

Превращения алкенов при К.К.

Расщепление

Изомеризация

Перераспределение водорода

Циклизация

Расщепление - крекинг

Происходит расщепление по связи С-С в β-положение к двойной связи



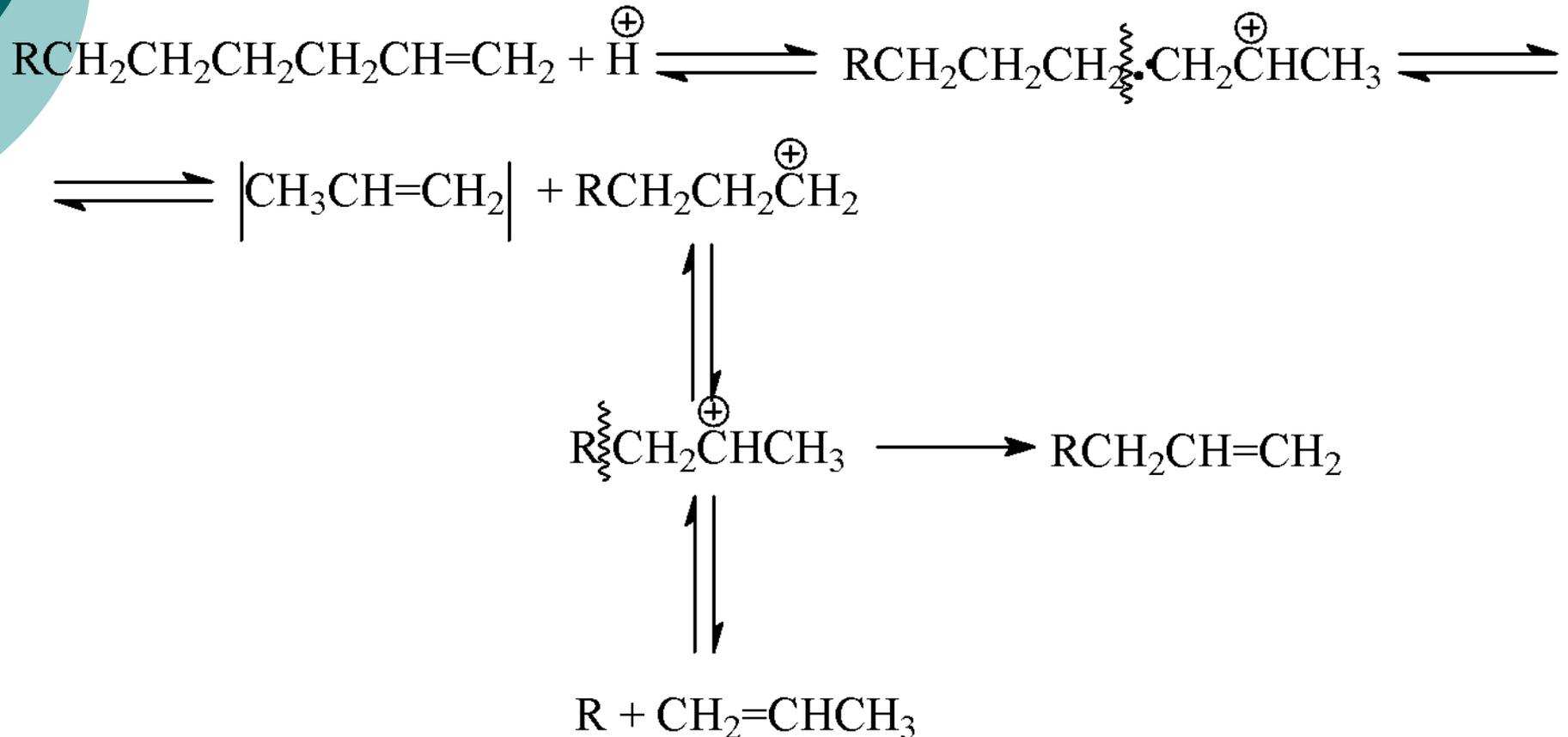
Механизм

Молек. алкена сорбируется на активном центре

Присоединяет протон

Превращается в карбокатион

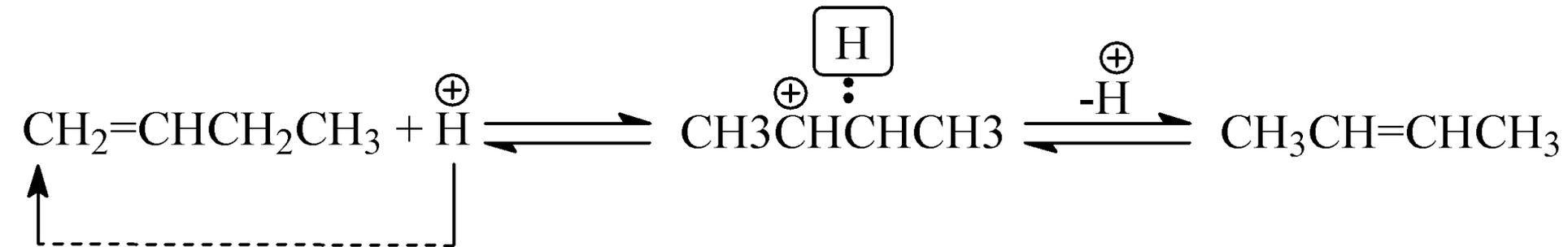
Карбокатион расщепляется по β -связи



Изомеризация алкенов

Изомеризация с перемещением кратной связи и скелетная изомеризация

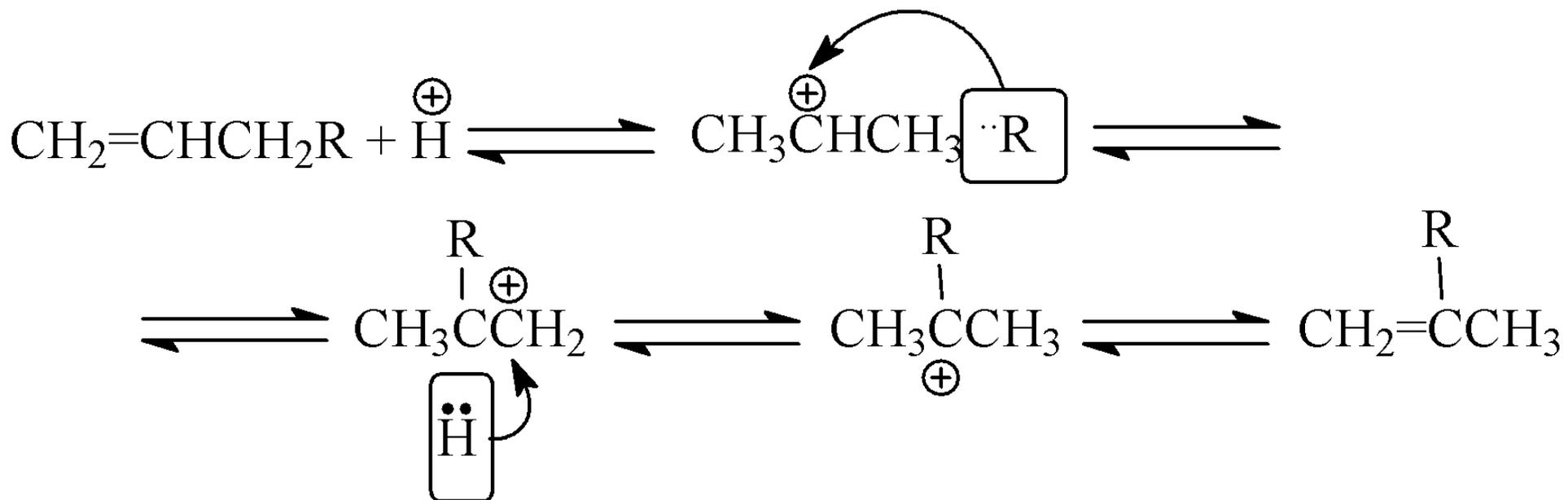
а) миграция кратной связи



Б) Скелетная изомеризация

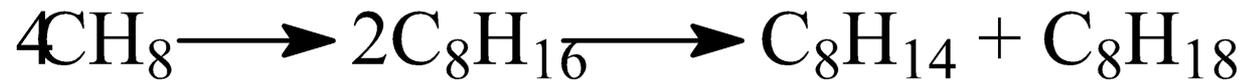


Механизм



В) Перераспределение водорода

С.С.Наметкин ЖОХ 1932.Т2, С 608 (cat H₂SO₄)



Диен
алкан

трие \longrightarrow **СМОЛЫ**
н

Реакция дегидро гидро
полимеризации

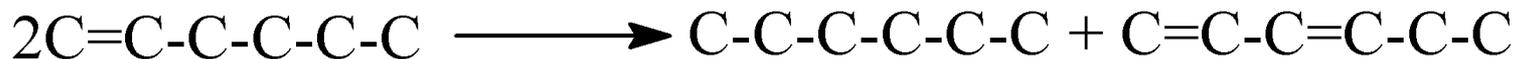
Ионный
механизм

В условиях Кат. крекинга

Олефин адсорбированный на поверхности теряет водород
Ненасыщ У.В.
полимеризуются

Полимеры обедняясь водородом превращаются в кокс

Длительный контакт алкена с А.сил кат. приводит к получению
кокса и алкана



КОКС

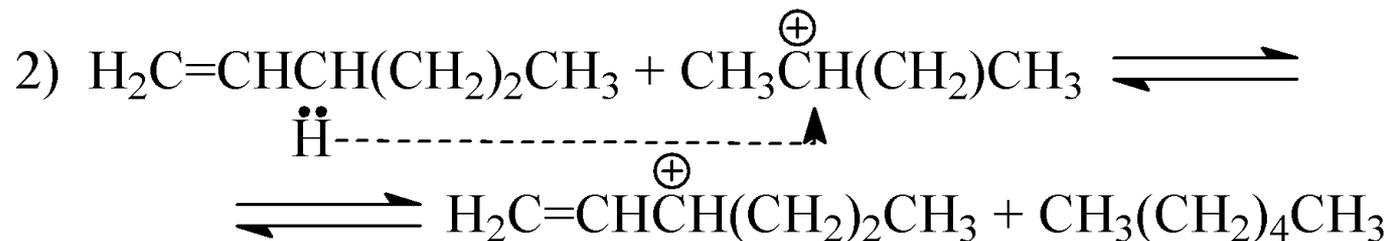
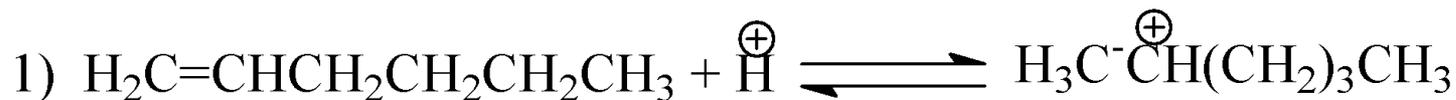
С

полимер

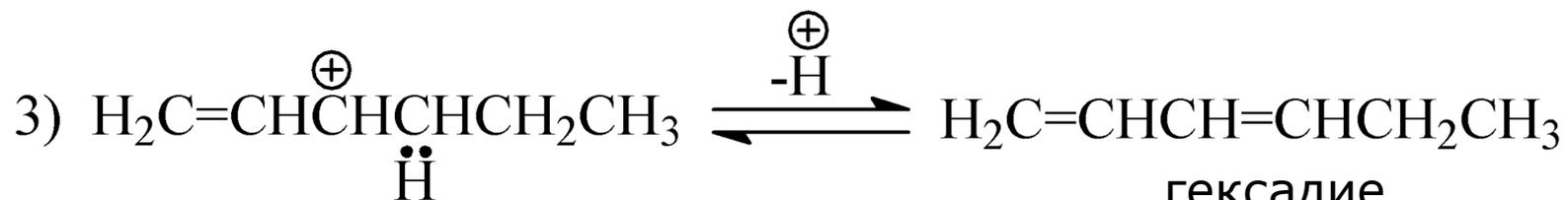
Ы

Механизм

М



гекса
н



гексадие

н

гексатрие

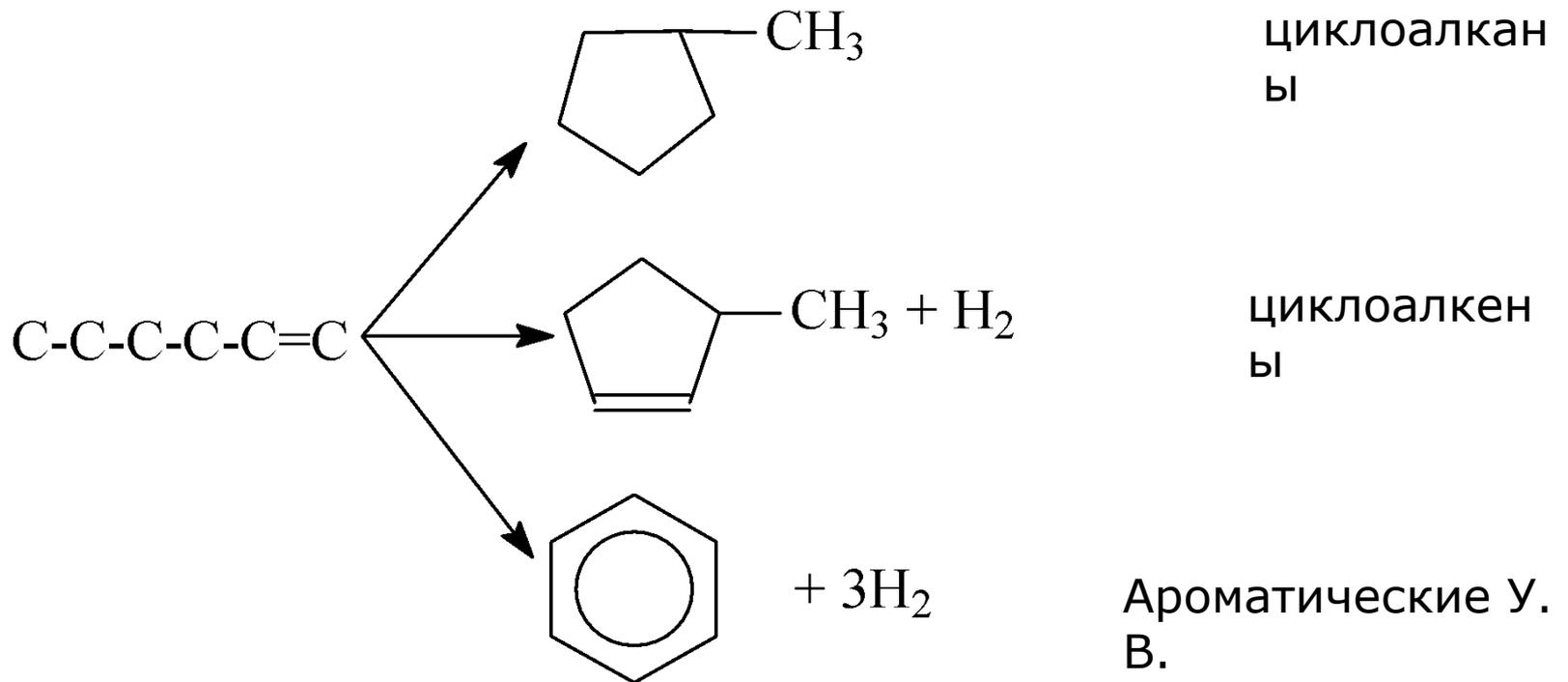
н

→

полимер

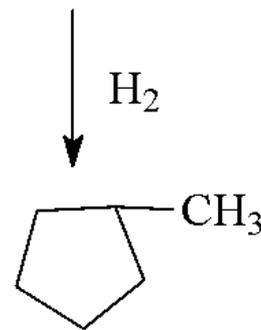
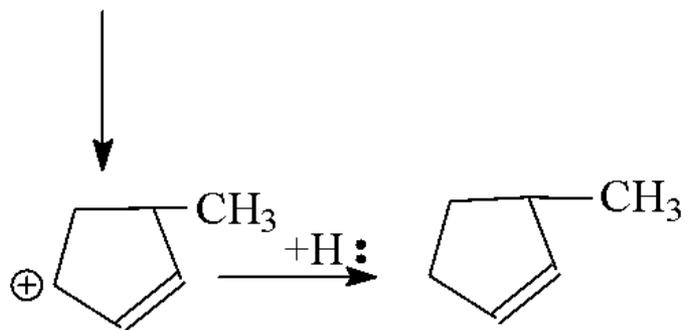
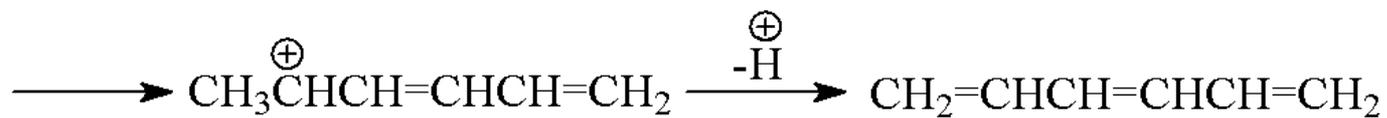
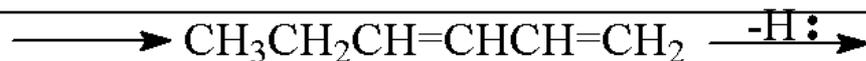
ы

Циклизация

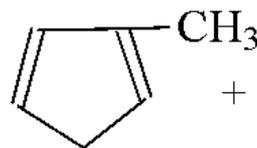


механизм

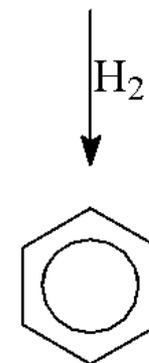
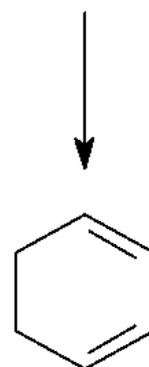
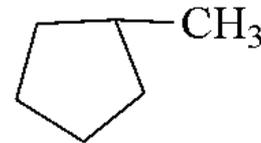
М



СМОЛ
Ы



+



**Ионное
дегидрирован
ие**

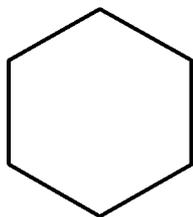
через стадию
диена и
триена

Превращения нафтенов при каталитическом крекинге

К.К. нафтенов протекает в 1000 раз быстрее, чем термический

Расщепление
Изомеризация
Дегидрогенизация

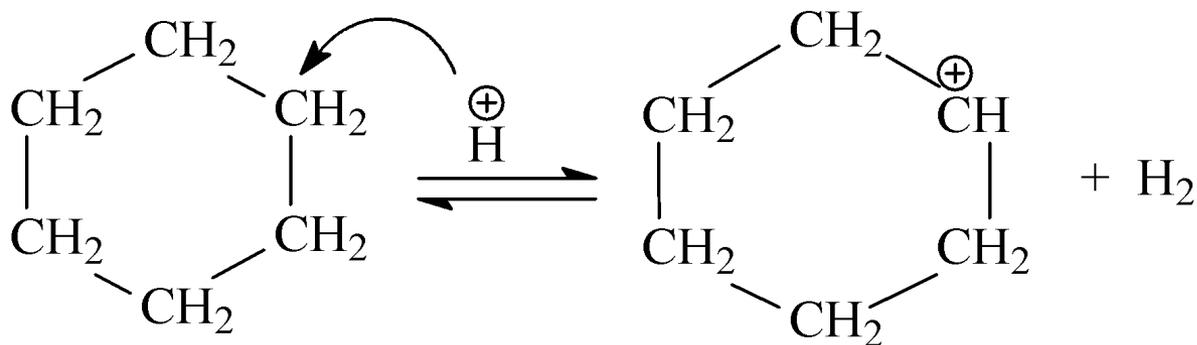
Расщепление
нафтенов



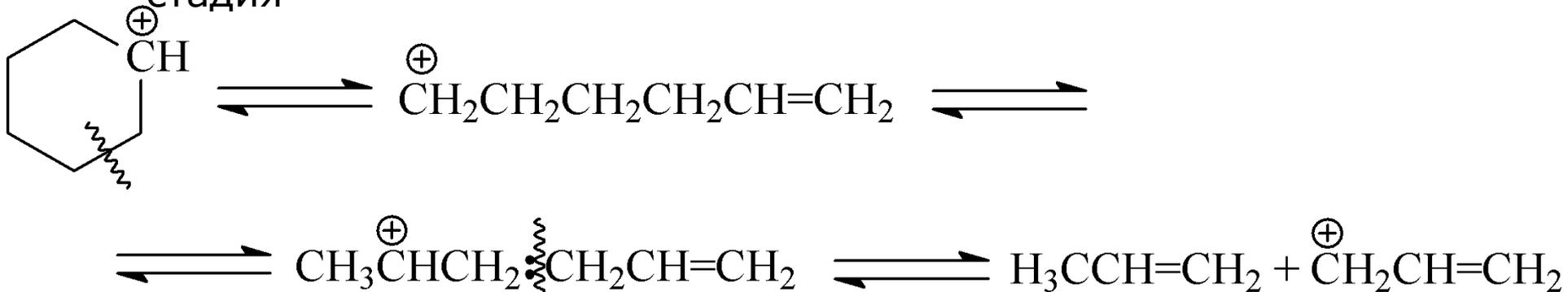
Механизм

М

1
стадия

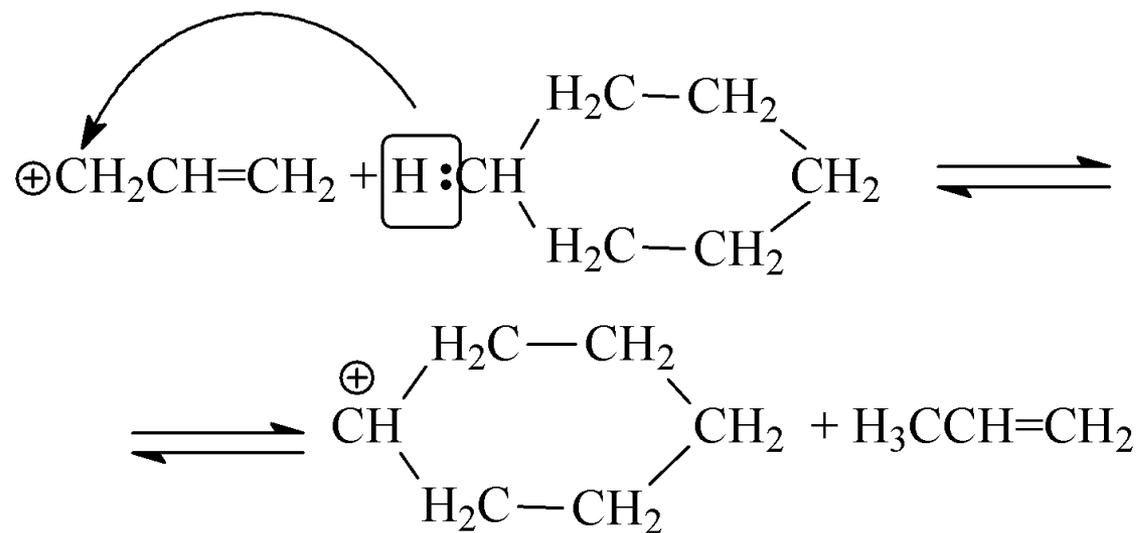


2
стадия

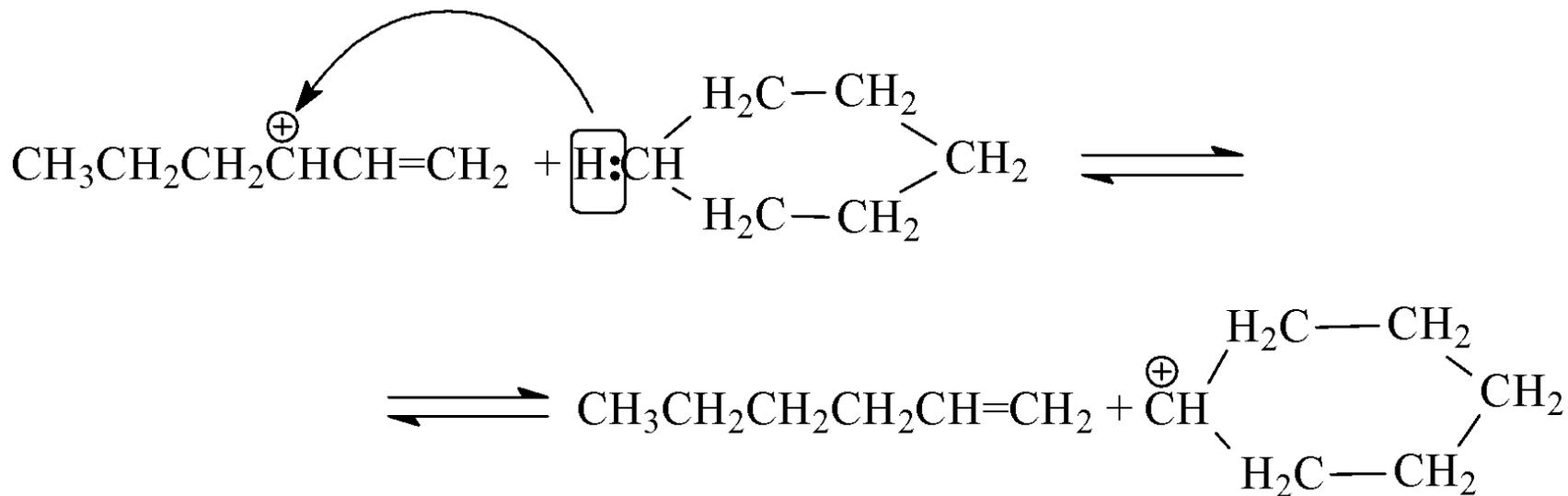
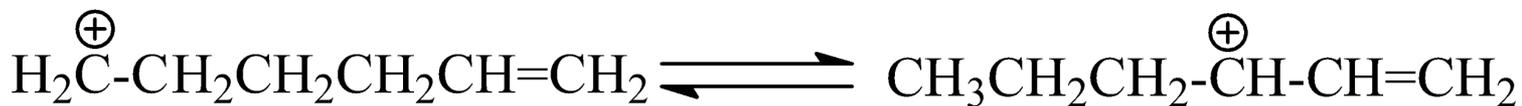


Расщепление по β -связи циклич. К.к.,
Изомеризация перв. карбкатиона во втор.,
Расщепление по β -связи

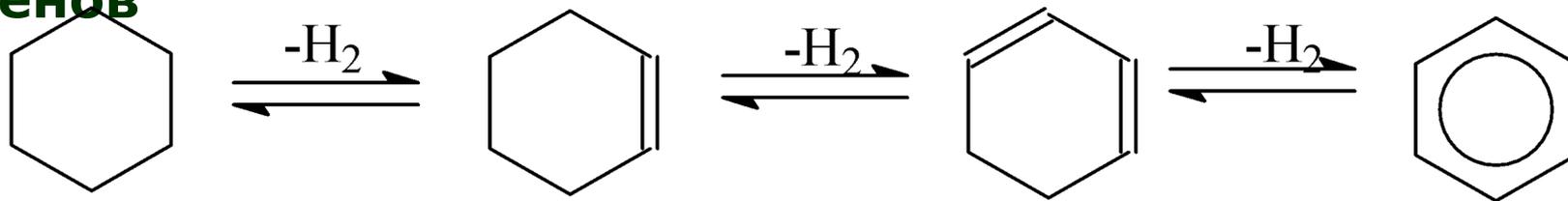
3
стадия



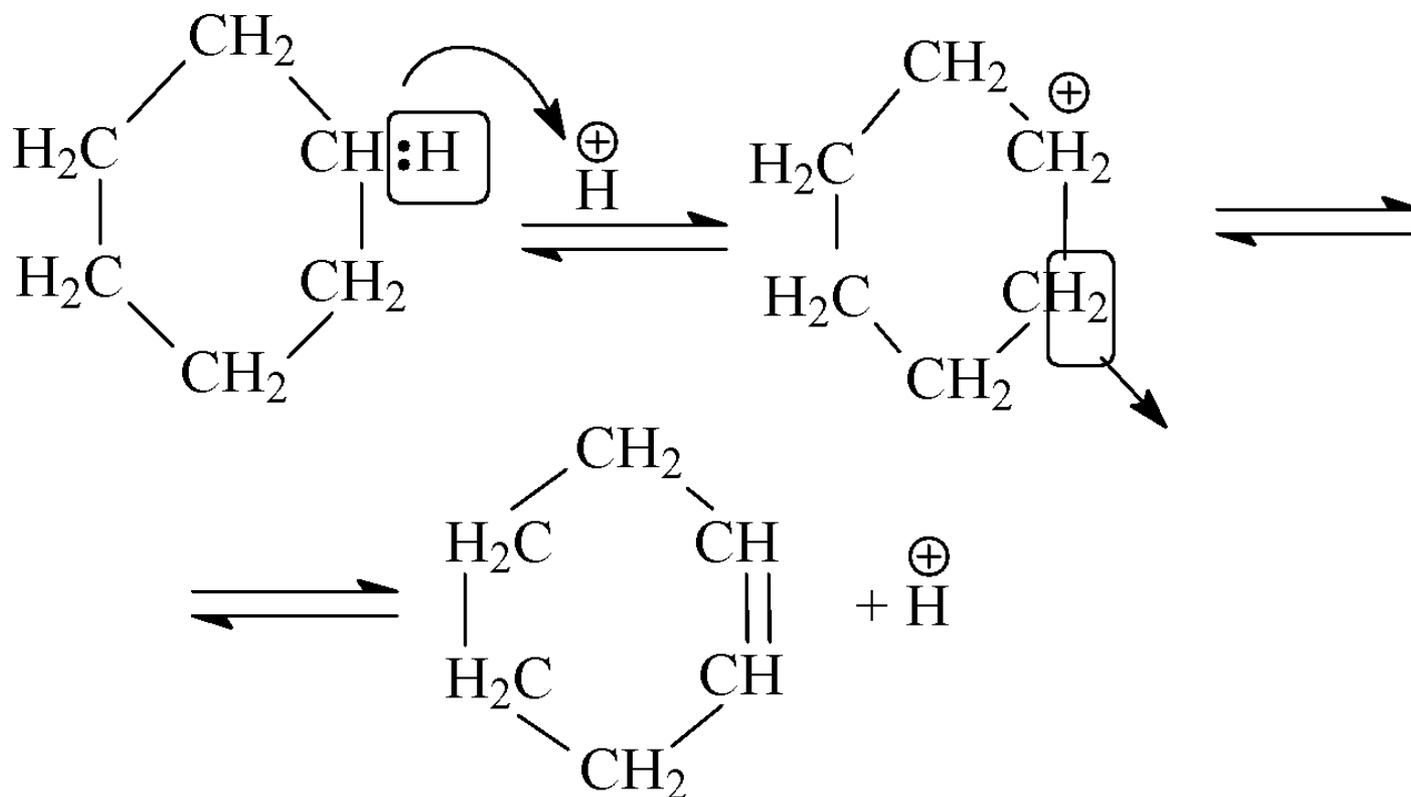
Образование гексена возможно также в результате
Изомеризации ненасыщенного первичного
карбокатиона



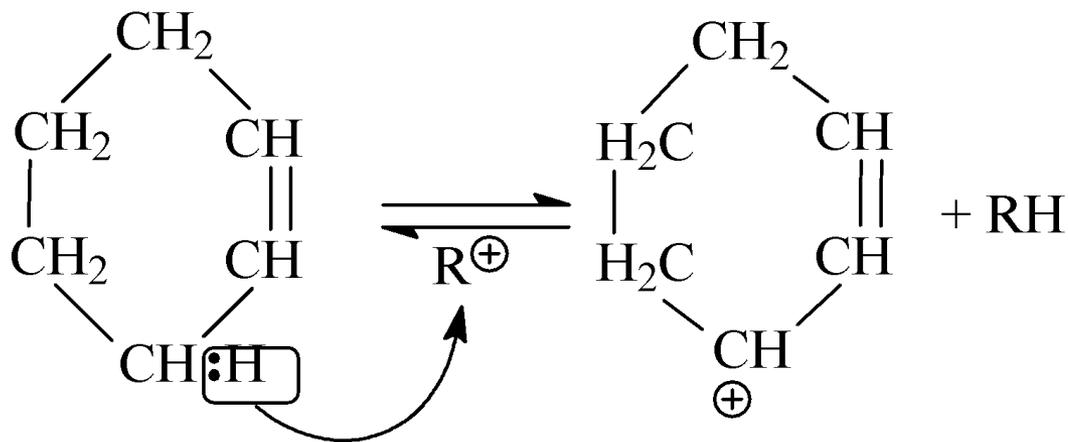
Дегидрогенизация нафтенов



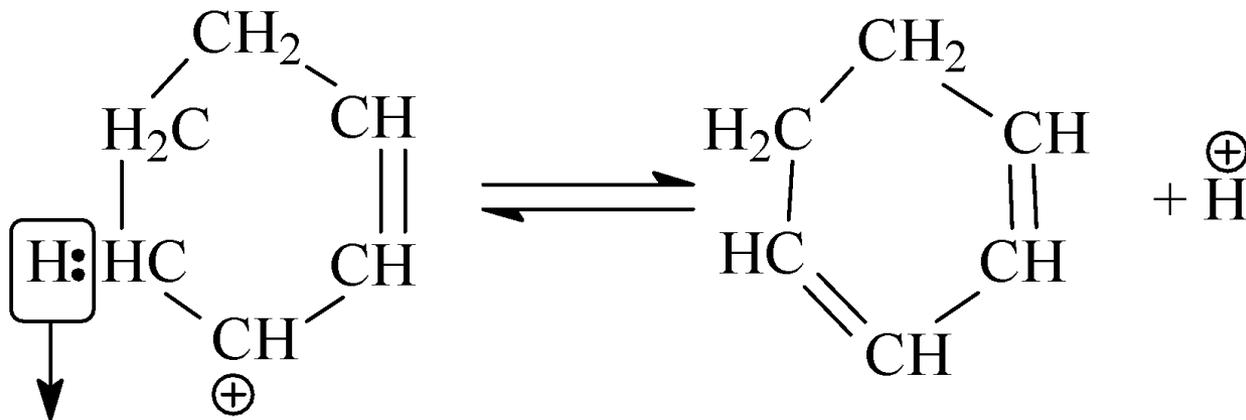
Механизм дегидрогенизации



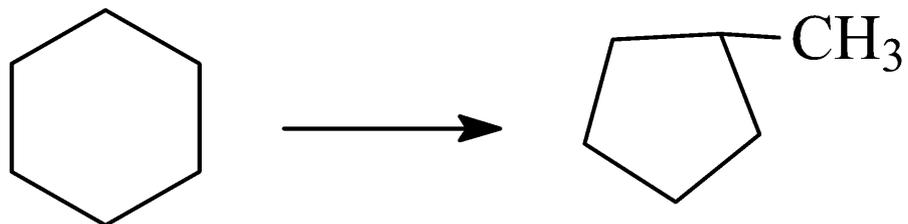
Отщепление гидридиона



Отщепление протона

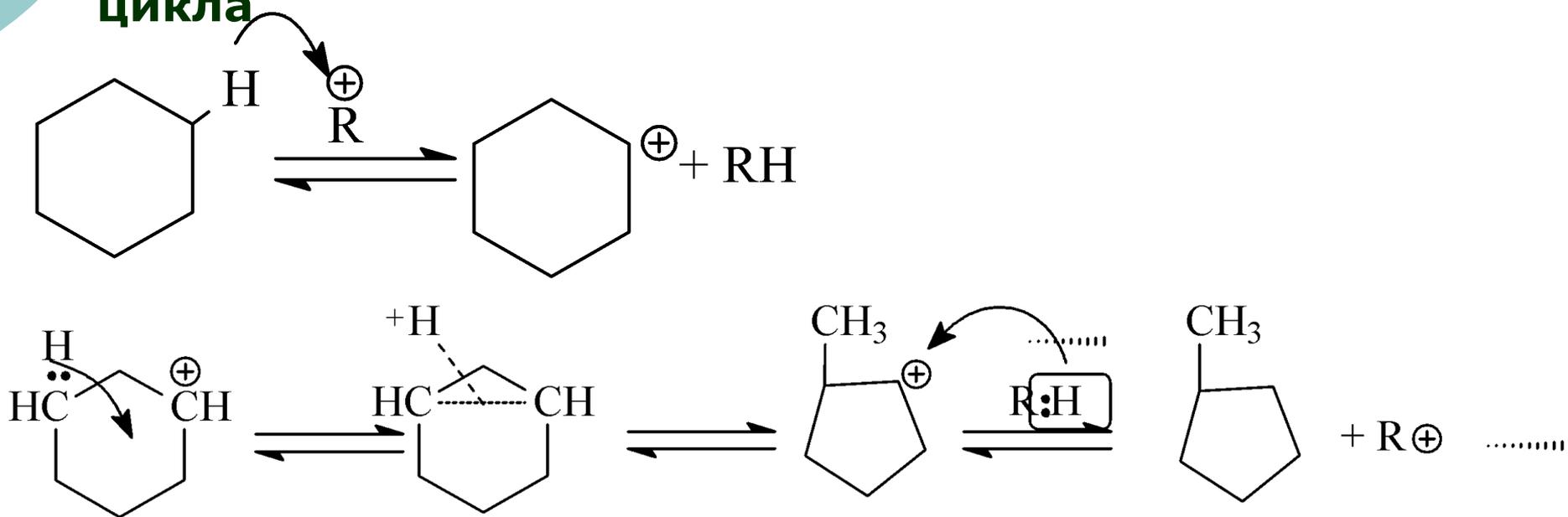


Изомеризация нафтенов



Термодинамически
возможна при Т К.
К.

Механизм сжатия цикла

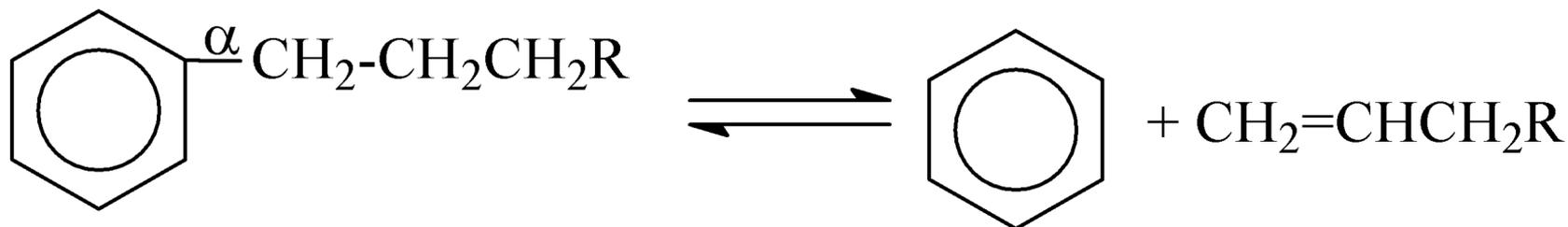


*П-
комплекс*

Превращения ароматических углеводородов при каталитическом крекинге

Бензол и нафталин практически не подвергаются превращениям
Высшие алкилбензолы крекируются легко

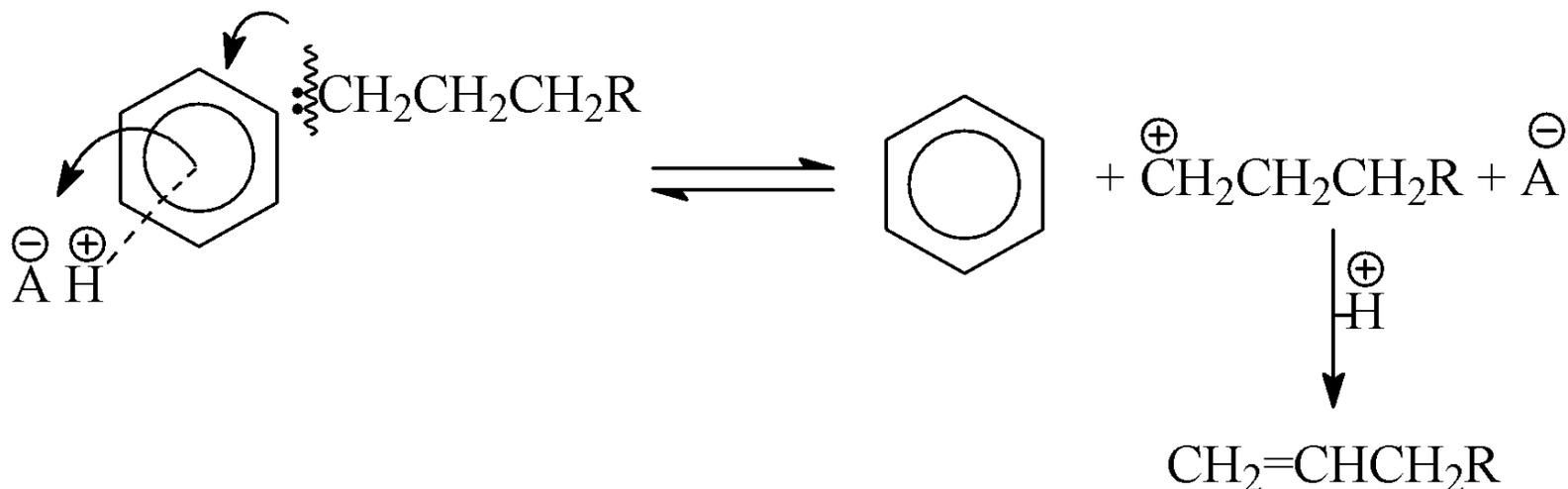
Отщепление боковой цепи



В отличие от Т.К. ароматических У.В.
Расщепляется не β связь, а α -связь боковой цепи

Механизм

М



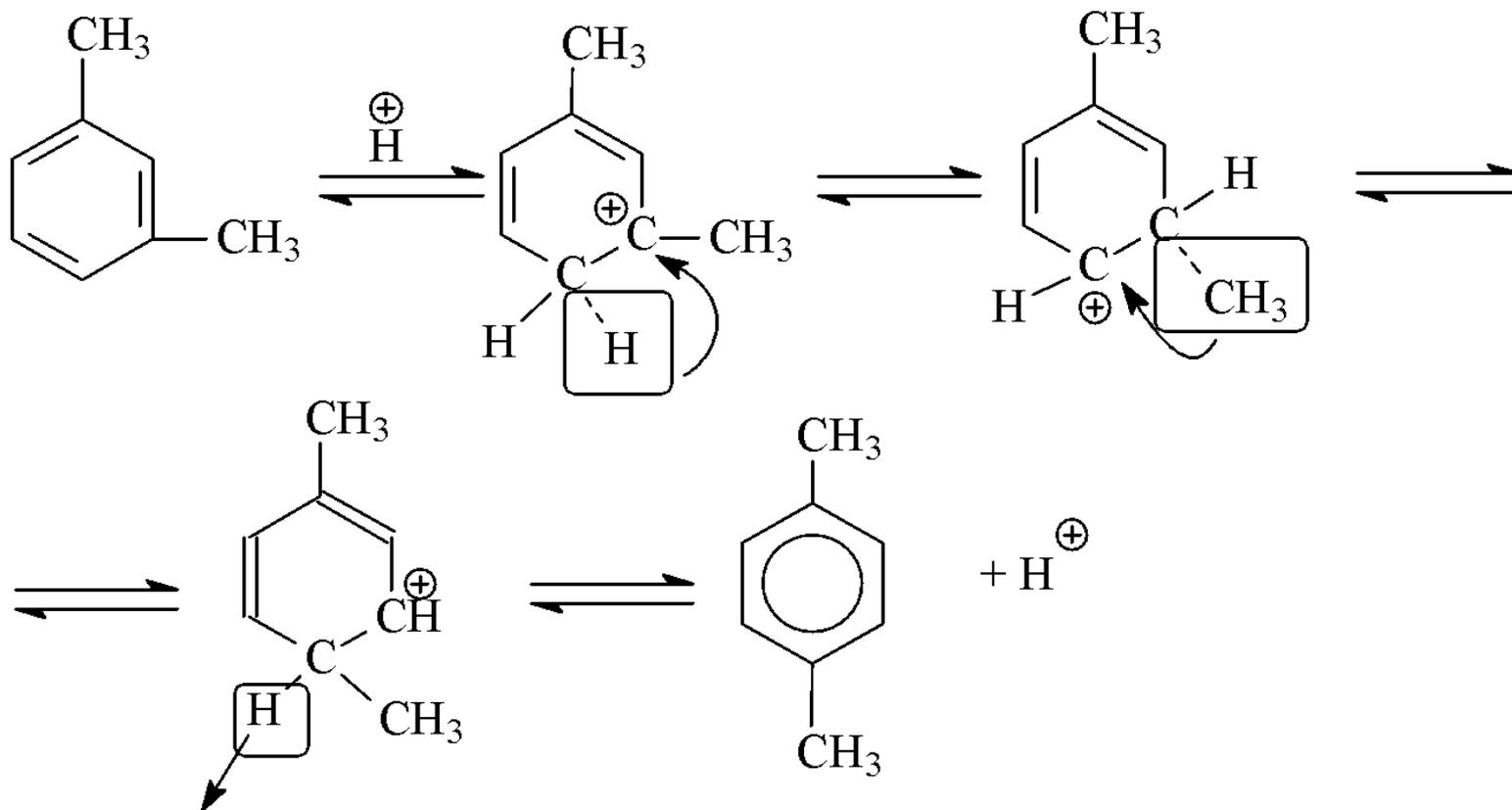
Образование π -комплекса бензольного ядра с активным центром протонного катализатора

Происходит поляризация α -связи, что облегчает ее гетеролитический разрыв

Изомеризация алкилбензолов

Перемещение алкильных заместителей по
кольцу

Карбений-ионная теория



м-ксилол изомеризуется в п-

КСИЛОЛ

Карбений-ионная теория превращений У.В. в условиях К.К.

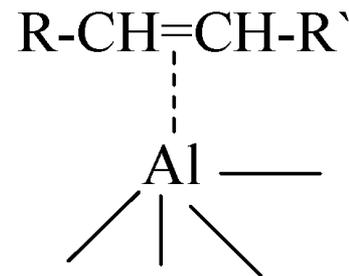
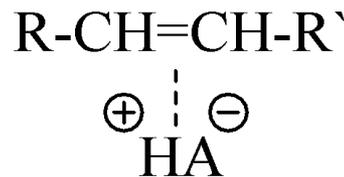
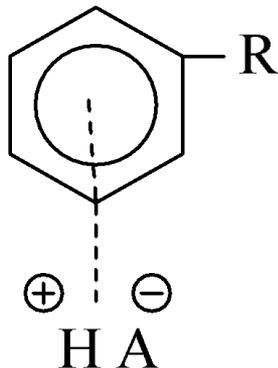
Объясняет химизм процессов. Нашла общее признание

Недостатки К-И теории

1. Не дает возможности количественно предсказать процесс

2. Существование карбокатионов на поверхности катализаторов

Промежуточными частицами могут быть π-комплексы



Промежуточными частицами могут быть также катион-радикалы

