взаємодії кожного з катіонів *t*-C₆H₁₃⁺ з 2-МП, або іншим джерелом Н⁻, утворюються продукти ізомеризації і регенеруються носії ланцюга. Фрагментація до *i*-C₄H₁₀ та *i*-C₅H₁₂ – наслідок розпаду самих *t*-C₆H₁₃⁺, або їх димерних продуктів взаємодії з відповідними олефінами.

Вплив на ізомеризацію початкової концентрації 2-метилпентану, [2-МП]₀, і добавок ізопентану, додаткового до самого 2-МП донора Н⁻, вивчено при 25 °С і добавках антрацену [R_AH] = (1,3 – 2,0)·10⁻³ моль·л⁻¹ [6]. При низьких [2-МП]₀ = 4·10⁻⁴ моль·л⁻¹ вихід суми ізомерів (3-МП + 2,3-ДМБ) не перевищує 50 % на 2-метилпентан, що прореагував; *i*-C₄H₁₀, *i*-C₅H₁₂ не накопичуються. При високих [2-МП]₀ = (8 – 50)·10⁻⁴ моль·л⁻¹ та низьких [2-МП]₀ = 2·10⁻⁴ моль·л⁻¹, але в присутності великих добавок ізопентану, [*i*-C₅H₁₂]₀ ~ 5·10⁻³ моль·л⁻¹ на початку процесу досягається майже 100 %-ний вихід ізомерів. Після максимуму концентрації рівноважних ізогексанів знижуються, що пов'язують з накопиченням спочатку ізобутану і далі ізопентану. При високій [R_AH] = 0,34 моль·л⁻¹ 2-метилпентан швидко окислюється, при цьому з'являються лише сліди 3-МП, 2,3-ДМБ, *i*-C₄H₁₀, *i*-C₅H₁₂.

В даній роботі кінетика конкурентних, одночасне окислення 2-х або більше RH, реакцій в розчинах 93,9 мас. % H₂SO₄ при 80 °С вивчена, як і в [5-6], кінетичним розподільчим методом, запропонованим Є.С. Рудаковим [2]:

$$-(d[RH]_G / dt) = k_{\lambda} [RH]_G [H_2SO_4] = k_{\lambda} [RH]_G, k_1 = k_{\lambda} \cdot (1 + \alpha \cdot \lambda), \alpha = [RH]_G / [RH]_L, \quad (1)$$

де $k_{\lambda} = k_{\lambda}' [H_2SO_4]$ і k_1 – спостережувана та рідиннофазна константи швидкості псевдопершого ($[H_2SO_4] \gg [RH]_L$) порядку; α – коефіцієнт рівноважного розподілу RH між газовою фазою (G) і розчином (L); $\lambda = V_G/V_L$ – відношення об'ємів двох фаз у закритому реакторі, який термостатується й інтенсивно струшується та вміщує внутрішній стандарт метан. Значення k_{λ} знаходили з витрати [RH] (концентрації в газовій фазі), за якою спостерігали ГРХ-методом, в інтегральній формі: $\ln[RH] = -k_{\lambda} \cdot \tau + \text{const}$.

В таблиці 1 наведено константи k_{λ} і k_1 для реакцій в сірчаній кислоті при двох різних початкових концентраціях $[RH]_0$. В досліді №1 при концентрації кожного із субстратів $[RH]_0 \leq 0,1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ окислення ізопентана, метилциклопентана, 3-метилгептана сірчаною кислотою проходить без індукційного періода та відповідає кінетиці 1-го порядку по [RH]. В газовій фазі реактора продукти не зафіксовані.

Таблиця 1

Спостережувані (k_1) і рідиннофазні (k_{λ}) константи швидкості реакцій RH в розчинах 93,9 мас. %-ної сірчаної кислоти при 80 °С

№ досліду	1, окислення RH без ІП			2**, ІП от 1 до 2 год				
	RH*	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	MeЦП	3-Me-C ₇ H ₁₅	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	2,3-ДМБ***	2-Me-C ₆ H ₁₃	3-Me-C ₇ H ₁₅
$k_{\lambda} \cdot 10^4$, в с ⁻¹		0,27	3,0	1,0	≤ 0,1	0,80	0,53	0,52
$k_1 \cdot 10^3$, в с ⁻¹		0,75	2,7	2,5	≤ 0,3	2,2	1,3	1,3

i*-C₄H₁₀ – 2-метилпропан (30), *i*-C₅H₁₂ – 2-метилбутан (26), 2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан (25), 2-Me-C₆H₁₃ – 2-метилгексан (22), 3-Me-C₇H₁₅ – 3-метилгептан (23), MeЦП – метилциклопентан (7,7). В дужках наведено використані величини α в 94 % H₂SO₄.Приведені константи для швидкої ділянки після індукційного періода. ***Початкова концентрація 2,3-ДМБ (~ 1·10⁻⁴ моль·л⁻¹) в 7 – 8 разів більша порівняно з $[RH]_0$ для кожного із решти субстратів в двох дослідях.

В досліді №2 в реактор з розчином 93,9 % H₂SO₄ вводили суміш парів ізопентана, 2-метилгексана, 3-метилгептана, через 25 хв – пари 2,3-диметилбутана, $[2,3\text{-ДМБ}]_0$ в 7 – 8 разів більша порівняно з $[RH]_0 \sim 0,1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ для кожного з 3-х інших субстратів. Через півгодини після введення 2,3-ДМБ в пробі з газової фази з'являється пік, час утримування (тутр) якого співпадає з тутр для аутентичного ізобутану. Для ізопентана, 2,3-диметилбутана, 2-метилгексана и менш чітко для 3-метилгептану залежності в координатах 1-го порядку по [RH], $(\ln[RH] - \tau)$, передаються двома прямими. Далі для першої прямолинійної ділянки, назвемо її індукційний період, наведено оцінки тривалості та констант швидкості реакцій:

RH (ІП, В ГОД)	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂ (~ 2)	2,3-ДМБ (~1,5)	2-ME-C ₆ H ₁₃ (~2)	3-ME-C ₇ H ₁₅ (~1)
$K_{\lambda} \cdot 10^4$ ($K_1 \cdot 10^3$), В С ⁻¹	< 10 ⁻² (< 0,1)	0,25 (0,7)	0,22 (0,6)	0,20 (0,5)

Протягом індукційного періода витрата *i*-C₅H₁₂ практично відсутня, $k_1 < 0,1 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, тоді як 2,3-диметилбутан, 2-метилгексан і 3-метилгептан витрачаються приблизно з однаковою швидкістю, $k_1 = (0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Константи k_{λ} і k_1 , отримані для другої прямолинійної ділянки швидкої витрати RH після ІП, наведені в таблиці 1. Ці константи більші порівняно з відповідними на першій ділянці для *i*-C₅H₁₂ і 2,3-ДМБ не менш ніж у 3 рази, для 2-метилгексану і 3-метилгептану не менш ніж у 2 рази; і менші порівняно з відповідними k_1 в досліді №1 для *i*-C₅H₁₂ в 2,5 рази, для 3-Me-C₇H₁₅ в 2 рази.

Кінетичні результати на всьому протязі досліду №2 для 5-х RH були оброблені також в координатах нульового порядку по [RH], ([RH] – τ). Нижче зіставлені коефіцієнти цієї кореляції (R²), перше число в колонці, з коефіцієнтами R² обробки по 1-му порядку на другій ділянці після III, друге в дужках число в колонці:

RH	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	2,3-ДМБ	2-МЕ-C ₆ H ₁₃	3-МЕ-C ₇ H ₁₅
R ²	0,996; (0,960)	0,653; (0,656)	0,937; (0,936)	0,950; (0,920)	0,944; (0,926)

Кінетика накопичення продукту ізобутану перші 3,5 год відповідає строго нульовому порядку, далі швидкість зменшується. В максимумі концентрація *i*-C₄H₁₀ на порядок нижча, ніж [2,3-ДМБ]₀ і порівнянна з [RH]₀ для інших субстратів. Коефіцієнти R² двох обробок для 4-х субстратів близькі, однак дещо кращі для нульового порядку.

Розглянемо дані таблиці 1 в рамках карболанцюгового механізму. Як в [6], введемо позначення: R_iH – ізогексани з індексом *i* = 2 (2-метилпентан); 3 (3-метилпентан); 2,3 (2,3-диметилбутан); R_jH – інші субстрати *i*-C₅H₁₂, 2-МЕ-C₆H₁₃, 3-МЕ-C₇H₁₅, MeЦП; R_kH – продукти фрагментації; відповідно до R_iH, R_jH і R_kH – третинні карбокатиони R_i⁺, R_j⁺, R_k⁺; C₁₂H₂₅⁺ – димерний катіон, C₁₂H₂₅⁺ – ізомер димерного катіону; ОІ – олефін, AlI⁺ – алільний катіон.

Зіставлено умови реакцій в сірчаній кислоті індивідуальної для 2-МП в присутності антрацену по даним [6] (колонка 1) і конкурентних RH в дослідах №1 і №2 (колонка 2):

[H ₂ SO ₄], мас. %		добавки		T, °C		[RH] ₀ ·10 ⁴ , моль·л ⁻¹	
93,6	93,9	антрацен	–	25	80	4 – 50	≤ 0,1 – 1,0

Відомо [2], що окислення RH сірчаною кислотою відповідає схемі:



Далі в залежності від початкової концентрації перетворення йдуть різними маршрутами.

В досліді №1 при [R_jH]₀ < 0,1·10⁻⁴ моль·л⁻¹ кількості катіонів R_j⁺, що утворюються, і самих R_jH не достатньо для ізомеризаційних і фрагментаційних процесів, леткі продукти не зафіксовано. Швидкість реакції відповідає 1-му порядку по [RH]. В роботах Рудакова і співр. прийнято, що частинка, яка безпосередньо окислює зв'язок С – Н, є SO₃H⁺. Припустимо, що через протонування H₂SO₄ і подальший відрив H₂O утворюються дві частинки:

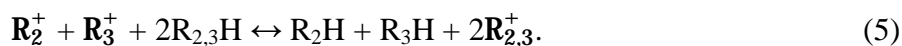


які разом з молекулою вихідної H₂SO₄ можуть далі вступати в реакції з RH за двома механізмами (а і б), відриваючи атом Н (а), або гідрид йон (б). Використовуючи напівемпіричний квантово-хімічний метод розрахунку PM3 (пакет MOPAC2016) оцінили термодинамічні характеристики цих 3-х частинок і параметри реакцій 2,3-ДМБ з їх участю за двома механізмами. Величини ентальпій (ΔH, ккал/моль) реакцій показують, що в механізмах а і б активнішою за H₂SO₄ (30,4, а; 187,3, б) є H₃SO₄⁺ (21,2, а; 12,3, б) і найактивнішою SO₃H⁺ (10,0, а; -24,2, б). Реакції відриву H⁻ з утворенням карбокатиона є суттєво вигідніші.

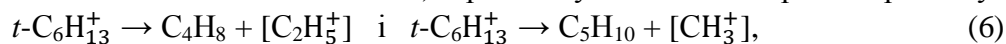
В досліді №2 при [R_{2,3}H]₀ ~ 1·10⁻⁴ моль·л⁻¹ і [R_jH]₀ ~ 0,1·10⁻⁴ моль·л⁻¹ спостерігається III, протягом якого ~ з однаковою швидкістю утворюються катіони R_j⁺ і R_{2,3}⁺; останні в концентрації, достатньої для початку карболанцюгового процесу ізомеризації до R₂⁺ і R₃⁺:



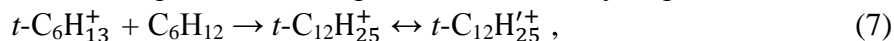
Перенос ланцюга, де кожен з трьох R_i⁺ відриває H⁻ від R_{2,3}H з утворенням продуктів ізомеризації, R₂H і R₃H, і регенерацією R_{2,3}H та носіїв ланцюга R_{2,3}⁺, представлено на схемі:



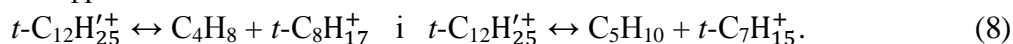
Паралельно до ізомеризації карбокатиони беруть участь ще в 2-х процесах. 1) Перебуваючи в рівновазі з олефінами, \mathbf{R}_i^+ (або \mathbf{R}_j^+ і на пізніх стадіях \mathbf{R}_k^+) $\leftrightarrow \text{O}1 + \text{H}^+$, гинуть в результаті утворення алільних катіонів, \mathbf{R}_i^+ (\mathbf{R}_j^+ , \mathbf{R}_k^+) + O1 $\rightarrow \mathbf{R}_i\mathbf{H}$ ($\mathbf{R}_j\mathbf{H}$, $\mathbf{R}_k\mathbf{H}$) + Al⁺, які переходять в стабільні циклоалкенільні катіони. 2) Фрагментують шляхом прямого розпаду:



або через алкілування олефінів з ізомеризацією димерних катіонів, що утворюються



і далі розпадаються на фрагменти:



Олефіни C_4H_8 і C_5H_{10} , що утворюються, далі переходять в ізобутан та ізопентан в результаті протонування й переносу H^+ , як в рівнянні (5). Карбокатиони $t\text{-C}_8\text{H}_{17}^+$ і $t\text{-C}_7\text{H}_{15}^+$, можливо, перетворюються в ізооктани ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$) та ізогептани ($i\text{-C}_7\text{H}_{16}$). Ізоалкани ряду $\text{C}_4 - \text{C}_8$ приймають участь в процесах, розглянутих для $\mathbf{R}_i\mathbf{H}$ і $\mathbf{R}_j\mathbf{H}$. Катіони CH_3^+ і C_2H_5^+ швидко приєднуються до олефінів, або переходять в алкілсульфати, метан й етан не утворюються.

Використаний метод не дозволяє хроматографічно розділити ізомери RH, тому вимірювані концентрації 2,3-диметилбутану, 2-метилгексану і 3-метилгептану складаються відповідно з сум всіх можливих ізомерів $\{[2,3\text{-ДМБ}] + [2\text{-МП}] + [3\text{-МП}]\}$, а також з можливих продуктів $\sum_{i=1}^n [i - \text{C}_7 \text{H}_{16}]$ і $\sum_{i=1}^n [i - \text{C}_8 \text{H}_{18}]$, що знижує спостережувану константу для цих трьох субстратів. Дійсно, для 3-Ме- C_7H_{15} k_1 в досліді №2 в 2 рази менше, ніж при відсутності ізомеризації в досліді №1. Непряме підтвердження утворення продукту (прод.) ізопентану, який переходить в газову фазу реактора, де знаходиться субстрат (суб.) $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, є зниження константи за рахунок підвищення вимірюваної поточної концентрації ізопентану, $[i\text{-C}_5\text{H}_{12}] = [i\text{-C}_5\text{H}_{12}]_{\text{суб.}} + [i\text{-C}_5\text{H}_{12}]_{\text{прод.}}$. Перші 2 год витрати $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ практично не має, після III його константа швидкості \sim в 2,5 рази менше, ніж в досліді №1. Коли накопичення \mathbf{R}_i^+ стає швидкість лімітуючою стадією, кінетика краще відповідає порядку по $[\mathbf{R}_i\mathbf{H}]$ нульовому, або проміжному між нульовим і 1-м для субстратів і нульовому для продукта $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$.

Результати цієї роботи узгоджуються з даними [5-6] і дозволяють зробити такі висновки. 1) В гомогенних умовах в 94 % H_2SO_4 ізогексани ізомеризують до зміни розгалуженості, метилпентани \leftrightarrow диметилбутан, і фрагментують до $i\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$, де $n = 4, 5$ і $7, 8$, як в умовах індивідуальної [5-6], так і конкурентних реакцій при $[\text{RH}]_0 = (1 - 50) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹, достатньої для карболанцогових перетворень. При $[\text{RH}]_0 \leq 0,1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ RH окислюються без ізомеризації. Активна частинка є SO_3H^+ . 2) В гетерогенних умовах при відношенні об'ємів $\text{RH}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$ впродовж всього процесу [RH] в H_2SO_4 максимальна. При надлишку донорів H^+ швидкість переносу H^+ вища, тривалість життя \mathbf{R}^+ нижча, ніж в гомогенних умовах, 2-МП ізомеризується до 3-МП; 2,3-ДМБ і продукти фрагментації відсутні [7].

Література

- [1] Rana M.S. Heavy Oil Refin. Proces. Petrochemicals: A Role of Catalysis. Recent Adv Petrochem Sci. 2017. 2(1).
- [2] Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наук. думка, 1985. 248 с.
- [3] Periana R.A., Taube D.J., Evitt E.R., Loffler D.G. *et al.* // Science. 1993. Vol. 259 P. 340.
- [4] Chempath S., Bell A. T. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N14. P. 4650.
- [5] Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Тищенко Н.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1344.
- [6] Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Тищенко Н.А. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 3. С. 579.
- [7] Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. – М.: Химия, 1982. 336 с.