

УДК 544.43

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИМЕТИЛПЕНТАНОВ ИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ В ЖИДКОФАЗНОМ АЛКИЛИРОВАНИИ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ

© 2024 г. Е. А. Кацман^а, *^аМИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: katsman@aha.ru

Поступила в редакцию 29.08.2024 г.

После доработки 23.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Изучена последовательность образования изомеров триметилпентана (ТМП) при жидкофазном взаимодействии бутилтрифлатов и бутенов с изобутаном. В составе продуктов алкилирования доля изомеров триметилпентана при гомогенном взаимодействии в изобутане лежит в ряду $2,2,4 > 2,3,4 > 2,3,3 > > 2,2,3$, а в двухфазной системе изобутан–трифликовая кислота — $2,3,4 > 2,3,3 > 2,2,4 > > 2,2,3$. При увеличении времени реакции изомерный состав приближается к составу обычного товарного продукта главным образом за счет изомеризации 2,3,4- и 2,3,3-изомеров в 2,2,4-изомер. Обсуждены особенности возможных механизмов образования первичных продуктов реакции. Ими являются в случае бутенов 2,2,4- и 2,2,3-ТМП, а в случае бутилтрифлатов — 2,3,4- и 2,3,3-ТМП.

Ключевые слова: алкилирование, изобутан, бутены, трифликовая кислота, триметилпентаны, изомерный состав, первичные продукты, топологический анализ, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0453881124040098, EDN: RHLKDQ

ВВЕДЕНИЕ

Жидкофазное алкилирование изобутана олефинами является одним из важнейших крупнотоннажных процессов получения высокооктановых компонентов бензинов [1]. С текущим положением в этой области можно ознакомиться в [2]. Кинетике, механизму и технологии процесса посвящено много работ прошлого века [3]. Тем не менее, важные детали этой сложной реакции остаются до сих пор неясными. Так еще Л. Олбрайт (L. Albright) [3] отметил, что образование существенного количества триметилпентанов с RON более 100 в “двухстадийном гомогенном” алкилировании изобутана бутенами в присутствии башенной серной кислоты многообещающее, но не имеет научного объяснения. Положение с тех пор не изменилось. “Двухстадийным” Олбрайт называл процесс, в котором на первой стадии синтезируют бутилсульфаты

в органической среде, а затем на второй стадии каталитически разлагают их в с использованием башенной серной кислоты с образованием продуктов — алкилата. “Гомогенно-каталитическим” процесс называют традиционно, хотя имеются две жидкие фазы.

В настоящее время в представлениях о механизме рассматриваемой реакции господствует общеизвестный цепной механизм Л. Шмерлинга (L. Schmerling) [4]. Он включает две стадии продолжения цепи: А) присоединение молекулы изобутена (пример) к трет-бутилкатиону с образованием изооктилкатиона C_8^+ , Б) перенос гидрид-иона от молекулы изобутана к этому катиону с появлением молекулы изопарафина C_8 и регенерацией трет-бутилкатиона. Зарождение цепи относят к стадии В): присоединение протона к молекуле изобутена с выделением трет-бутилкатиона. Обрыв цепи может происходить многими способами, например, снижением кислотности, сопровождающимся депротонированием трет-бутилкатиона до изобутена.

Этот механизм объясняет образование 2,2,4-изооктана при алкилировании изобутана

Сокращения и обозначения: ТМП — триметилпентан(ы), TfOH — трифликовая кислота, Tf — трифлат, TfOR — бутилтрифлаты, RON — октановое число по исследовательскому методу; TEAT — триэтиламмоний трифлат; ASO — кислото-растворимое масло.

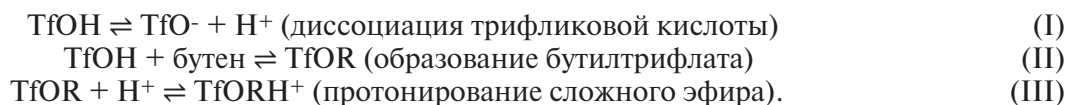
изобутином. Если применяют другие бутены, преимущественное выделение 2,2,4-изооктана требует включения дополнительных стадий. Во-первых, это общеизвестная кислотнокатализируемая изомеризация линейных бутенов в изобутилен. Во-вторых, это перенос молекулы водорода от молекулы изобутана к молекуле бутена. В результате в реакцию вступает изобутилен, а не исходный олефин. Такой процесс традиционно называют самоалкилированием. Оно приводит к появлению побочного продукта бутана и перерасходу изобутана. В-третьих, можно предполагать изомеризацию первичных продуктов реакции в 2,2,4-изооктан. Ниже +40°C 2,2,4-изооктан является наиболее выгодным по свободной энергии изомером среди изооктанов. Реакция изомеризации может рассматриваться как негативно влияющая на качество алкилата, поскольку RON других триметилпентанов (ТМП) выше 100.

Механизм Л. Шмерлинга обеспечивает качественное понимание некоторых особенностей протекания реакции алкилирования изобутана бутенами в присутствии многих суперкислот: башенной серной, сухой фтористоводородной, сухой хлористоводородной, фторсульфоновой

и перфторалкилсульфоновых кислот. Это касается и суперкислотных катализаторов иной природы, например, ионных жидкостей и гетерогенных катализаторов. При этом 1- и 2-бутены дают практически идентичные продукты, поскольку образуют с протоном вторичный карбениевый катион. Построение адекватной кинетической модели реакции жидкофазного гомогенно-каталитического алкилирования изобутана вторбутенами (катализатор — трифликовая кислота) императивно потребовало включения в ее механизм кислотно-каталитической реакции вторбутен трифлата с изобутином [5]. В этой модели фигурирует сумма изооктанов (такой прием в литературе называется лампингом). Управление качеством алкилата требует введения в модель всех 4-х индивидуальных изомеров.

Механизм Л. Шмерлинга не объясняет почти полное отсутствие 2,2,3-ТМП, который, согласно этому механизму, должен быть среди первичных продуктов, а также значительное, особенно в “двухстадийном алкилировании”, образование 2,3,4-ТМП и 2,3,3-ТМП [3, 4].

Рассмотрим обратимые реакции, протекающие в этой среде.



Здесь TfORH^+ — протонированная по атому кислорода молекула TfOR .

Суперкислотная среда подразумевает низкое содержание донорных соединений, прежде всего воды. В такой среде кислотная диссоциация (I) смещена влево [6]. Образование сложного эфира (II) при избытке бутена идет быстро и практически полностью [7]. Это является теоретической основой для предварительного синтеза эфира — первой стадии “двухстадийного алкилирования”. В суперкислотной среде он будет подвергаться обратимому протонированию по паре электронов атома кислорода как наиболее основному (электронодонорному) объекту в реакционной системе. Этому же способствует очень высокая, около 10^{14} , кислотность TfOH .

По поводу реакции (III) следует отметить, что TfORH^+ есть не что иное, как допускаемая идеями В.Б. Казанского [8] форма существова-

ния карбениевого катиона в среде суперкислоты. Вероятно, равновесие реакции (III) смещено влево. Молекулу кислоты можно рассматривать в качестве сольватирующего агента для карбениевого катиона. Иными словами, TfORH^+ — это изомерная форма $\text{TfOH} \cdot \text{R}^+$. Можно предположить, что взаимодействие такого реагента с изобутином протекает иначе, чем с олефином, то есть не по механизму Л. Шмерлинга и, возможно, не по цепному механизму.

Ранее опубликовано обоснованное мнение [5, 7], что втор-бутилтрифлат способен реагировать с изобутином (IB) с образованием ТМП по суммарному уравнению



Вследствие высокой скорости и обратимости реакции (II) сложно различить участие в алкилировании олефина и бутилтрифлата. Экспери-

ментальные данные по образованию индивидуальных изомеров изооктана могут предоставить такую возможность.

Целью настоящей работы является экспериментальное обоснование прямого участия бутилтрифлата в алкилировании изобутана бутенами-2 путем изучения изомерного состава триметилпентанов, получающихся при различных условиях проведения реакции, а также обсуждение топологии и механизма их образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения экспериментов, устройство реактора, реактивы, оборудование и методики анализа продуктов реакции описаны в [5]. Для идентификации и калибровки использовали стандартные образцы изомеров ТМП производ-

ства фирмы “Merk”. Реакцию алкилирования проводили двумя способами.

Способ 1. Синтез втор-бутилтрифлата осуществляли медленным добавлением недостатка трифликовой кислоты к охлаждаемым сухим льдом 2-бутенам при сильном перемешивании и охлаждении. Мольное соотношение кислоты к бутенам: 0.85 и 0.9:1; температура: -35 и -20°C . Затем, не прекращая охлаждения и перемешивания, добавляли изобутан. Мольное соотношение изобутана к исходным бутенам составляло $5 \div 50 : 1$. Далее температуру в реакторе быстро поднимали до заданного значения и запускали секундомер. Отбор проб выполняли в заданные моменты времени в пробники с заранее введенным раствором бикарбоната натрия для остановки реакции. По данным [5] реакция протекает в кинетическом режиме. В ходе нее благодаря образованию трифликовой кислоты по реак-

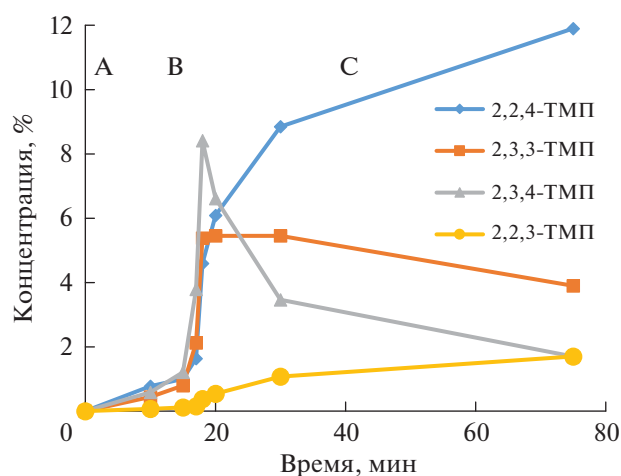


Рис. 1. Зависимость концентрации изомеров ТМП от времени реакции. $IB : Bu = 5.5$; $TfOH : Bu = 0.85$; $T = -35^{\circ}\text{C}$.

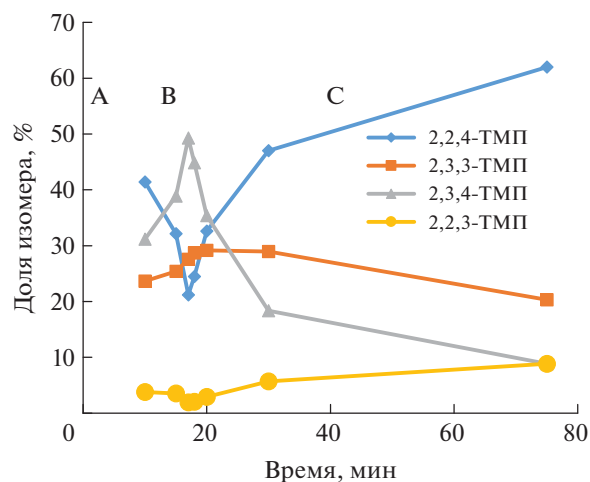


Рис. 2. Зависимость доли изомеров ТМП от времени реакции. $IB : Bu = 5.5$; $TfOH : Bu = 0.85$; $T = -35^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1. Зависимость состава ТМП от условий проведения реакции алкилирования изобутана бутенами-2 в присутствии трифликовой кислоты с добавкой воды

№	IB/Bu	TfOH/Bu	TfOH/IB	$T, ^{\circ}\text{C}$	$C_{H_2O}, \text{м. д.}$	$-\text{H}_0^*$	$\tau, \text{мин}$	Состав ТМП, %			
								2,2,4	2,3,3	2,3,4	2,2,3
1	11	10	0.91	-20	0.10	12.9	2	60	17	22	1
2	11	10	0.91	-20	0.16	12.3	2	52	22	24	2
3	110	10	0.091	-20	0.17	12.2	1	45	25	23	7
4	11	1.5	0.14	-15	0.23	11.8	5	40	29	20	11
5	11	1.5	0.14	-15	0.26	11.7	5	39	29	20	12
6	11	1.5	0.14	-15	0.30	11.3	5	39	31	20	10
7	11	2	0.18	-15	0.31	11.2	5	39	32	21	8
8	11	5	0.45	-15	0.36	10.8	5	43	31	23	3

*Кислотность по Гаммету.

Таблица 2. Зависимость состава ТМП от условий проведения реакции алкилирования изобутана бутенами-2 в присутствии трифликовой кислоты с добавкой ASO или TEAT

№	IB/Bu	TfOH/Bu	TfOH/IB	T, °C	C _{доб} , м. д.	–H _o	τ, мин	Состав ТМП, %			
								2,2,4	2,3,3	2,3,4	2,2,3
ASO											
1	22	5	0.23	–30	0.136	11.1	60	27	47	24	2
2	22	20	0.91	–30	0.137	11.1	60	33	40	25	2
3	22	20	0.91	–20	0.137	11.1	60	36	38	23	3
4	55	20	0.36	–30	0.162	10.3	60	37	37	21	5
5	22	5	0.23	–20	0.162	10.3	60	35	40	19	6
6	22	20	0.91	–30	0.162	10.3	60	34	40	23	3
TEAT											
7	11	10	0.91	–20	0.198	10.8	30	31	43	24	2

ции (IV) в системе появляется кислотная фаза. Результаты проиллюстрированы рис. 1 и 2.

Способ 2. В реактор при заданной температуре и перемешивании последовательно загружали изобутан, бутены и заранее подготовленный раствор регулятора кислотности в трифликовой кислоте. Соотношение изооктана к бутенам составляло 11÷110 : 1, кислоты к бутенам – 1.5÷20 : 1; температура: –30, –20 и –15°C. В качестве регулятора кислотности применяли воду, триэтиламмоний трифлат (TEAT) и кислоторастворимое масло (ASO) [9]. В ходе реакции в заданные моменты времени отбирали пробы органической фазы для анализа. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

В реакционных смесях не обнаружен изобутилен и *n*-бутан. При добавлении изобутена в систему он вступает в реакцию моментально. При добавлении в систему *n*-бутана его содержание остается неизменным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По способу 1 реакция начинается в однофазной системе. По мере ее протекания полностью расходуются бутены, которые связывают по реакции (II) свободную TfOH. Затем в системе появляется вторая (кислотная) фаза. Это приводит к существенному ускорению реакции. Из рис. 1 видно, что в ходе реакции отчетливо наблюдаются три периода.

В периоде А реакция идет в жидкой однофазной системе с небольшим ускорением во времени. Это происходит за счет постепенного увеличения равновесной концентрации кислоты по реакции (II). Наблюдается расход бутенов, которые полностью превращаются в целевые ТМП с селективностью до 70% и побочное ASO (кислоторастворимое мас-

ло) [10]. Существенной изомеризации ТМП по данным ГЖХ и ЯМР не обнаружено. Вероятно, экспозиция для этого недостаточна. Скорость образования и концентрации изомеров лежат в ряду 2,2,4 > 2,3,4 > 2,3,3 >> 2,2,3.

В начале периода В органическая фаза пере-сыщается получающейся по реакции (IV) TfOH. Появляется и растет в объеме кислотная фаза, поэтому реакция существенно ускоряется. За период В полностью расходуются TfOR, заканчивается алкилирование, и с высокой селективностью образуется основное количество ТМП. Скорость образования и концентрации изомеров лежат в ряду 2,3,4 > 2,3,3 > 2,2,4 >> 2,2,3.

В периоде С наблюдается относительно медленное изменение концентраций изомеров ТМП, обусловленное протеканием реакций изомеризации. Продукты кислотно-каталитического крекинга при этом отсутствуют. Изомеризация протекает высокоселективно. В конечном состоянии системы должно установиться равновесие, время достижения которого существенно превышает длительность эксперимента. Видно, что доля 2,2,4-ТМП и 2,2,3-ТМП монотонно растет, доля 2,3,4-ТМП и 2,3,3-ТМП – монотонно падает. При этом 2,2,3-ТМП остается минорным продуктом, его доля составляет 9% от суммы ТМП на 75-той минуте реакции.

По способу 2 алкилирование проводили в двухфазной системе с практически постоянным соотношением фаз и регуляторами (модераторами) кислотности в кислотной фазе. В отсутствие регуляторов кислотности реакция протекает слишком быстро для наблюдения. Известно, что скорость алкилирования прямо пропорциональна величине кислотности [5]. Кислотность регулировали в двух целях. Во-первых, для замедления целевой

реакции и изомеризации ТМП, чтобы получить достаточно подробные данные, причем, как выяснилось, таким способом можно практически остановить изомеризацию ТМП без остановки алкилирования. Во-вторых, для сравнения с сернокислотным алкилированием, которое протекает в области кислотности не выше 10^{10} . Отметим, что по нашим данным при кислотности около 10^8 (трифторуксусная кислота) ни алкилирование, ни изомеризация не происходят. Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Полученные данные позволяют сделать заключение об основных направлениях образования индивидуальных ТМП из бутилтрифлатов. При реакции бутенов с изобутаном в среде изобутана в периоде А смесь ТМП содержат ~41% 2,2,4-ТМП, ~31% 2,3,4-ТМП, ~24% 2,3,3-ТМП и ~4% 2,2,3-ТМП. При реакции бутилтрифлатов с изобутаном в среде изобутана в присутствии кислотной фазы высокой кислотности (10^{13} – 10^{14}) формируемые в периоде В ТМП содержат ~49% 2,3,4-ТМП, ~28% 2,3,3-ТМП, ~21% 2,2,4-ТМП и ~2% 2,2,3-ТМП ГП. Другими словами, именно в представленном порядке по скорости накопления располагаются претенденты на первичные продукты: 2,3,4-ТМП, 2,3,3-ТМП, 2,2,4-ТМП. В гомогенной системе периода А порядок претендентов иной: 2,2,4-ТМП, 2,3,4-ТМП, 2,3,3-ТМП.

Рассмотрим результаты, полученные с использованием кислотной фазы с модераторами кислотности. Для корректного обсуждения этих данных отметим некоторые важные особенности примененных модераторов. ASO является олигомерным углеводородом с циклопентадиеновыми группами, за счет обратимого связывания которыми протонов он растворяется в суперкислотной среде [10]. Это хорошо изученный побочный продукт производства алкилата, который совместно с водой является основной причиной дезактивации кислотного катализатора за счет уменьшения его кислотности [8]. Вещество TEAT — это соль, которая при растворении в полярной фазе подвергается электролитической диссоциации с выделением трифлатаниона, способного обратимо связывать протоны. Вода является донорным веществом, понижающим кислотность за счет обратимого взаимодействия с протонами и молекулами кислот, что можно рассматривать как сольватацию. По представленным ниже данным установлено, что природа модератора кислотности заметной роли не играет.

В табл. 1 показаны изомерные составы ТМП при проведении реакции в двухфазной систе-

ме с водой в качестве модератора кислотности. Интервал кислотности охватывает два порядка. Бутены конвертируют полностью. Видно, что при различных условиях реакции ведущую роль в определении состава изомерного ТМП играет экспозиция, т.е. сочетание кислотности, соотношения кислотной и органической фаз, температуры и времени контакта. Имеется сходство с поведением состава ТМП в периоде С: наибольшее содержание 2,2,4-ТМП наблюдается при максимальной кислотности (табл. 1, строка 1). Отметим близкое сходство найденных нами составов ТМП с составами сернокислотного [11], фтористоводородного [12] и прочих упомянутых выше алкилатов. Это можно рассматривать как свидетельство в пользу близкой природы сравниваемых процессов, хотя кислотность серной кислоты существенно ниже, чем обводненной трифликовой кислоты (табл. 1, строка 8). Привлекают внимание существенные концентрации 2,2,3-ТМП в области средних значений кислотности (табл. 1, строки 3–7). Дело в том, что при любом кислотно-каталитическом алкилировании изобутана бутенами он получается в очень малых количествах. Создается обоснованное впечатление, что этот изомер образуется из 2,3,4-ТМП и 2,3,3-ТМП в интервале экспозиции, когда они еще не успели существенно подвергнуться изомеризации в 2,2,4-ТМП. Об этом же свидетельствует зависимость от времени концентрации 2,2,3-ТМП на рис. 1 и 2 в периоде С, где она достигает 9% от суммы ТМП. При увеличении кислотности его практически не остается (табл. 1, строка 1). Понятно, что он подвергается изомеризации в 2,2,4-ТМП. При этом 2,2,3-ТМП формально является ожидаемым первичным продуктом реакции по механизму Л. Шмерлинга. Мы вполне обоснованно полагаем, что оптимизация условий проведения реакции способна довести содержание 2,2,3-ТМП до 20% от суммы ТМП.

Рассмотрим данные опытов в присутствии модераторов ASO и TEAT (табл. 2). Они охватывают более низкие значения кислотности и более высокие времена контакта, чем для воды в качестве модератора, и не противоречат им по результатам. В этих условиях степень изомеризации 2,3,4-ТМП и 2,3,3-ТМП в менее ценный изомер 2,2,4-ТМП умеренная. Более того, как следует из данных строк 4–5 этой таблицы, уменьшение соотношения кислотной фазы к фазе изобутана ожидаемо приводит к повышению содержания 2,2,3-ТМП.

Полученные результаты согласуются с известными данными о том, что в условиях избытка серной кислоты к олефину ($\sim 5\div 15$), когда олефин в основном связан в эфир, в начале реакции преимущественно образуются 2,3,3- и 2,3,4-ТМР [3]. Затем состав ТМР меняется, и в нем в соответствии с термодинамикой накапливается 2,2,4-ТМР. Если сернокислотный эфир синтезировать предварительно, то доля 2,3,3- и 2,3,4-изомеров в ТМР еще более возрастает [3].

Сформулируем гипотезы о механизме образования наблюдаемых изомеров ТМР при кислотном-каталитическом алкилировании изобутана бутенами. Прежде всего, для эффективного отсеечения непродуктивных идей проведем топологический анализ исследуемого процесса без включения промежуточных стадий. Это тем более полезно ввиду простоты объектов.

Итак, в молекуле изобутана есть два типа связей С–Н и один тип связей С–С. Молекула бутена либо линейная, либо разветвленная. Среди продуктов соединения этих скелетов есть два изомера ТМР, а именно: 2,2,3- и 2,2,4-ТМР. Среди продуктов внедрения скелетов бутена в скелет изобутана тоже есть два изомера ТМР, а именно: 2,3,3- и 2,3,4-ТМР. В этой паре 2,3,3-ТМР является минорным. Из изложенного выше материала понятно, что причины его минорности заключаются в относительно высокой свободной энергии образования (термодинамика), а также относительно низкой скорости образования и большой скорости изомеризации в 2,2,4-ТМР (кинетика). В отличие от термодинамической составляющей на кинетическую можно повлиять путем изменения характеристик катализатора.

Перейдем к ключевому вопросу о происхождении первичных продуктов взаимодействия изобутана с бутилтрифлатом. По полученным данным ими являются 2,3,4- и 2,3,3-ТМР. Именно они составляют более 75% ТМР, образующихся при контакте бутилтрифлата с фазой трифликовой кислоты. Можно видеть, что они топологически соответствуют по структуре продуктам внедрения изобутилтрифлата и бутилтрифлата, соответственно, в С–С-связь молекулы изобутана. Оба эфира присутствуют в реакционной смеси, причем изобутилтрифлат, как энергетически более выгодный, может быть продуктом изомеризации как олефина, так и эфира [7]. Внедряющимся атомом углерода в молекулах эфиров является тот, с которым соединен трифлат. Вопрос о том, атакует ли молекулу изобутана карбениевый катион TfOH R^+ или трет-бутилкарбениевый ка-

тион подвергается атаке молекулой эфира, не получает однозначного ответа. Здесь требуется теоретический анализ с применением расчетных методов. Учитывая погрешность таких расчетов, более определенного ответа ожидать не следует. Однако, исходя из общепринятых сведений о механизмах органических реакций, можно предположить, что в процессе атаки на молекулу изобутана TfOH R^+ превращается в соответствующий карбен с выделением молекулы кислоты и протона. Для карбенов реакции внедрения в С–С-связь общеизвестны. Поэтому можно полагать этот вариант механизма возможным. Он не является цепным. Однако более предпочтителен классический цепной механизм реакции трет-бутилкатиона и бутилтрифлата с образованием промежуточного донорно-акцепторного комплекса, что обеспечивает требуемый для такого взаимодействия эффект сближения. Учет возможности участия карбенов в предлагаемом механизме концептуально сближает его с идеями, высказанными в [8] для механизмов гетерогенных реакций карбениевых ионов.

Отметим, что предложенный В.Б. Казанским механизм сернокислотного алкилирования изобутана бутенами также предусматривает прямое участие сложного эфира. Изобутан реагирует с сольватированным серной кислотой карбениевым катионом, изомерным протонированной форме эфира, т.е. карбониевому катиону. Предполагается, что реакция нецепная, образование эфира протекает медленно, первичным продуктом реакции является 2,2,4-ТМР, а другие изомеры появляются путем его изомеризации. К сожалению, это противоречит экспериментальным данным о быстром образовании эфира, а также термодинамическому ограничению на реакции изомеризации, согласно которому каждая из них в любой момент времени идет в сторону равновесного состава.

Возвратимся теперь к механизму Л. Шмерлинга. В периоде А (рис. 1 и 2) в изобутане растворены бутилтрифлат и бутены. За время этого периода бутены реагируют полностью. После их израсходования начинается период В. Первое место по скорости образования в периоде А занимает 2,2,4-ТМР. Как изложено выше, это результат присоединения изобутена к трет-бутилкатиону. Формирование 2,2,3-ТМР, значительно менее выгодного по термодинамике изомера, медленно образующегося и быстро изомеризующегося в 2,2,4-ТМР, все же имеет место. Его доля в ТМР составляет около 4%. Таким

образом, механизм Л. Шмерлинга подтверждается. Конечно, рассмотренная однофазная среда (раствор в изобутане) не является адекватной моделью двухфазной среды промышленных установок. Тем не менее, близость изомерного состава ТМП сернокислотного и прочих процессов к полученным нами составам говорит об общем механизме реакции. При этом в случае фтористоводородной, хлористоводородной или подобных им бескислородных кислот в роли эфиров выступают 2-замещенные алкилы [3].

Для сернокислотного процесса важную роль играет относительно низкая величина кислотности (около 10^{10}). С одной стороны, это обуславливает меньшую скорость реакций изомеризации ТМП и большее участие классического механизма Л. Шмерлинга, поскольку в системе выше доля свободных олефинов. С другой стороны, в традиционном процессе велико время контакта углеводородов с кислотой при разделении фаз. Это способствует протеканию побочных реакций.

Разнообразные составы алкилатов, образующихся на всех перечисленных в статье катализаторах, объясняются совместным участием олефинов и эфиров в формировании первичных продуктов и их последующей изомеризацией в направлении равновесного соотношения изомеров.

В свете полученных результатов становится понятным физико-химический смысл некоторых общеизвестных рекомендаций по повышению RON алкилата и одновременному сокращению расхода катализатора [3]. Они состоят в повторном применении использованного кислотного катализатора, кислотность которого понижена присутствием ASO и воды, а также уменьшении времени контакта. Это дает возможность снижать активность катализатора в изомеризации ТМП практически без потери активности в основной реакции, поскольку скорость последней многократно выше. Сохраняются ценные первичные продукты 2,3,4- и 2,3,3-ТМП, и даже, как показано в настоящей работе, можно увеличить выход 2,2,3-ТМП.

Если ставится производственная задача производить товарный продукт с высоким содержанием высокооктановых изомеров, требуется обеспечить преимущественное связывание бутенов в эфиры до их контакта с кислотной фазой и ограничение экспозиции образовавшихся ТМП кислотной фазой. Эти на первый взгляд противоречивые задачи являются выполнимыми в условиях промышленного производства. Например, в промышленном

реакторе решают задачу ограничения скорости выделения реакционного тепла распределенной по ячейкам реактора подачей бутенов [11]. Подобным образом можно подходить и к оптимизации условий реакции синтеза ТМП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное изучение последовательности образования изомеров ТМП при жидкофазном кислотно-каталитическом взаимодействии бутилтрифлатов с изобутаном в присутствии фазы трифликовой кислоты показало, что 2,3,4- и 2,3,3-ТМП являются первичными продуктами реакции. При увеличении времени контакта изомерный состав ТМП приближается к составу обычного товарного продукта в основном за счет изомеризации 2,3,4- и 2,3,3- изомеров в 2,2,4-ТМП. В отсутствие фазы кислоты или при ее низкой кислотности превалирует 2,2,4-ТМП. Рассмотрена топология формирования изомеров ТМП из бутенов и из бутилтрифлатов. Предложен механизм синтеза ТМП из бутилтрифлатов в присутствии кислотной фазы. Подтвержден механизм Л. Шмерлинга кислотно-каталитического образования ТМП из изобутана и бутенов. Обсуждены возможности управления составом получаемой смеси ТМП, включая 2,2,3-изомер. Для 2,2,3-, 2,3,4- и 2,3,3-изомеров ТМП величина RON составляет 110, 103 и 106 соответственно [13].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Российского технологического университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

БЛАГОДАРНОСТИ

С признательностью отмечаю, что О.Н. Темкин проявил интерес к этой работе, и его советы оказали благотворное влияние на формирование настоящей статьи. Приношу глубокую благодарность вед. научн. сотр. В.Я. Данюшевскому за детальную и конструктивную критику, ст. научн. сотр. Л.В. Овсянниковой и научн. сотр. Э.А. Жлобич за отличное исполнение сложного эксперимента.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xin Z., Jiang H., Zhang Z., Chen Y., Wang J. Kinetic Model of Olefins/Isobutane Alkylation Using Sulfuric Acid as Catalyst // *ACS Omega*. 2022, 7, 9513–9526. DOI: 10.1021/acsomega.1c06850
2. Velázquez H., Cervantes-Martínez S., Martínez-Angel E.A., Gonzalo Hernández-Cortez J., Martínez-Palou R. Production of Alkylate Gasoline Using Methanesulfonic Acid as a Green Catalyst in the Presence of Real Refinery Hydrocarbon Mixtures // *Energy & Fuels*. 2024. V. 38. № 11. P. 10062. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00786>
3. Industrial and Laboratory Alkylations. Eds. L.F. Albright, A.R. Goldsby. Washington: American Chemical Society, 1977. 462 p.
4. Schmerling L. The Mechanism of the Alkylation of Paraffins // *J. Am. Chem. Soc.* 1945. V. 67. № 10. P. 1778. DOI: 10.1002/9780470421604
5. Berenblyum A.S., Katsman E.A., Hommeltoft S.I. Mathematical Description of Isobutane Alkylation with Butenes in the Presence of Trifluoromethanesulfonic Acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 6988.
6. Sampoli M., Marziano N.C., Tortato C. Dissociation of trifluoromethanesulfonic acid in aqueous solutions by Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 20. P. 7252.
7. Hommeltoft S.I., Ekelund O., Zavilla J. Role of ester intermediates in isobutane alkylation and its consequences for the choice of catalyst system // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. № 9. P. 3491.
8. Kazansky V.B., Abbenhuis H.C.L., van Santen R., Vorstenbosch M.L.V. NMR study of the role of isopropylsulfates in the two-step “conjunct oligomerization” of propylene and isopentane—propylene alkylation catalyzed by 95% sulfuric acid // *Catal. Lett.* 2000. V. 69. № 1. P. 51. DOI: 10.1023/A:1019089016058
9. Katsman E.A., Berenblyum A.S., Zavilla J., Hommeltoft S.I. Poisoning Effect of Acid Soluble Oil on Triflic Acid-Catalyzed Isobutane Alkylation // *Kinet. Catal.* 2004. V. 45. № 5. P. 676. DOI: 0023-1584/04/4505- 0676
10. Berenblyum A.S., Ovsyannikova L.V., Katsman E.A., Zavilla J., Hommeltoft S.I., Karasev Yu.Z. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid. Part I. Acid soluble oil composition and its poisoning effect // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 232. P. 51.
11. Nurmakanova A.E., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Dolganov I.A., Boychenko S.S. Predicting Alkylate Yield and its Hydrocarbon Composition for Sulfuric Acid Catalyzed Isobutane Alkylation with Olefins Using the Method of Mathematical Modeling // *Procedia Chem.* 2015. V. 15. P. 54.
12. Wang P., Wang D., Xu C., Liu J., Gao J. Ab initio calculations on the mechanism of isobutane and 2-butene alkylation reaction catalyzed by hydrofluoric acid // *Catal. Today*. 2007. V. 125. № 3. P. 263. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.04.003
13. Perdih A., Perdih F. Chemical Interpretation of Octane Number // *Acta Chim. Slov.* 2006. V. 53. P. 306.

The Formation Mechanism of Trimethylpentanes from Esters in Liquid Phase Alkylation of Isobutane with Butenes

E. A. Katsman^{1, *}

¹RTU MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Vernadsky prosp., 86, Moscow, 119571 Russia

*e-mail: katsman@aha.ru

The formation sequence of trimethylpentane (TMP) isomers during liquid phase interaction of butyltriflates and butenes with isobutene studied. In the alkylation products composition isomers of TMP share during homogeneous interaction in isobutane forms a row 2,2,4 > 2,3,4 > 2,3,3 >> 2,2,3, but in two-phase system isobutene—triflic acid – 2,3,4 > 2,3,3 > 2,2,4 >> 2,2,3. As reaction time elongates the isomer composition approximate to composition of usual marketable product mainly owing to isomerization of 2,3,4- and 2,3,3-isomers into 2,2,4-isomer. The peculiarities of possible formation mechanisms of primary reaction products discussed. They are in the case of butenes 2,2,4- и 2,2,3-TMP, and in the case of butyltriflates – 2,3,4- и 2,3,3-TMP.

Keywords: alkylation, isobutane, butenes, tryflic acid, trimethylpentanes, isomer composition, primary products, topologic analysis, reaction mechanism

FUNDING

This work was supported by ongoing RTU MIREA funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.