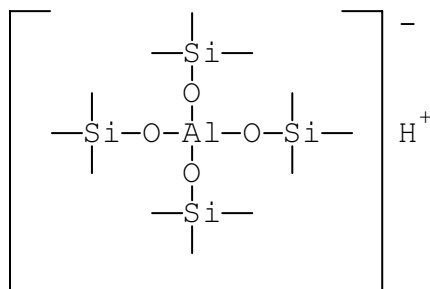


8 Alkylace, izomerizace, oligomerizace, hydratace

Společným rysem těchto reakcí je **použití kyselých katalyzátorů**. Z hlediska reakčního mechanismu jsou charakterizovány vznikem karboniového kationtu jako reaktivního intermediátu.

Jako katalyzátor slouží protonické kyseliny (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4), Lewisovy kyseliny (AlCl_3 , FeCl_3) a alumosilikáty obecného vzorce,



kteří patří do skupiny kyselých iontoměničů.

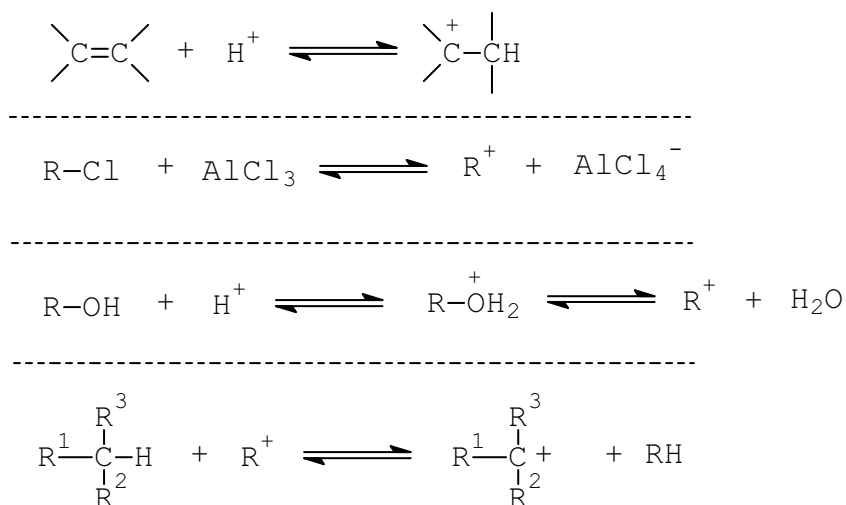
Karboniové ionty vznikají následovně (obrázek 8.1).

1/ Adicí H^+ na dvojnou vazbu.

2/ Účinkem Lewisových kyselin ($\text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{ZnCl}_2$).

3/ Adicí protonu na alkohol.

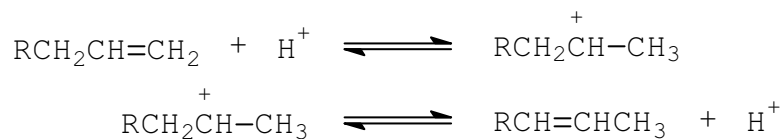
4/ Održením hydridového aniontu H^- jiným karboniovým iontem.



Obrázek 8.1 Vznik karboniových iontů

Stabilita karboniových iontů stoupá v řadě primární – sekundární – terciární. Karboniové ionty proto často podléhají následným reakcím, které jsou vyvolány jejich „snahou“ stát se termodynamicky co nejstálejší částicí. Tyto následné reakce jsou následující.

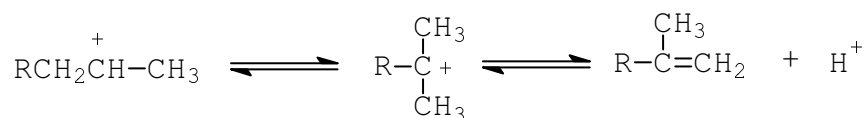
1/ Izomerizace dvojných vazby olefinů (obrázek 8.2)



a další posun dvojné vazby
po řetězci

Obrázek 8.2 Izomerizace dvojné vazby

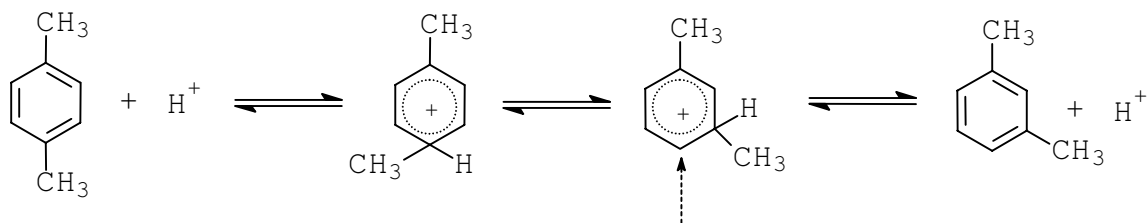
2/ Skeletální izomerizace (obrázek 8.3), vedoucí k rozvětveným olefinům.



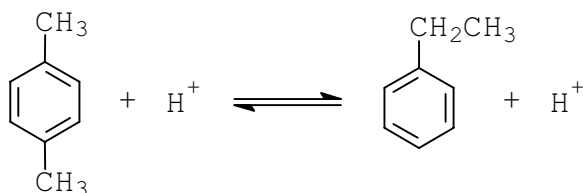
Obrázek 8.3 Skeletální izomerizace

Poznámka - této skeletální izomerizaci můžou podléhat i nasycené uhlovodíky za podmínek vzniku karbonyového iontu.

Izomerizaci podléhají i alkylované aromáty, protože i zde dochází ke vzniku karbonyového kationtu (obrázek 8.4).



tento karbkationt
je nejstabilnější

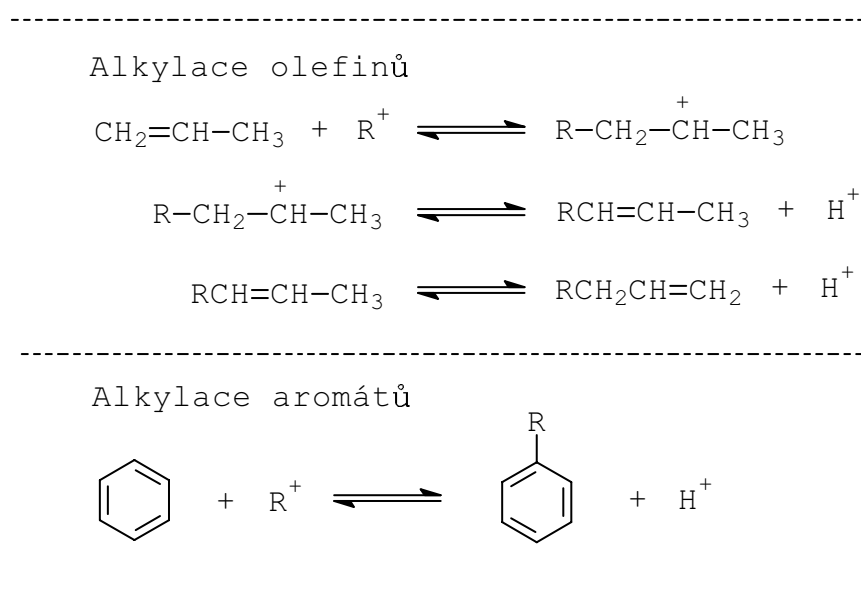


Obrázek 8.4 Izomerizace xylenů

Izomerizace jsou často nežádoucí a tento proces lze ovlivnit volbou katalyzátoru. Tak například AlCl_3 silně podporuje izomerizaci olefinu používaného při alkylationi aromátů. Naopak HF jako katalyzátor a současně reakční prostředí izomerizaci silně potlačuje. Kyselina sírová sice potlačuje izomerizaci, ale zase podporuje alkylationi olefinu – oligomerace.

8.1 Alkylace

V případě alkylací, ať už olefinů nebo aromátů, je elektrofilní atakující částicí karboniový kationt (obrázek 8.5).



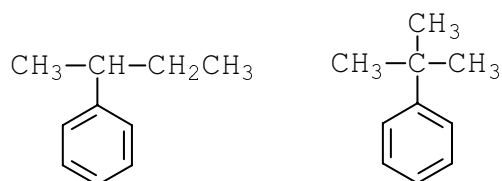
Obrázek 8.5 Alkylace karboniovým iontem

Vidíme, že alkylace jsou reakce vratné.

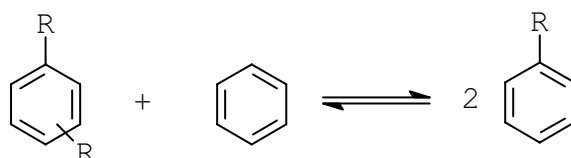
Platí ale, že např. při **alkylaci benzenu** teprve při teplotách nad 500°C se posouvá rovnováha významně doleva. Platí tudíž, že při alkylacích benzenového jádra při teplotách do 250°C probíhá alkylace takřka nevratně.

Při alkylacích do druhého stupně vždy vzniká směs o, m a p-izomerů (i když bychom očekávali pouze o- a p-deriváty), protože dochází k izomerizaci karbkationtu. Jelikož m-karbkationt (obrázek 8.4) je nejstabilnější, vzniká nejvíce m-izomeru.

Izomerizaci samozřejmě podléhá i alkylační činidlo (izomerizaci podléhá karboniový iont), takže například při alkylaci benzenu 1-butenem vznikají následující butylbenzeny.



Při monoalkylaci benzenu hrozí nebezpečí, že alkylbenzen je reaktivnější substrát než benzen, takže lze očekávat i vznik di- a polyalkylbenzenů. Naštěstí se v důsledku vratných reakcí ustavuje termodynamická rovnováha (obrázek 8.6), kde tak jak stoupá konverze benzenu se posouvá rovnováha doprava, to je k monoalkylbenzenu.



Obrázek 8.6 Rovnováha mezi alkylovanými benzeny a benzenem

Složení reakční směsi je tedy dáno termodynamickou rovnováhou. To má praktický vliv na konstrukci reaktoru. Lze použít jednostupňový průtokový reaktor (nebo vsádkový), přičemž dialkylované deriváty jako nežádoucí produkty lze izolovat z reakční směsi a vracet do procesu do vstupních surovin a tím potlačit jejich další tvorbu.

Při alkyzacích se pracuje v kapalně či plynné fázi.

V kapalně fázi jsou katalyzátory obvykle HF, H₂SO₄, nebo AlCl₃.

V plynné fázi se jako katalyzátor obvykle používá H₃PO₄ napojená do porézního nosiče (například křemelina).

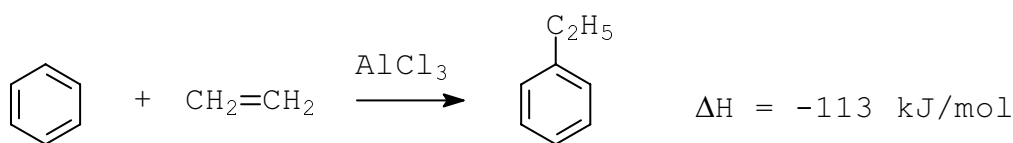
Ethylbenzen

Vyrábí se alkyací benzenu ethylenem. V USA se získává také malá část destilací z aromatické frakce C₈.

Průmyslová alkylace benzenu ethylenem zná dvě metody.

1/ Ethylace v kapalně fázi za použití Friedel-Craftsova katalyzátoru – obvykle AlCl₃. Účinným katalytickým systémem je v tomto případě komplex HalCl₄.nC₆H₅Et, který vznikne reakcí AlCl₃ s HCl (nebo s EtCl) a s ethylbenzenem (ligand). Aktivita tohoto katalyzátoru ovšem konstantně klesá s časem, takže se musí částečně odstraňovat z reakční směsi a vyměňovat za čerstvý.

Reakce se provádí při 85 - 95⁰C za atmosferického tlaku (obrázek 8.7).



Obrázek 8.7 Výroba ethylbenzenu

Směs ethylenu a benzenu v molárním poměru 0,6 : 1 se přivádí spodem do probublávané kolony. Katalyzátor se dává naopak horem. K aktivaci AlCl₃ se přidává trochu HCl nebo C₂H₅Cl. Benzen musí být suchý a zbaven sirných nečistot. Reaktor je smaltovaný (koroze) a je opatřen chladicím pláštěm. Konverze benzenu je asi 50 – 55 %, konverze ethylenu je 100 %. Reakční směs obsahuje 45 % benzenu, 15 % diethylbenzenu, 37 % ethylbenzenu a trochu polyethylderivátů. Po oddělení katalytického komplexu se kapalná reakční směs propírá vodou a alkaliemi (odstranění zbytků AlCl₃) a posléze se rektifikuje. Dialkyl a polyalkylderiváty se vrací

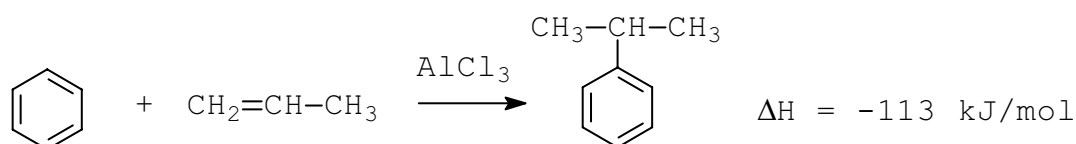
do reakce. Díky poklesu aktivity katalyzátoru se na 100 kg ethylbenzenu spotřebuje asi 1 kg AlCl_3 .

Existují zde i postupy pracující s menším množstvím AlCl_3 , ale za vyšší teploty ($140 - 200^\circ\text{C}$) a tlaku (až 1 MPa). Proces musí být dobře řízen a ethylen nesmí být v nadbytku.

2/ Ethylace benzenu v plynné fázi se provádí při 300°C , tlaku 4 – 6,5 MPa za použití kyselého katalyzátoru naneseného na nosiči ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, nebo $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$). Vstupní poměr ethylenu k benzenu je 0,2/1, aby se zabránilo následným alkylacím, protože tento typ katalyzátoru neumožní izomerace a nemá tudíž smysl recyklovat diethylbenzeny.

Kumen

Benzen se zde alkyluje propylenem nebo levnější směsí propylenu a propanu (obrázek 8.8).



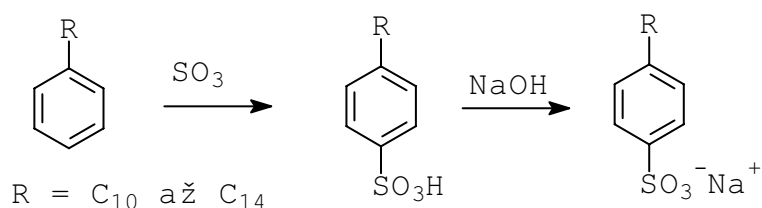
Obrázek 8.8 Výroba kumenu

Vyrábí se jako polotovar pro výrobu fenolu a acetonu. Výroba kumenu je velmi podobná výrobě ethylbenzenu, to je v kapalně či plynné fázi za použití stejných katalyzátorů. Rozdíl je pouze v tom, že reakční teploty jsou nižší, v kapalně fázi je to $35-40^\circ\text{C}$, v plynné fázi se ethylace provádí při $250 - 350^\circ\text{C}$, tlaku 0,3 – 10 MPa.

V plynné fázi se do reakční směsi přidává vodní pára, která má jednak vysokou tepelnou kapacitu (odebírání dobře reakční teplo) a za druhé tvoří s kyselinou fosforečnou hydráty, které se lépe fixují na nosiči.

Vyšší alkylbenzeny

Alkylbenzeny slouží k výrobě anionaktivních detergentů (obrázek 8.9).

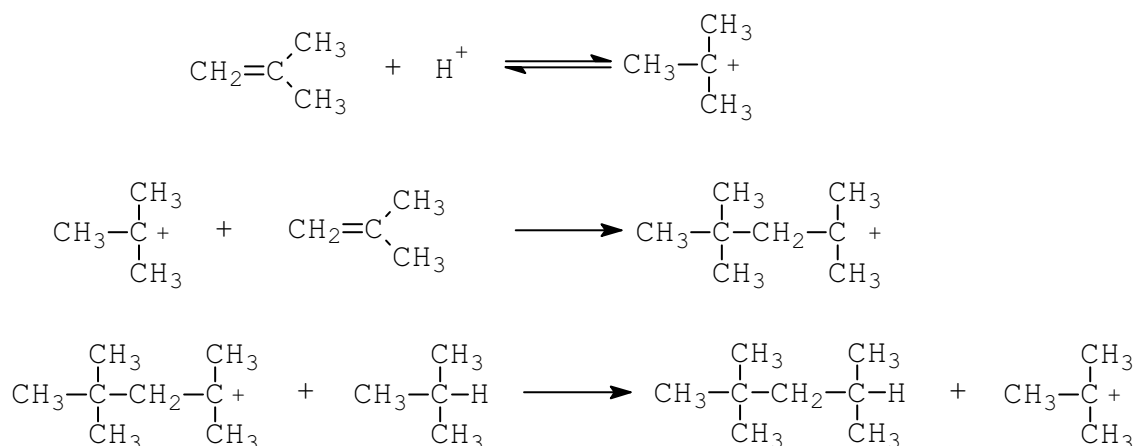


Obrázek 8.9 Výroba anionaktivních detergentů

Požadavek na biologickou odbouratelnost zní, aby R byl lineární nerozvětvený uhlovodík. Alkylace nerozvětvenými olefiny se provádí obvykle v kapalně fázi při 40 – 70°C. Izomerace dvojně vazby způsobují, že umístění fenylu na řetězci je statisticky rozdělené.

2,2,4-trimethylpentan (isooktan)

Vzniká alkylací isobutanu isobutylenem zároveň s izomery 2,2,3-; 2,3,4-; 2,3,3- (obrázek 8.10).

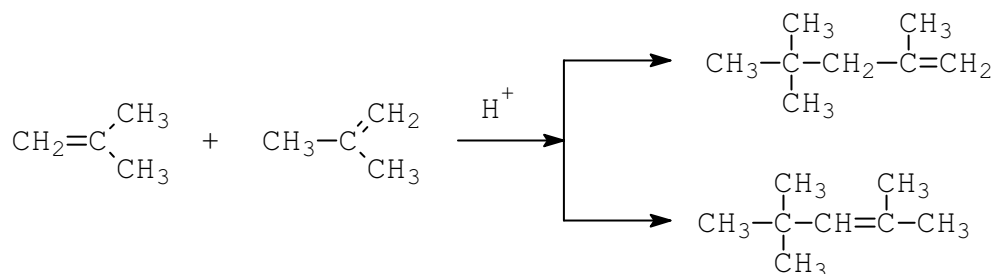


Obrázek 8.10 Výroba isooktanu

Provádí se v kapalně fázi v průtokových míchaných reaktorech za katalýzy HF, při teplotě 40°C. Použití HF způsobí, že neprobíhá oligomerace isobutenu (reakce na trimethylpenteny). Po oddělení katalyzátoru se kapalná reakční směs zpracovává rektifikací. Produkt (směs výše uvedených izomerů) je ideální palivo pro zážehové motory a má oktanové číslo 100 a vůči němu se posuzuje jakost benzínů.

8.2 Oligomerace

Příkladem oligomerace je výroba 2,4,4-trimethylpentenu (obrázek 8.11).

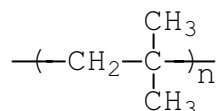


Obrázek 8.11 Výroba trimethylpentenů

Oligomerace může pokračovat až na vyšší pentamethylhepteny, nebo i vyšší oligomery.

Oligomerace se provádí v kapalně fázi asi při 200⁰C, tlaku 2 MPa za katalýzy kyselými měniči iontů. Reakce je silně exotermní. Produktem je směs 75 % dimeru a 25 % trimeru. Po odfiltrování katalyzátoru se reakční směs destiluje.

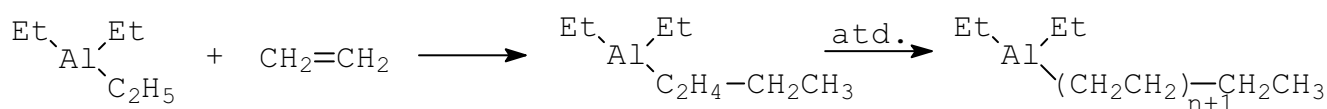
Oligomerace isobutylenu dovedená do stupně n je polymerací. Provádí se v kapalně fázi za katalýzy AlCl₃. Vznikají polyisobutyleny



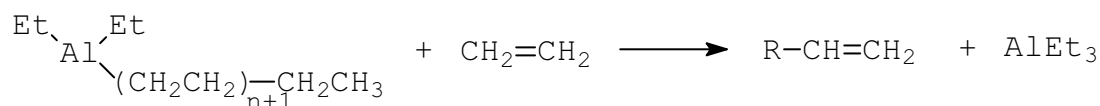
s molekulovou hmotností 300 – 2700.

Cílenou oligomerací ethylenu podle Zieglera získáváme α-olefiny. Princip katalýzy je v tomto případě jiný. Reakce je katalyzována Al(C₂H₅)₃. V prvním stupni probíhá při 90 – 100⁰C, tlaku 10 MPa výstavba řetězce. Ve druhém stupni se provádí vytěšňovací reakce, kdy při vyšší teplotě 200 – 300⁰C a sníženého tlaku dochází k tvorbě oligomerů ethylenu (α-olefinu) se sudým počtem uhlíkových atomů a k obnově katalyzátoru (obrázek 8.12).

1. stupeň



2. stupeň



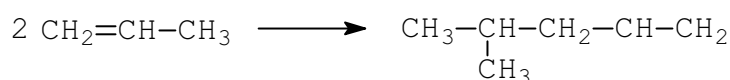
Obrázek 8.12 Zieglerova výroba α-olefinů

Produkt (olefin) vyrobený tímto procesem je velmi čistý.

Oligomerační postupy lze rozdělit obecně podle používaných katalyzátorů na:

- 1/ katalyzované H⁺,
- 2/ katalyzované AlR₃,
- 3/ katalyzované alkalickými kovy.

Třetí možnost slouží k výrobě např. 4-methyl-1-pentenu, monomeru pro výrobu vysokotajícího (240⁰C), transparentního polyolefinu (obrázek 8.13).

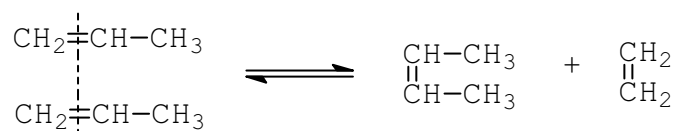


Obrázek 8.13 Výroba 4-methyl-1-pentenu

Pracuje se v kapaln  fázi při 150 C, tlaku 4 MPa za katal zy Na/K₂CO₃. Selektivita je asi 80%.

Dal i uplatn n  taktu katalyzovan  dimerace zatím nenašly.

Na závěr této kapitoly se zm n me ještě o **metat ze olefinů**. Jedná se o vratnou výměnu alkylidenov ch skupin (obrazek 8.14).



Obrázek 8.14 Metat za olefinů

Reakce lze provádět v plynn  fázi při teplotách okolo 500 C na katalyzátoru na bázi oxidů tpu WO₃, CoO/MoO₃, Re₂O/Al₂O₃ apod.. Nebo se pracuje ve fázi kapaln  za katal zy karbonylů kov  W, Co, Re.

Tohoto procesu se vyu iv  k v t  i pružnosti výroby olefinů, např. zvy  it pod l ethylenu na úkor propylenu v krakovacích procesech a podobn .

8.3 Izomerace

C len  izomerace alkylarom t  se provádí nap iklad při výrobě p-xylenu, potřebného k výrobě kyseliny tereftalov . Provádí se izomerace m-xylenu.

Technick  xylenov  sm   ziskann  z frakční destilace reformovaných a pyrolyzních benzínů m  slo en  a fyzik ln  konstanty zobrazen  v tabulce 8.1.

Tabulka 8.1 Fyzik ln  konstanty C₈ aromátů

C ₈ aromát	Teplota varu / �C /	Teplota tání / �C /
Ethylbenzen	136,2	- 95
p-xylen	138,3	13,3
m-xylen	139,1	- 47,9
o-xylen	144,4	- 25,2

K zisk n  98 %n ho o-xylenu bychom pot rebovali kolonu o 150 teoretických patrech a refluxním poměru 5 až 8 : 1.

Aromatick  C₈ frakce se nejprve d l  předběžnou destilací na v  e vroucí o-xylen a níže vroucí zbytek. Tento zbytek se rektifikuje (velmi obt  n ) a zbaví se nejt kav j  ho ethylbenzenu. Zbývající frakce obsahuje m-xylen a p-xylen v poměru 2 : 1. Následuje frakční krystalizace, kde ale izolace čistého p-xylenu frakční krystalizací je mo n  pouze do obsahu asi 85 % m-xylenu, potom se vylučuje eutektick  sm   obou xylenů. Takže opakováním frakční krystalizace se zisků p-xylen o čistotě 99,5 % a m-xylen o maxim ln  čistotě 85 %.

Tento „m-xylen“ se podrobí izomeraci a to v plynn  fázi na aluminosilik tov m katalyzátoru při 400 C. Protože se katalyzátor zana  i uhlíkovými  sadky (sazemi), občas se do reakční sm  i přidává vodn  pára. Vzhledem k tomu, že izomerace je prakticky tepeln  neutr ln , pou iv  se adiabatick  reaktor. Reaktor a separační

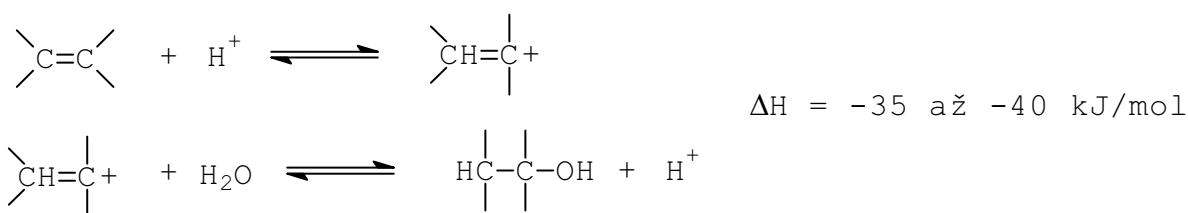
zařízení pro izolaci p-xylynu krystalizací se konstruuje do jednoho technologického celku. Pracuje se cyklicky, kdy z reakční směsi se oddělí p-xylen a zbývající xyleny se zavádí zpět do procesu. Termodynamická rovnováha, která se ustavuje v reakční směsi má následující složení (tabulka 8.2).

Tabulka 8.2 Rovnovážné složení C₈ aromátů při teplotě asi 400°C

C ₈ aromát	Složení v %
Ethylbenzen	8
o-xylen	22
m-xylen	48
p-xylen	22

8.4 Hydratace

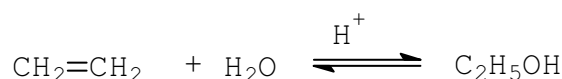
V této kapitole pojednáme o přímé hydrataci olefinů v plynné fázi na kyselém heterogenním katalyzátoru (obrázek 8.14).



Obrázek 8.14 Přímá hydratace (Markovnikovská) olefinů

Reakce je vždy vratná a exotermní. Rovnovážná konstanta klesá s teplotou. Naštěstí lze zvýšeným tlakem rovnováhu posunout doprava směrem k alkoholu, protože během reakce klesá celkový počet molů. Obvyklým katalyzátorem je kyselina fosforečná nanesená na porézním nosiči. Pracuje se v adiabatickém či trubkovém reaktoru.

Průmyslovým příkladem je výroba ethanolu z ethylenu (obrázek 8.15).



Obrázek 8.15 Výroba ethanolu

Do reaktoru se přivádí plynná směs ethylenu a vodní páry (poměr 1:0,6) předehřátá na 250 – 300°C. Pracovní tlak v reaktoru je 5 – 7,5 MPa. Do vstupní reakční směsi se zavádí také trochu H₃PO₄, aby se kryly ztráty v katalyzátoru způsobené těkáním. Konverze je poměrně nízká, 4 – 7 %.

Reakční zplodiny se po ochlazení vypírají vodou a nezreagovaný ethylen se recykluje. Kapalný vodný roztok ethanolu se neutralizuje NaOH a zpracovává rektifikací. Selektivita procesu je 92 %.

Ethanol slouží k pití, jako rozpouštědlo, k výrobě butadienu, acetaldehydu, ethylchloridu, ethylaminu apod.