



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

*Μελέτη της αλκυλίωσης τολουολίου με
αλκένια μέσω της αντίδρασης Friedel-Crafts*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΓΓΟΣ ΚΛΕΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Δρ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΔΕΤΣΗ

Λέκτορας ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2011

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετώνται οι αντιδράσεις του τολουολίου (toluene) και των 1-εξένιο (1-hexene) και κυκλοεξένιο (cyclohexene), με καταλύτες θειικό οξύ (H_2SO_4), τριχλωριούχο αργίλιο ($AlCl_3$), όξινο ζεόλιθο (Zeolite), και πολυμερική ρητίνη (Amberlyst) μέσω της αντίδρασης Friedel-Crafts.

Η συγκεκριμένη μελέτη έγινε με έναυσμα την ανάγκη για μετατροπή της νάφθας προς καύσιμο ντίζελ ή της επίτευξης κάποιου μίγματος υδρογονανθράκων που θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ρεύμα τροφοδοσίας για την ανάμιξη του τελικού καυσίμου ντίζελ, ανάγκη που στοχεύει στην ευελιξία των διυλιστηριακών διεργασιών με σκοπό την αποτελεσματικότερη ανταπόκριση της πετροχημικής βιομηχανίας στις ανάγκες της αγοράς. Οι αρωματικοί δακτύλιοι και οι ολεφίνες που περιέχονται στην νάφθα και συγκεκριμένα στη νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης είναι ανεπιθύμητα συστατικά για το πετρέλαιο ντίζελ, τα οποία όμως αν μετατραπούν σε μορφή αλκυλιωμένων αρωματικών ενώσεων θα είναι χρήσιμα για το σκοπό αυτό.

Τα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο οργανικής χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. την άνοιξη και το φθινόπωρο του 2010 υπο την εποπτεία της λέκτορος κυρίας Αναστασίας Δέτση. Διεξήχθησαν εικοσιπέντε αντιδράσεις τα δείγματα από τις οποίες αναλύθηκαν σε όργανο GC-MS στο οριζόντιο εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Επεξεργασία της νάφθας προς gasoil.....	6
1.1. Νάφθα.....	6
1.2. Gasoil.....	7
1.3. Διυλιστηριακές διεργασίες.....	11
1.3.1. Διεργασίες μετατροπής-Αλκυλίωση.....	14
1.3.2. Πυρολυτικές διεργασίες-Καταλυτική πυρόλυση.....	16
2. Αντίδραση Friedel-Crafts.....	21
2.1. Ιστορικά-Μηχανισμός της αντίδρασης Friedel-Crafts.....	21
2.2. Καταλύτες της αντίδρασης Friedel-Crafts.....	23
2.3. Βιομηχανικές χρήσεις της αντίδρασης Friedel-Crafts.....	30
2.3.1. Αιθυλοβενζόλιο.....	31
2.3.2. Κουμένιο.....	32
2.3.3. Γραμικά αλκυλοβενζόλια (L.A.B.s).....	34

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3. Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας (GC-MS).....	37
3.1. Αέρια χρωματογραφία.....	37
3.2. Φασματομετρία μάζας.....	39
4. Αλκυλίωση με καταλύτη θεικό οξύ (H_2SO_4).....	46
5. Αλκυλίωση με καταλύτη τριχλωριούχο αργίλιο ($AlCl_3$).....	52
6. Αλκυλίωση με ζεόλιθο.....	58
7. Αλκυλίωση με πολυμερική ρητίνη (amberlyst).....	63

Γ. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

- 8. Σχολιασμός πειραματικής διαδικασίας.....68
- 9. Σχολιασμός GC-MS.....72
- 10. Συμπεράσματα-Μελλοντική έρευνα.....102

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ όσους συμμετείχαν για την αποπεράτωση αυτής της διπλωματικής, τον κύριο Οικονομίδη, για την πρόταση του εργαστηρίου οργανικής χημείας, τον κύριο Καρώνη και την κυρία Δέτση, για την ιδέα της διπλωματικής, και όλους τους ανθρώπους του εργαστηρίου οργανικής χημείας για την βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ευχαριστώ επίσης το προσωπικό του οριζοντίου εργαστηρίου και ιδιαίτερα την κυρία Βέρρα και την κυρία Κάλλυ για τη πολύτιμη βοήθεια στη χρήση και στα αποτελέσματα του αέριου χρωματογράφου- φασματομέτρου μάζας.

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.Επεξεργασία της νάφθας προς gasoil

1.1. Νάφθα

Νάφθα ονομάζεται το προϊόν της κλασματικής απόσταξης του αργού πετρελαίου στην περιοχή ζέσης από 20-150 °C και περιέχει υδρογονάνθρακες με 4-10 άτομα άνθρακα. Στην αποστακτική στήλη λαμβάνουμε την ελαφρά νάφθα (περιοχή ζέσης 20-150 °C , C₄- C₇), αφού διαχωριστεί από το καύσιμο αέριο, και τη βαριά νάφθα (π.ζ. 150-200 °C , C₇ -C₁₀) από τις πλευρικές εκροές του πύργου απόσταξης.

Η νάφθα συνήθως υφίσταται καταλυτική υδρογονοκατεργασία για να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα συστατικά, όπως το θείο (ως H₂S), το οξυγόνο (ως H₂O), το άζωτο (ως NH₃), τα αλογόνα (ως HX), καθώς και να υδρογονωθούν τα διάφορα άλλα ακόρεστα παράγωγα, όπως οι ολεφίνες. Η μέθοδος καταναλώνει H₂ και συνήθως αποδίδει υγρό προϊόν βελτιωμένων χαρακτηριστικών καθώς και αέρια προϊόντα C₁-C₃. Η υδρογονοκατεργασία είναι δυνατόν να εφαρμοστεί και σε βαρύτερα κλάσματα του φυσικού πετρελαίου, όπως οι κηροζίνες και τα gasoils.

Έπειτα η λαμβανόμενη νάφθα πρέπει να υποβληθεί σε καταλυτική αναμόρφωση, επειδή αποτελεί συστατικό της βενζίνης και απαιτείται να χαρακτηρίζεται από υψηλό αριθμό οκτανίου. Κατά την καταλυτική αυτή μετατροπή παραφηνικά και ναφθενικά συστατικά της νάφθας κυκλοποιούνται και ισομερίζονται σχηματίζοντας αρωματικά παράγωγα υψηλού αριθμού οκτανίου υπό έκλυση υδρογόνου, καθώς και ελαφρών υδρογονανθράκων όπως C₃, C₄. Επειδή τα σχηματιζόμενα παράγωγα είναι κυρίως μίγμα βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίου η καταλυτική αναμόρφωση της νάφθας χαρακτηρίζεται και ως η μέθοδος παραγωγής των αρωματικών υδρογονανθράκων που χρησιμοποιεί η βιομηχανία.

Η νάφθα, ακόμη, είναι δυνατόν να υποστεί θερμική πυρόλυση και να μετατραπεί σε ολεφίνες μικρού μοριακού βάρους, όπως το

αιθυλένιο, το προπυλένιο, τα βουτυλένια κ.τ.λ. , οι οποίες αποτελούν πρώτες ύλες της πετροχημικής βιομηχανίας.

Από τα προηγούμενα καθίσταται σαφές ότι η νάφθα κατέχει αξιόλογη θέση, καθώς μετατρέπεται σε καύσιμο (βενζίνη) και σε τροφοδοτική ύλη της πετροχημικής βιομηχανίας. Οι δύο αυτές χρήσεις της νάφθας άλλοτε είναι ανταγωνιστικές και άλλοτε συμπληρωματικές, ιδίως σε περιοχές όπου η πετροχημική βιομηχανία είναι ανεπτυγμένη (1).

1.2. Gasoil

Το πετρέλαιο diesel, ή πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται στους κινητήρες εσωτερικής καύσης που η ανάφλεξη προκαλείται από τη συμπίεση του καυσίμου. Οι κινητήρες αυτοί ονομάζονται κινητήρες ντίζελ από το όνομα του Γερμανού Rudolph Diesel που πρώτος κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία τον κινητήρα ανάφλεξης με συμπίεση. Από τους κινητήρες στους οποίους χρησιμοποιείται το καύσιμο οφείλει και την ονομασία του. Η άλλη κύρια χρήση του είναι σαν καύσιμο σε εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης (καλοριφέρ) ή σε θερμάστρες πετρελαίου.

Τα μέσα αποστάγματα του πετρελαίου χρησιμοποιούνταν για παραγωγή αερίου πόλης, εξ' ου και ο όρος gasoil. Η εφεύρεση του κινητήρα εσωτερικής καύσης που λειτουργούσε με συμπίεση έδωσε έναν πιο συγκεκριμένο ρόλο στα μέσα αποστάγματα. Τα χρόνια έως το τέλος του Α' παγκοσμίου πολέμου δεν επέφεραν σημαντικές αλλαγές στους κινητήρες ντίζελ, που ήταν βαρείς και αργόστροφοι και χρησιμοποιούνταν σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, σιδηρόδρομους και πλοία. Οι κινητήρες αυτοί δεν είχαν ιδιαίτερες απαιτήσεις ποιότητας του καυσίμου. Όμως, η περιορισμένη διαθεσιμότητα βενζίνης στη Γερμανία μετά το 1918, έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη κινητήρων ντίζελ για χρήση σε οδικές μεταφορές. Στα χρόνια του Β' παγκοσμίου πολέμου η Γερμανία στηρίχτηκε αρκετά στους κινητήρες ντίζελ ακόμα και στην αεροπορία (βομβαρδιστικά αεροσκάφη jungers). Τα χρόνια που ακολούθησαν επήλθε περαιτέρω βελτίωση στους κινητήρες ντίζελ, που είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ταχύστροφων κινητήρων που μπορούσαν να αποδώσουν περισσότερη ισχύ.

Η ανάπτυξη των ταχύστροφων κινητήρων έθεσε αυστηρότερες

προδιαγραφές στην ποιότητα του καυσίμου που χρησιμοποιούσαν. Οι πρώτες απαιτήσεις ήταν η χρήση καυσίμων με χαμηλό ιξώδες και περιορισμό των υπολειμμάτων απόσταξης που προστίθενταν στο καύσιμο. Οι ταχύστροφοι κινητήρες έθεσαν το θέμα της ποιότητας ανάφλεξης του καυσίμου. Τα καύσιμα που είχαν ικανοποιητική συμπεριφορά στους βαρείς αργόστροφους κινητήρες αποδεικνύονταν πολλές φορές αναποτελεσματικά στην εκκίνηση των ταχύστροφων κινητήρων, καθώς και στη λειτουργία τους υπό συνθήκες υψηλού φορτίου.

Η ποιότητα ανάφλεξης ενός καυσίμου χαρακτηριζόταν αρχικά από τον δείκτη ντίζελ, που είναι συνάρτηση του ειδικού βάρους και του σημείου ανιλίνης. Λόγω όμως της αναποτελεσματικότητας αυτού του εμπειρικού δείκτη να προσδιορίσει επακριβώς την ποιότητα του καυσίμου, εισήχθηκε η μηχανική μέθοδος του αριθμού κετανίου. Λόγω της μικρής ακρίβειας της μεθόδου αυτής και του υψηλού της κόστους, χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης κετανίου σαν μια πολύ πιο ικανοποιητική εκτίμηση του αριθμού κετανίου.

Η ποιότητα ανάφλεξης των καυσίμων ντίζελ στις δεκαετίες του '50-60 ήταν απόλυτα ικανοποιητική. Οι προδιαγραφές άρχισαν να θέτουν στενότερους περιορισμούς στη διακύμανση του ιξώδους, στην περιεκτικότητα σε θείο και ανεπιθύμητες ουσίες, ενώ η καμπύλη απόσταξης χρησιμοποιούνταν περισσότερο για να κατατάξει τα προϊόντα σε κατηγορίες παρά για να χαρακτηρίσει την ποιότητά τους.

Το πρόβλημα του διαχωρισμού των κρυστάλλων παραφίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες οδήγησε στη θέσπιση προδιαγραφών για τις χαμηλές θερμοκρασίες. Το σημείο θόλωσης και το σημείο ροής χρησιμοποιήθηκαν αρχικά, σαν ένδειξη της πρώτης εμφάνισης στερεών παραφινών και πάυσης της ροής του καυσίμου αντίστοιχα. Λόγω των διαφορετικών χειμερινών και θερινών απαιτήσεων, άρχισαν να διακινούνται διαφορετικές ποιότητες καυσίμου ανά εποχή. Η ύπαρξη περιοχών με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (Σκανδιναβικές χώρες, Καναδάς, βόρειες Η.Π.Α.) οδήγησε στη χρήση προσθέτων που περιορίζαν το διαχωρισμό παραφίνης απ' το καύσιμο, κι επέτρεπαν τη χρήση του σε χαμηλές θερμοκρασίες, κι έτσι εισήχθηκε μια νέα μέθοδος μέτρησης, το σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου (C.F.P.P.).

Οι σημερινές τάσεις περιλαμβάνουν ευρύτερη χρήση προσθέτων στο ντίζελ κίνησης. Τα βελτιωτικά ροής χρησιμοποιούνται τόσο τους χειμερινούς όσο και τους θερινούς μήνες, ενώ βελτιωτικά του αριθμού κετανίου χρησιμοποιούνται όταν τα καύσιμα δεν πληρούν τις

προδιαγραφές της αγοράς, είτε λόγω χρήσης ναφθενικού αργού πετρελαίου, είτε λόγω χρήσης πυρολυμένων gasoil. Αυτά τα πρόσθετα θεωρούνται πλέον βασικά συστατικά της ανάμιξης του σημερινού ντίζελ που βοηθούν σήμερα τα διυλιστήρια να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις της αγοράς.

Επιπρόσθετα, μπορεί να γίνει πλέον επεξεργασία των προϊόντων ώστε να παρασκευασθούν καύσιμα υψηλών απαιτήσεων. Ήδη στην Ευρώπη οι πιο γνωστές εταιρίες πετρελαίου διαφημίζουν την πώληση ντίζελ υψηλής ποιότητας. Τα πλεονεκτήματα που μπορεί να επιτευχθούν από τη χρήση κατάλληλων προσθέτων είναι : καλύτερη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, ευκολότερη εκκίνηση, προστασία απέναντι στη φθορά, περιορισμός της φθοράς και της φραγής των ακροφυσίων ψεκασμού, περιορισμός των εκπομπών ρύπων και μείωση του θορύβου, μειωμένη τάση αφρισμού που επιτρέπει ταχύτερο ανεφοδιασμό και πιο αποδεκτή οσμή του καυσίμου.

Τα σημερινά ντίζελ καθορίζονται από τις εκάστοτε προδιαγραφές και οι παραγωγοί πρέπει να συνυπολογίσουν αρκετούς παράγοντες: τοπικούς περιορισμούς, περιεκτικότητα σε θειάφι, επιτρεπόμενα όρια νερού υποστήματος και οξύτητας, τέφρα και εξανθρακώματα, κανονισμούς ασφαλείας και περιβαλλοντικούς περιορισμούς. Όλοι αυτοί οι έλεγχοι ποιότητας πρέπει να αντανakλούν τη βασική απαίτηση των κατασκευαστριών εταιριών κινητήρων για ένα καύσιμο με σταθερή και ικανοποιητική συμπεριφορά κατά τη χρήση του. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την καύση στον ντιζελοκινητήρα είναι η ποιότητα ανάφλεξης, η πτητικότητα, η πυκνότητα και το ιξώδες. Καλές ιδιότητες ροής σε ψυχρές συνθήκες είναι επίσης αναγκαίες επειδή, αν δεν είναι ικανοποιητικές, το καύσιμο μπορεί να μη φτάσει στα ακροφύσια σε κατάλληλη ποσότητα ώστε να συντηρίσει την καύση.

Τα ντίζελ είναι σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων που σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο παρασκευάζονται από την ανάμιξη των διαθέσιμων gasoil, με όρια απόσταξης 150-380 °C. Χρησιμοποιούνται διάφορα ρεύματα του διυλιστηρίου, προερχόμενα κυρίως από τις μονάδες ατμοσφαιρικής απόσταξης, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και συστατικά από άλλες μονάδες, για την αύξηση της παραγωγής ντίζελ σε σύνθετα διυλιστήρια.

Τα διάφορα συστατικά αναμιγνύονται έτσι ώστε το τελικό ντίζελ να ικανοποιεί τις αντίστοιχες προδιαγραφές. Οι προδιαγραφές αυτές προέρχονται από τα χαρακτηριστικά των καυσίμων που

χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ντίζελ, και τις απαιτήσεις των κατασκευαστών κινητήρων με στόχο την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης και της αξιοπιστίας.

Η βασική διεργασία παραγωγής gasoil σε ένα διυλιστήριο είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Επειδή οι αποδόσεις των διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου διαφέρουν από τις απαιτήσεις της αγοράς σε προϊόντα, κάθε διυλιστήριο θα πρέπει να επεξεργάζεται ποικιλία αργών πετρελαίων για να έχει τα απαραίτητα συστατικά ανάμιξης, ώστε να επιτύχει την ποιότητα των προϊόντων που απαιτείται.

Τα καύσιμα ντίζελ περιέχουν παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές ποσότητες ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Περιέχουν επίσης και ενώσεις ετεροατόμων κυρίως θείου και αζώτου. Οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε κάθε κατηγορία υδρογονανθράκων, καθώς και από το μήκος της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας.

Ο μόνος τρόπος για εξισορρόπηση της παραγωγής των διυλιστηρίων με τη ζήτηση είναι η χρήση διεργασιών μετατροπής ενδιάμεσων ρευμάτων. Τα περισσότερα διυλιστήρια διαθέτουν πλέον μονάδα απόσταξης υπο κενό και τουλάχιστον ενός τύπου μονάδας μετατροπής όπως θερμική πυρόλυση (συμπεριλαμβανομένων ιξωδόλυσης και εξανθράκωσης), καταλυτική πυρόλυση, και/ή υδρογονοπυρόλυση για την αύξηση της απόδοσης σε λευκά προϊόντα, με πυρόλυση των ανεπιθύμητων κλασμάτων.

Οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι ελκυστικοί για την παραγωγή ντίζελ εξαιτίας της υψηλής τους ποιότητας ανάφλεξης, αν και μπορεί να παρουσιάσουν προβλήματα στην ικανοποίηση των προδιαγραφών ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδίως αν προέρχονται από αργό πετρέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες. Οι διεργασίες πυρόλυσης δίνουν συστατικά ανάμιξης χαμηλής περιεκτικότητας σε παραφίνες, αλλά τα gasoil από καταλυτική και θερμική πυρόλυση ενώ έχουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν χαμηλότερη ποιότητα ανάφλεξης, με αποτέλεσμα το διυλιστήριο να πρέπει να κάνει προσεκτική επιλογή των συστατικών ανάμιξης για την παρασκευή του τελικού προϊόντος (2).

1.3 Οι διυλιστηριακές διεργασίες

Οι διυλιστηριακές διεργασίες χωρίζονται σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες:

- Πρωτογενείς ή βασικές διεργασίες
- Δευτερογενείς ή τελικές διεργασίες
- Δευτερεύουσες διεργασίες
- Βοηθητικές διεργασίες

Με τον όρο πρωτογενείς διεργασίες αναφέρονται κυρίως φυσικές και χημικές διεργασίες που αφορούν τον διαχωρισμό των κλασμάτων του αργού πετρελαίου κυρίως μέσω απόσταξης και την παραγωγή προϊόντων μέσω χημικών δράσεων.

Οι δευτερογενείς αφορούν διεργασίες που σκοπό έχουν τον εξευγενισμό των προϊόντων των πρωτογενών διεργασιών με σκοπό να ικανοποιηθούν οι προδιαγραφές των τελικών προϊόντων.

Δευτερεύουσες διεργασίες αποτελούν τις διεργασίες μέσω των οποίων παράγονται τα τελικά προϊόντα που πλέον είναι έτοιμα για πώληση.

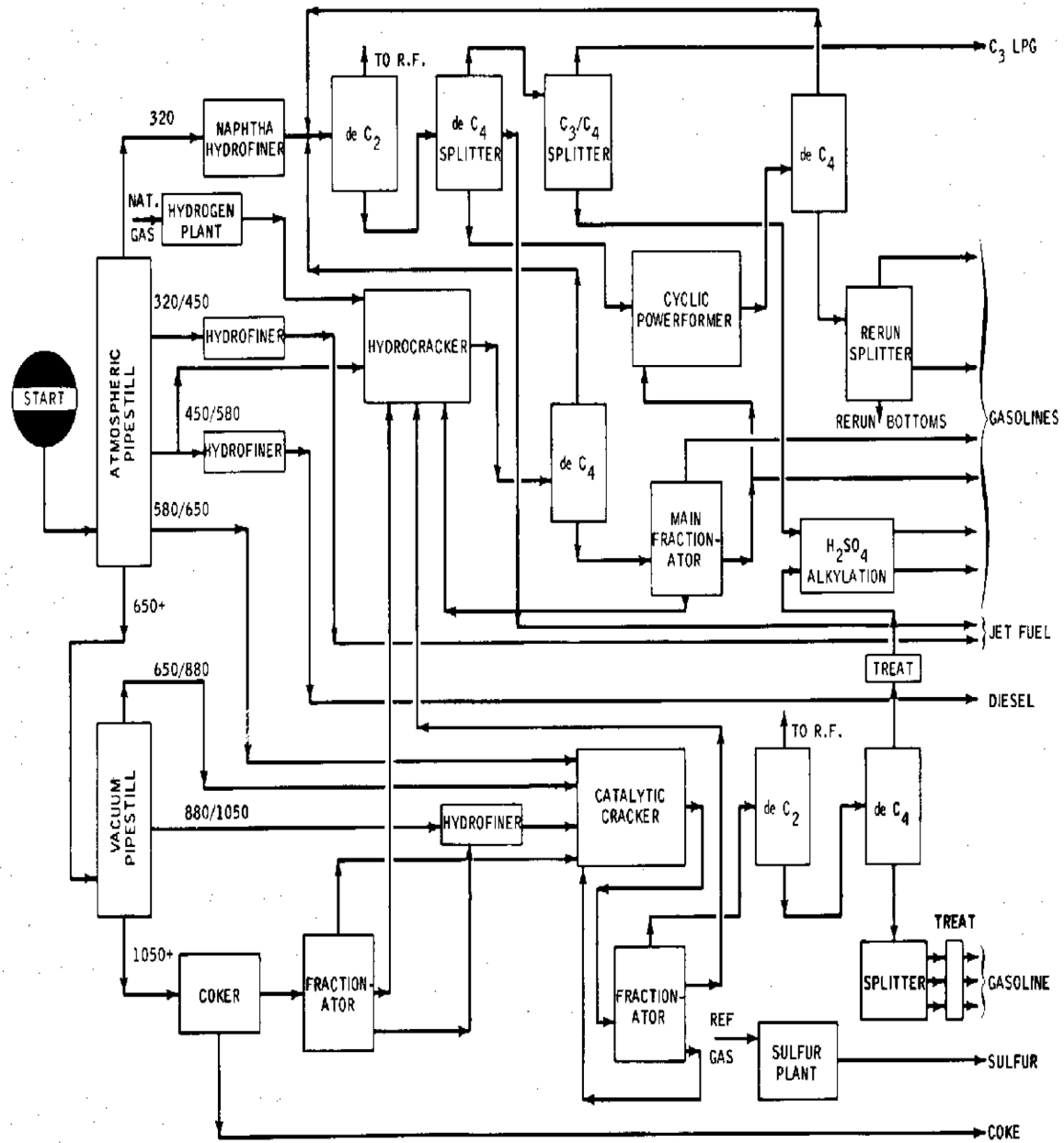
Οι βοηθητικές διεργασίες περιλαμβάνουν όλες εκείνες τις διεργασίες που καθιστούν εφικτές τις πρωτογενείς και δευτερογενείς διεργασίες και παρέχουν σε αυτές όλα τα απαραίτητα μέσα (ατμό, νερό κλπ.) (5).

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται μερικά παραδείγματα κλασικών διεργασιών ενός διυλιστηρίου:

Πρωτογενείς	Δευτερογενείς	Δευτερεύουσες	Βοηθητικές	
Φυσικές διεργασίες διαχωρισμού	Διεργασίες Χημικής μετατροπής			
1) Απόσταξη	1) Πυρολυτικές	Οι διεργασίες αυτές δεν αποτελούν νέες διεργασίες. Αφορούν φυσικές ή χημικές διεργασίες ειδικά προσαρμοσμένες για τον εξευγενισμό των προϊόντων που λαμβάνονται από τις πρωτογενείς διεργασίες.	1) Ανάμιξη βενζινών	1) παραγωγή ατμού
α. Ατμοσφαιρική	α. Θερμική πυρόλυση		2) Ανάμιξη λιπαντικών	2) Παραγωγή υδρογόνου
β. Υπό κενό	β. Ιξωδόλυση		3) Διάλυση ασφάλτου	3) Παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος
γ. Σταθεροποιητική	γ. Εξανθράκωση		4) Γαλακτωματοποίηση ασφάλτου	4) παραγωγή νερού ψύξης
δ. Αζεοτροπική	δ. Καταλυτική πυρόλυση		5) Γαλακτωματοποίηση λιπαντικών	5) παραγωγή αέρα
ε. Εκχυλιστική	ε. Υδρογονοπυρόλυση		6) Γαλακτωματοποίηση παραφινών	
στ. Μοριακή	στ. Μερική θερμική οξειδωση		7) Παρασκευή λιπαντικών λιπών	
2) Κρυστάλλωση	ζ. Μερική καταλυτική οξειδωση			
α. Αποπαραφίνωση	2) Εποικοδομητικές			
β. Απελαίωση παραφίνης	α. Πολυμερισμός			
3) Εκχύλιση	β. Αλκυλίωση			
4) Απογύμνωση	3) Μετατρεπτικές			
5) Προσρόφηση	α. Αφυδρογόνωση			
6) Θερμική διάχυση	β. Ισομερείωση			
	γ. Κυκλίωση			
	δ. Θερμική Αναμόρφωση			
	ε. Καταλυτική Αναμόρφωση			
	στ. Αποθείωση			
	ζ. Παραγωγή στερεού θείου			
	4) Χημικής αντίδρασης			
	α. Κατεργασία με οξύ			
	β. Κατεργασία με βάση			
	γ. Εμφύσηση αέρα			

Πίνακας 1 : Διυλιστηριακές διεργασίες

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι ένα διυλιστήριο αποτελεί μια εξαιρετικά πολύπλοκη εγκατάσταση όπου ένα μεγάλο σύνολο φαινομενικά ανεξάρτητων μονάδων μετατρέπουν το αργό πετρέλαιο σε χρήσιμα τελικά προϊόντα. Παρατίθεται ένα γενικό διάγραμμα ροής ενός διυλιστηρίου:



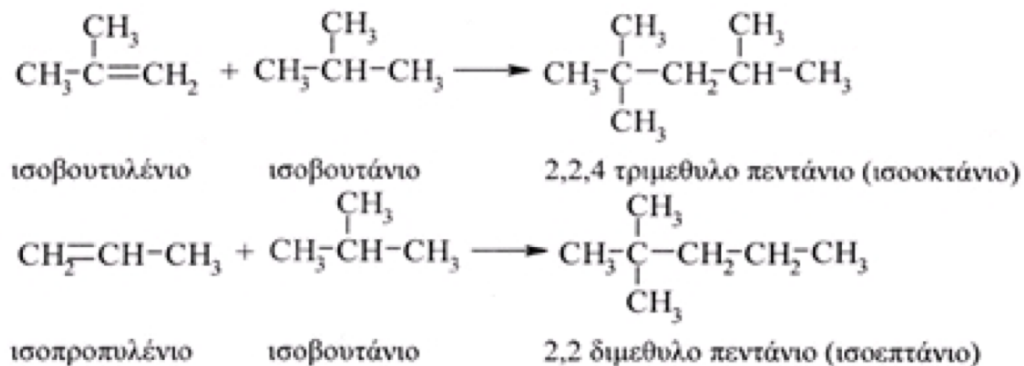
Σχήμα 1: γενικό διάγραμμα ροής διυλιστηρίου με μεγάλη πολυπλοκότητα

1.3.1 Διεργασίες μετατροπής – Αλκυλίωση

Οι διεργασίες μετατροπής έχουν ως σκοπό τη μετατροπή των μορίων των ενώσεων που παράγονται από την ατμοσφαιρική και υπό κενό απόσταξη μέσω χημικών αντιδράσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενώσεων υψηλότερης ποιότητας, όπως αντικροτικής συμπεριφοράς, χαμηλότερου θείου κλπ.

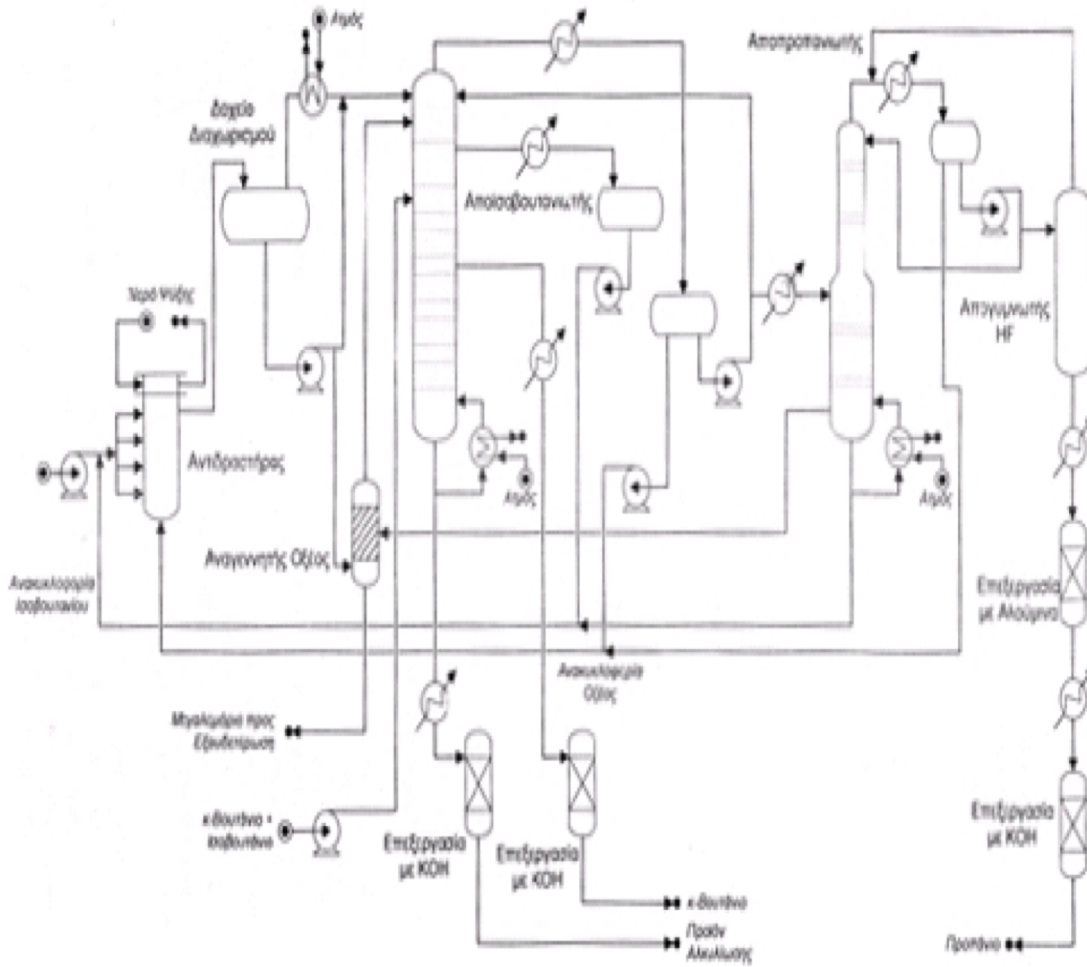
Οι συνήθεις διυλιστηριακές διεργασίες είναι οι ακόλουθες: Αναμόρφωση, ισομερίωση, αλκυλίωση και πολυμερισμός. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής θεωρήθηκε σκόπιμη η παρουσίαση της διυλιστηριακής διεργασίας της αλκυλίωσης.

Η αλκυλίωση αποτελεί μια καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής που παράγει προϊόν υψηλού αριθμού οκτανίου από ισοβουτάνιο και ελαφρές ολεφίνες σε έντονα όξινες συνθήκες. Οι ολεφίνες προέρχονται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και είναι συνήθως μίγμα προπενίων και βουτενίων. Με την διεργασία αυτή επιτυγχάνεται η μετατροπή των ολεφινών, ενώσεων με μεγάλη τάση προς πολυμερισμό και παραγωγή κομμειωδών ουσιών, σε υψηλής αντικροτικότητας ουσίες. Οι τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω:



Σχήμα 2: Τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αλκυλίωση

Τυπικό διάγραμμα ροής μιας μονάδας αλκυλίωσης είναι το παρακάτω:



Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής τυπικής μονάδας αλκυλίωσης

1.3.2 Πυρολυτικές διεργασίες-Καταλυτική πυρόλυση

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω μόνο το 45-50 % του αργού πετρελαίου είναι δυνατόν να διαχωριστεί σε λευκά προϊόντα. Το υπόλοιπο 50 % παραμένει ως υπόλειμμα. Έτσι για να επιτευχθεί η μεγιστοποίηση παραγωγής λευκών προϊόντων, τα οποία είναι και αυξημένης εμπορικής αξίας, είναι απαραίτητες διεργασίες μετατροπής. Τέτοιες είναι κυρίως οι πυρολυτικές διεργασίες που σκοπό έχουν τη μετατροπή βαρέων συστατικών μεγάλου μοριακού βάρους σε άλλα μικρότερου και κυρίως στην περιοχή της βενζίνης και του gasoil. Οι πυρολυτικές διεργασίες χωρίζονται σε δύο τύπους, στις θερμικές και στις καταλυτικές. Οι θερμικές είναι πιο ήπιες και έτσι επιτυγχάνεται μικρότερος βαθμός μετατροπής. Αντίθετα στις καταλυτικές, οι οποίες είναι και πιο διαδεδομένες λόγω της μεγάλης μετατροπής που επιτυγχάνεται, η χρήση καταλυτικών συστημάτων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων με μεγαλύτερη σταθερότητα και υψηλότερη απόδοση.

Οι συνηθέστερες μέθοδοι πυρόλυσης στα σύγχρονα διυλιστήρια είναι οι εξής: Θερμική πυρόλυση, ιξωδόλυση, εξανθράκωση, καταλυτική πυρόλυση, υδρογονοπυρόλυση. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας θα παρουσιαστεί η πυρολυτική μέθοδος της καταλυτικής πυρόλυσης.

Η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί την εξέλιξη των πυρολυτικών διεργασιών, αφού η χρήση του καταλύτη επιτρέπει την επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης καθώς επίσης και καλύτερης ποιότητας προϊόντα. Παρόλα' αυτά η χρήση καταλύτη δεν επιτρέπει την χρήση του υπολείμματος ως τροφοδοσία καθώς τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται σε αυτό θα απενεργοποιούσαν τον καταλύτη. Έτσι ως τροφοδοσία χρησιμοποιείται είτε βαρύ ατμοσφαιρικό gasoil είτε gasoil κενού. Συνήθως ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι ένα μίγμα αργιλοπυρικών ενώσεων (Al_2O_3 και SiO_2) ενεργοποιημένων με οξύ.

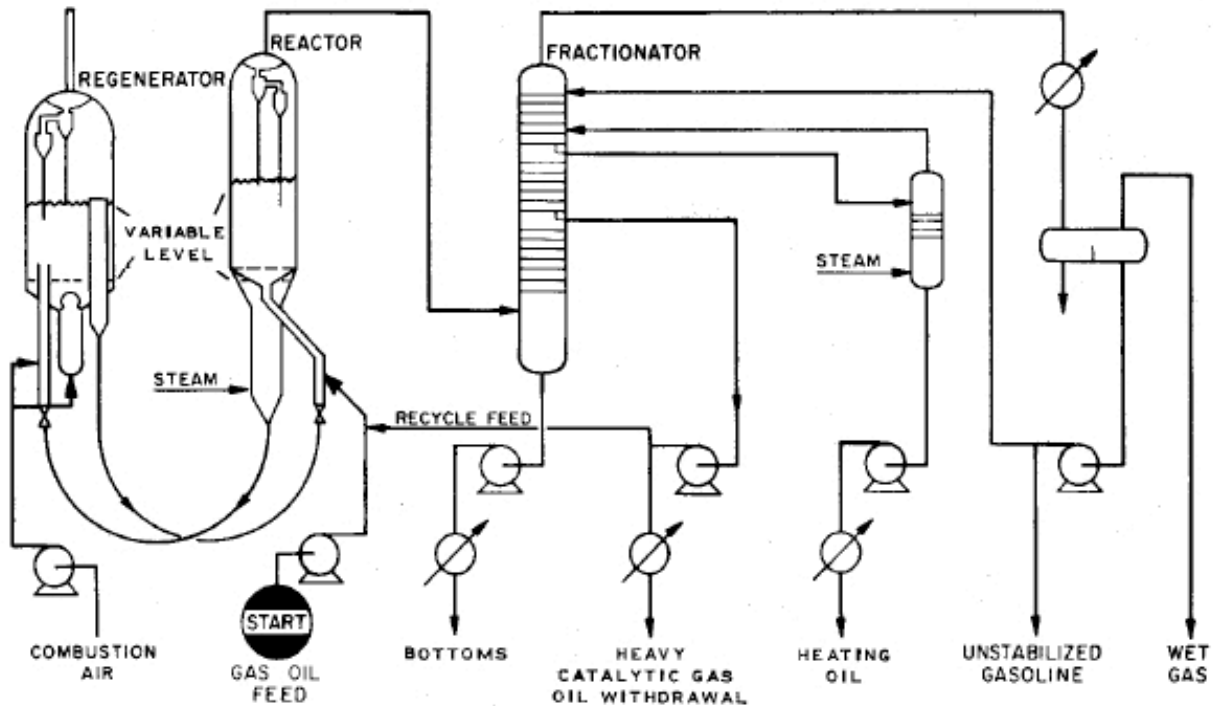
Η «ναυαρχίδα» των καταλυτικών διεργασιών πυρόλυσης είναι η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (FCC). Η μέθοδος αυτή αποτελεί την βασική μονάδα πυρόλυσης για ένα μεγάλο μέρος των απανταχού διυλιστηρίων, επειδή επιτυγχάνει μεγάλους ρυθμούς μετατροπής και μεγάλη απόδοση.

Οι συνθήκες λειτουργίας είναι 500 °C ενώ η πίεση 2-3 atm. Η απόδοση σε προϊόντα είναι:

- Αέρια: 3-8%
- Νάφθα: 14-27%
- Light cycle oil: 14-30%
- Heavy cycle oil: 35-55%

Η τροφοδοσία εισέρχεται στη βάση του σωλήνα του αντιδραστήρα όπου και ατμοποιείται αναμειγνυομένη με το θερμό καταλύτη, ο οποίος έχει τη μορφή σφαιριδίων ή κυλινδρικών. Ο καταλύτης παρασύρεται από τους ατμούς και μαζί εισέρχονται στον αντιδραστήρα. Μέσα στον αντιδραστήρα ο καταλύτης αρχίζει να διαχωρίζεται από τους ατμούς, δημιουργώντας έτσι την κλίση του καταλύτη. Οι αντιδράσεις πυρόλυσης ξεκινούν στο σωλήνα τροφοδοσίας και συνεχίζονται μέσα στην κλίση του αντιδραστήρα. Από την κορυφή του αντιδραστήρα εξέρχονται οι ατμοί μαζί με τον καταλύτη που αποτελούν τα προϊόντα της διεργασίας και στην συνέχεια, αφού πρώτα απομακρυνθεί ο καταλύτης με χρήση κυκλώνων, εισέρχονται σε στήλη κλασμάτωσης. Ο καταλύτης συνεχώς απάγεται από τον αντιδραστήρα από τη σωλήνα εξόδου και οδηγείται στον απογυμνωτή, όπου και απομακρύνονται οι υδρογονάνθρακες που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του. Ο απογυμνωμένος καταλύτης πλέον οδηγείται στον αναγεννητή όπου με την βοήθεια αέρα (700 °C) καίγεται το κωκ που έχει δημιουργηθεί πάνω στην επιφάνεια του. Ο αναγεννημένος καταλύτης πλέον οδηγείται ξανά στο κάτω μέρος του σωλήνα τροφοδοσίας, όπου αρχίζει πάλι ένας νέος κύκλος.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας μονάδας:



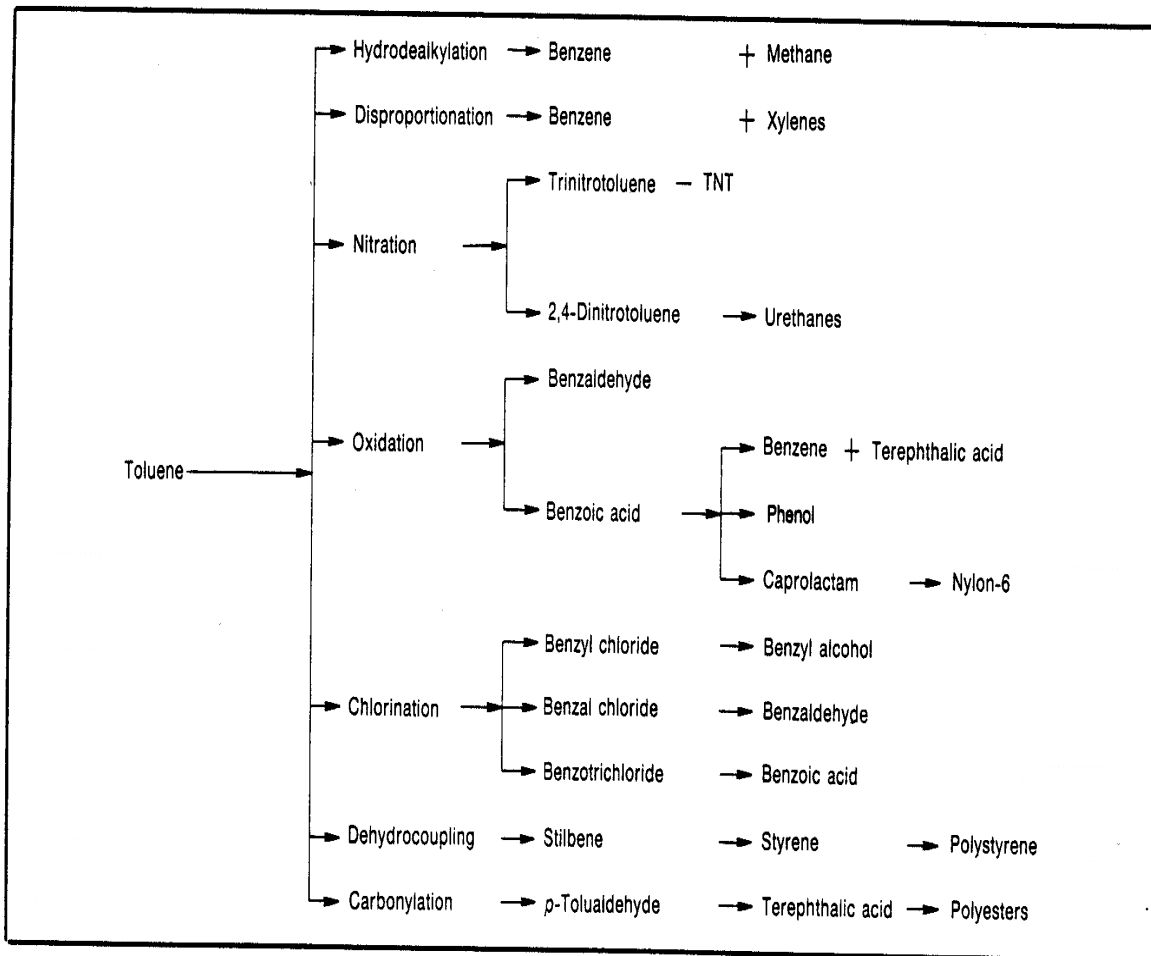
Σχήμα 4 διάγραμμα ροής τυπικής μονάδας FCC

Το παραγόμενο light cycle oil παρόλο που έχει περιοχή ζέσης κοντά σε αυτή του diesel δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμιξης του τελικού προϊόντος diesel καθώς έχει μεγάλη συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων και γι' αυτό παρουσιάζει πολύ μικρό αριθμό κετανίου. Έτσι και το heavy και το light cycle oil χρησιμοποιούνται σαν συστατικά ανάμιξης μαζί με μαζούτ για να κατεβάσουν το ιξώδες του τελευταίου ή σαν τροφοδοσίες σε άλλες μονάδες πυρόλυσης (5).

Ακολουθεί πίνακας με μια ενδεικτική περιεκτικότητα της ναφθας FCC σε υδρογονανθρακες

FCC	Naphthenes	Parafins (n- + iso)	Cyclo Olefins	Olefins	Aromatics	Total
C-nr						
3						0
4		0,17		0,11		0,28
5	0,18	11,58	0,34	10,53		22,63
6	2,07	9,42	1,12	6,72	0,91	20,24
7	2,45	4,27	0,75	2,96	4,6	15,03
8	2,11	3,69	0,55	0,8	11,91	19,06
9	1,12	2,65		0,27	5,53	9,57
10	0,5	1,84			6,57	8,91
11	0,22	1,3	0,08	0,04		1,64
total	8,65	34,92	2,84	21,43	29,52	97,36

Πίνακας 2: ενδεικτική περιεκτικότητα ναφθας FCC σε υδρογονάνθρακες



Σχήμα 5: Δυνατότητες βιομηχανίας πετροχημικών για χρήση του τολουολίου

2. Αντίδραση Friedel-Crafts

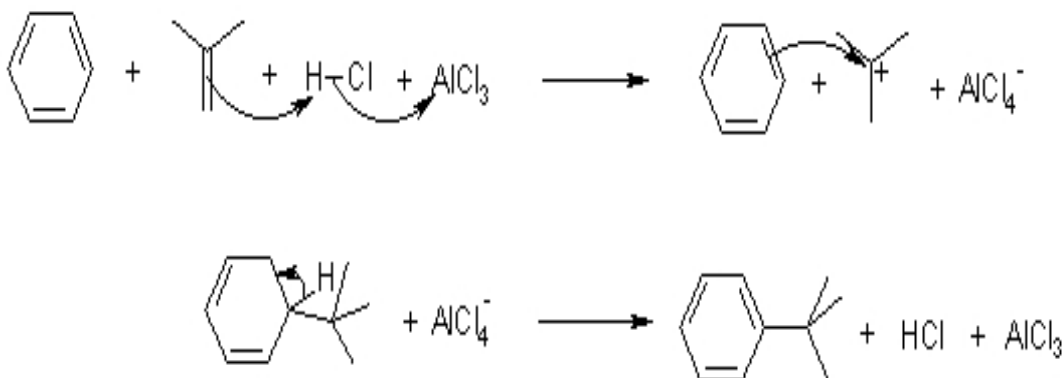
2.1. Ιστορικά-Μηχανισμός της αντίδρασης

Η αντίδραση Friedel-Crafts ανακαλύφθηκε το 1877 από τον Γάλλο C. Friedel και τον Αμερικάνο J.M. Crafts, οι οποίοι παρατήρησαν ότι η ανάμιξη βενζολίου με αιθυλοϊώδιο και τριχλωριούχο αργίλιο (AlCl_3) οδήγησε στην έκλυση πυκνού ατμίζοντος υδροϊωδίου (HI). Αφού κατεργάστηκαν το δείγμα με νερό και το απέσταξαν, απομόνωσαν το αιθυλοβενζόλιο. Παρατήρησαν επίσης ότι εκτός των αλκυλαλογονιδίων, η αντίδραση ήταν εφικτή και με αλκυλαλογονίδια παράγοντας τις αντίστοιχες κετόνες.

Σήμερα, 134 χρόνια αργότερα, οι αλκυλιώσεις και ακυλιώσεις Friedel-Crafts είναι ακόμη από τις περισσότερο μελετώμενες και χρησιμοποιούμενες αντιδράσεις στην οργανική σύνθεση και συγκαταλέγονται στις πιο χρήσιμες αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών άνθρακα-άνθρακα με αναρίθμητες εφαρμογές.

Η αλκυλίωση Friedel-Crafts είναι μια αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης, στην οποία το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο είναι ένα καρβοκατιόν, R^+ . Το τριχλωριούχο αργίλιο καταλύει την αντίδραση, υποβοηθώντας τον ιοντισμό του αλκυλαλογονιδίου, αφού πολώνεται το Cl_2 . Η απώλεια ενός πρωτονίου ολοκληρώνει στη συνέχεια την αντίδραση.

Σχήμα 6: Μηχανισμός της αντίδρασης Friedel-Crafts



Παρόλο που είναι ευρύτατα χρήσιμες για την σύνθεση αλκυλιωμένων αρωματικών ενώσεων, οι αλκυλιώσεις Friedel-Crafts υπόκεινται εντούτοις σε αυστηρούς περιορισμούς. Ένας εξ αυτών είναι ότι τα αρυλαλογονίδια και βινυλαλογονίδια δεν μπορούν να αντιδράσουν καθώς τα αριλικά και βινυλικά καρβοκατιόντα απαιτούν πολύ υψηλή ενέργεια για να σχηματιστούν στις συνθήκες της αντίδρασης Friedel-Crafts.

Ένας δεύτερος περιορισμός είναι ότι οι αντιδράσεις Friedel-Crafts δεν πραγματοποιούνται σε αρωματικούς δακτυλίους που είναι υποκατεστημένοι από ομάδες οι οποίες αποτελούν ισχυρούς δέκτες ηλεκτρονίων. Η παρουσία ενός υποκαταστάτη στον δακτύλιο μπορεί να ασκήσει καθοριστική επίδραση στη δραστικότητα του εκάστοτε δακτυλίου σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Δακτύλιοι που περιέχουν κάποιον από τους υποκαταστάτες: $-NR_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COCH_3$, $-COOH$, $-COOCH_3$, είναι αρκετά αδρανείς, και συνεπώς δεν υφίστανται αλκυλίωση Friedel-Crafts.

Ένας τρίτος περιορισμός της αλκυλίωσης Friedel-Crafts είναι ότι συχνά καθίσταται δύσκολο να διακοπεί η αντίδραση, μετά την πρώτη υποκατάσταση. Όταν στον δακτύλιο εισέλθει η πρώτη αλκυλομάδα, τότε διευκολύνει την πραγματοποίηση μιας δεύτερης αντίδρασης υποκατάστασης. Κατά συνέπεια προκαλείται συχνά πολυαλκυλίωση. Μεγάλες ποσότητες μονοαλκυλιωμένων προϊόντων εμφανίζονται μόνο εάν χρησιμοποιηθεί μεγάλη περίσσεια του αρωματικού αντιδραστήριου.

Ένας τελευταίος περιορισμός της αντίδρασης Friedel-Crafts είναι ότι μερικές φορές συντελούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σκελετικές μεταθέσεις (αναδιατάξεις) των αλκυλομάδων, ιδίως όταν χρησιμοποιούνται πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια. Η έκταση της μετάθεσης εξαρτάται από τον καταλύτη, τη θερμοκρασία και το διαλύτη της αντίδρασης. Γενικά, παρατηρείται μετάθεση σε μικρότερη έκταση όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως όμως λαμβάνονται μίγματα προϊόντων.

Η αρχική πειραματική διαδικασία (κατά την οποία χρησιμοποιούνταν στοιχειομετρικά ανάλογες ποσότητες ενός οξέος κατά Lewis) έχει πλέον αντικατασταθεί από άλλες, πιο φιλικές προς το περιβάλλον (3).

2.2 Καταλύτες της αντίδρασης Friedel-Crafts

Οι τελευταίες δεκαετίες έχουν μαρτυρήσει μεγάλη εξέλιξη στη χρήση εναλλακτικών καταλυτών της αντίδρασης Friedel-Crafts, με τη μελέτη να επικεντρώνεται από την βιομηχανία παραγωγής διαφόρων τασιενεργών ουσιών και λιπαντικών ελαίων.

Δυστυχώς, οι μέθοδοι παραγωγής των παραπάνω συνοδεύονται από τα μειονεκτήματα της μεγάλης κατανάλωσης περιβαλλοντικά ανεπιθύμητων ουσιών ως καταλύτες, όπως το τριχλωριούχο αργίλιο ή το υδροφθώριο, και την παραγωγή προϊόντων που συνήθως δεν είναι ακριβώς τα επιθυμητά ισομερή σε όρους φυσικών ιδιοτήτων ή βιοαποικοδομισιμότητας.

Επίσης οι παραδοσιακοί καταλύτες όπως το τριχλωριούχο αργίλιο, ο διχλωριούχος σίδηρος, ο διχλωριούχος ψευδάργυρος, το υδροφθώριο και το θειικό οξύ παρουσιάζουν κάμποσα μειονεκτήματα όπως την δύσκολη αποθήκευση και διαχείριση.

Άλλη μια δυσκολία που πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν, είναι η πολυαλκυλίωση. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι αλκυλομάδες ενεργοποιούν τον αρωματικό δακτύλιο μέσω αντιδράσεων ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης η οποία όμως πολλές φορές είναι αδύνατον να περιοριστεί προς μονοαλκυλιωμένα παράγωγα. Στην αλκυλίωση Friedel-Crafts συχνά παρατηρούνται πολυαλκυλιωμένα προϊόντα που καθιστούν απαραίτητη την ανάπτυξη διαδικασιών εργαστηριακού διαχωρισμού. Ειδικά δε για το τριχλωριούχο αργίλιο, προκειμένου να μειωθούν φαινόμενα πολυμερισμού κατά την αρωματική αλκυλίωση, οι αντιδράσεις γενικά διεξάγονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, και σε διαλύτες όπως το δισουλφίδιο του άνθρακα και νιτρομεθάνιο, καταστάσεις που μπορούν να παρουσιάσουν κινδύνους και περιπλοκές εφαρμοζόμενες σε βιομηχανική κλίμακα.

Κατά το πέρασμα των ετών πολλά άλλα οξέα κατά Lewis συμπεριλαμβανομένων των BF_3 , BeCl_2 , TiCl_4 , SbCl_5 ή SnCl_4 έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες της αλκυλίωσης Friedel-Crafts. Επιπλέον ισχυρά οξέα, κατά Bronsted-Lowry όπως θειικό οξύ και υδροφθωρικό οξύ που ήδη αναφέραμε αλλά και υπεροξειδία όπως $\text{HF}\cdot\text{SbF}_5$ και $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$, έχει αναφερθεί ότι επιταχύνουν την εν λόγω αντίδραση. Παρά την τεράστια σημασία της αλκυλίωσης Friedel-Crafts στην οργανική σύνθεση βλέπουμε ότι έχει πολλά σημεία στα οποία κανείς πρέπει να φανεί προσεκτικός.

Ένα ακόμη τέτοιο σημείο είναι ότι η χρήση στοιχειομετρικών αναλογιών ή περίσσειας ποσοτήτων ενός οξέος κατά Lewis ή Bronsted-Lowry θα πρέπει να οδηγήσει σε ένα εξουδετερωμένο παραπροϊόν, ήτοι μεγάλες ποσότητες αλάτων, πριν αυτό απορριφτεί στο περιβάλλον από κάποια βιομηχανία.

Έτσι, φαίνεται αναγκαία η υιοθέτηση νέων διαδικασιών, οι οποίες θα μπορούν να υπερκεράσουν τέτοιας φύσης σκοπέλους, στο μέτρο του δυνατού, και να οδηγήσουν σε οφέλη, στα πλαίσια μιας καθαρότερης περιβαλλοντικά και ασφαλέστερης χρηστικά τεχνολογίας.

Η παραδοσιακή κατάλυση σε βιομηχανική κλίμακα, όπως είδαμε, βασίζεται είτε σε ομογενείς οργανομεταλλικούς καταλύτες ή σε ετερογενείς, όπου ο καταλύτης βρίσκεται συνήθως σε στερεά φάση ενώ τα αντιδραστήρια σε υγρή ή αέρια. Η ομογενής κατάλυση σε βιομηχανικό επίπεδο είναι συχνά προβληματική, καθώς είναι δύσκολη η συλλογή και αναγέννηση του καταλύτη και ο εντοπισμός ιχνών του μέσα στο προϊόν. Τα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης βρίσκονται στον μεγάλο ρυθμό αντίδρασης και την επιλεκτικότητα στα προϊόντα, που είναι συνήθως μεγαλύτερα σε σχέση με τα ετερογενή συστήματα. Το αντίθετο ισχύει για τα ετερογενή συστήματα όπου η επανάχρηση του καταλύτη και η απομόνωση του προϊόντος είναι ευπροσήγορες διαδικασίες, ενώ οι ρυθμοί αντίδρασης και η επιλεκτικότητα είναι περιορισμένοι σε σχέση με την ομογενή κατάλυση.

Εναλλακτικές μέθοδοι κατάλυσης προς αριστοποίηση κόστους, διαχωρισμού, επιλεκτικότητας, τοξικότητας και περιβαλλοντικής μέριμνας έχουν διερευνηθεί από την ακαδημαϊκή κοινότητα επί σειρά ετών και κάποιες από τις τεχνολογίες έχουν βρει εφαρμογές στη βιομηχανία. Τα πλεονεκτήματα που έχουν παρουσιάσει στερεοί καταλύτες και ζεόλιθοι είναι τα παρακάτω:

Είναι σχετικά φθηνοί

Προσφέρουν εύκολο διαχωρισμό από το προϊόν

Μειώνουν την παραγωγή αποβλήτων παραπροϊόντων

Προσφέρουν ευκολία στη διαχείριση και την αποθήκευση

Προσαρμόζονται στη χημεία που χρησιμοποιούνται

<p>Current/Potential Industrial Uses</p> <p>Petrochemicals Acidic zeolites are widely used in the petrochemicals industry for alkane isomerisation to upgrade fuels via alkylation or cracking.</p> <p>Solid Acid Catalysts DuPont – Supported superacid catalysts Toluene Alkylation – Platform chemicals Synthetic Hydrocarbons – Methanol reduction Resins – Catalysis, ion-exchange Clays – Alkylation to produce fuel additives Catalysis – Including shape-selective synthesis</p> <p>Solid Base Catalysis Mercaptan Oxidation – Replace NaOH Phase Transfer Catalysts – Range of reactions General Catalysis – Michael addition, oxidation Petrochemicals – Cracking and alkylation Eastman – Condensation/hydrogenation reactions</p>	<p>Current Academic Focus</p> <p>Synthesis and Catalysis Novel solid acids/bases Zeolites including control of pore size Clays Heteropolyacids Organic acids and bases Magnetic solid bases Catalysis scope Remediation Phase transfer catalysis Fine chemical industry applications Isolation and Reuse</p> <p>Other Research Computational studies Analysis</p>
---	--

Πίνακας 3 : Βιομηχανικές χρήσεις – Ακαδημαϊκή έρευνα για την ετερογενή κατάλυση

Ο μεγαλύτερος χρήστης των στερεών όξινων καταλυτών είναι η βιομηχανία πετροχημικών, που τους χρησιμοποιεί για περισσότερες από 130 τρέχουσες βιομηχανικές διαδικασίες. Από αυτές τις διαδικασίες, ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το περίπου 40% ως όξινα πλαίσια για την κατάλυση μιας σειράς αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένων των αλκυλιώσεων, των καταλυτικών αντιδράσεων hydrocracking και των ισομερισμών. Οι αντιδράσεις ακυλίωσης επίσης ευρέως πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας τους στερεούς όξινους καταλύτες. Εδώ, όπως αναφέραμε υπάρχει το δραματικό περιβαλλοντικό όφελος με τη χρήση των ζεόλιθων, δεδομένου ότι, χωρίς τη χρήση των στερεών οξέων, οι στοιχειομετρικές ποσότητες ορυκτών οξέων χρησιμοποιούνται, με συνέπεια την παραγωγή ενός μεγάλου όγκου αποβλήτων που πρέπει

να αποταθεί τελικά στο περιβάλλον, μαζί με την επικινδυνότητα της φύσης της διαδικασίας.

Λόγω των περιορισμών μεγέθους πόρων, οι ζεόλιθοι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επεξεργαστούν τα βαριά καύσιμα, δεδομένου ότι αυτά δεν μπορούν να διαπεράσουν πέρα από την επιφάνεια του πορώδους τους. Ενώ αυτό σημαίνει ότι εναλλακτικοί στερεοί όξινοι καταλύτες χρησιμοποιούνται αντ' αυτού, αυτή η περιορισμένη, λόγω μεγέθους, διάχυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καταλύσει επιλεκτικά το μετασχηματισμό των μικρών αντιδραστηρίων αφήνοντας τα ογκώδη συστατικά αμετάβλητα.

Στερεοί βασικοί καταλύτες χρησιμοποιούνται επίσης στη βιομηχανία πετροχημικών στην αλκυλίωση βουταδιενίου του οξυλολίου και το ράγισμα ατμού (hydrocracking) των ολεφινών (UOP), αλλά υπάρχουν λίγες εφαρμογές τους. Αυτό οφείλεται προφανώς σε μια έλλειψη έρευνας παρά μια έλλειψη δυνατότητας εφαρμογής.

<i>Reactants</i>	<i>Product</i>	<i>Catalyst</i>	<i>Process licensors</i>
Benzene + ethylene /EtOH	EB	ZSM-5	Mobil-Badger /NCL etc
Benzene + propylene	Cumene	H-Y; H-M; H-β	DOW, UOP etc
Toluene + methanol	P-Xylene	Modified ZSM-5	Mobil
Benzene + C₁₁ – C₁₃ olefins	LAB	Solid acid/ RE-Y	UOP / NCL
EB + EtOH	P-DEB	Modified ZSM-5	NCL / IPCL
Naphthalene + propylene	2,6-DIPN	H-mordenite	Chiyoda
Naphthalene + methanol	2,6-DMN	Zeolite	Rütgerswerke
Biphenyl + propylene	4,4'-DIPB	H-mordenite	DOW

Πίνακας 4: Κάποιες σημαντικές βιομηχανικές αλκυλίωσεις καταλυόμενες από ζεόλιθους

Η αλκυλίωση του τολουολίου και άλλων αρωματικών ενώσεων πραγματοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιώντας τους στερεούς όξινους καταλύτες για να παραγάγει μια σειρά των αρχικών υλικών και χημικών ουσιών. Ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται συχνά, καθώς επίσης υιοθετούνται στις αντιδράσεις ισομερισμού βουτανίου,

ολιγομερισμού ολεφινών και την παραγωγή των συνθετικών υδρογονανθράκων με την αποβολή μεθανόλης.

Η Dupont έχει αναγγείλει πρόσφατα τη διαθεσιμότητα ενός στερεού φθοριωμένου καταλύτη σουλφονικού οξέος για τις αντιδράσεις που απαιτούν υπεροξιτισμένους τους καταλύτες. Αυτό το υλικό είναι πολύ ευκολότερο να χειριστεί από τα συμβατικά υπεροξίδια, έχει προβλήματα χαμηλής αστάθειας και μπορεί να ανακυκλωθεί. Οι στερεές σουλφονομένες όξινες ρητίνες είναι επίσης διαθέσιμες στο εμπόριο, συμπεριλαμβανομένων των amberlyst-15 και του nafion-H. Αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια σειρά αντιδράσεων συμπεριλαμβανομένης της αλκυλίωσης, της ακυλίωσης, νίτρωσης και εστεροποίησης.

Οι όξινοι άργιλοι χρησιμοποιούνται σε περίπου 5% όλων των βιομηχανικών, όξινος-καταλυμένων απο στερεό, διαδικασιών, γενικά στα συστήματα όπου ζεόλιθοι ή τα στερεά οξειδία δεν ευδοκιμούν. Αυτοί έχουν το πλεονέκτημα του σχετικά χαμηλού κόστους, αλλά τα ποσοστά αντίδρασης είναι μειωμένα λόγω της χαμηλότερης διάχυσης αντιδραστήριου στην αργιλόμαζα. Αντίθετα από τους ζεόλιθους εντούτοις, τα μικρά και τα ογκώδη μόρια μπορούν να υποβληθούν στην αντίδραση. Αυτό είναι ένα πλεονέκτημα για τις αντιδράσεις όπου τα μεγάλα μόρια απαιτούν μετασχηματισμό, αλλά οι άργιλοι δεν επιτρέπουν την εκλεκτική σε μορφή σύνθεση.

Η εκλεκτική σε μορφή σύνθεση επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ζεόλιθους ή τα πορώδη οξειδία ή τα φωσφορικά άλατα. Εδώ, η επιλογή του σωστού στερεού όξινου καταλύτη μπορεί να οδηγήσει στην εκλεκτική αντίδραση των μικρών μορίων, ενώ τα μεγαλύτερα μόρια παραμένουν αμετάβλητα αφού είναι αδύνατον να εισαχθούν στους πόρους του καταλύτη. Αυτό μπορεί να είναι ιδιαίτερα χρήσιμο στις αντιδράσεις ολιγομερισμού, όπου ολιγομερή με στενές διανομές βάρους μορίων μπορούν να παραχθούν.

Η έρευνα είναι εν εξελίξει στην παραγωγή νέων στερεών καταλυτών οξέος και βάσεων όπως το σουλφονομένο ζιρκόνιο, οξείδιο βολφραμίου στο ζιρκόνιο και ετεροπολικά οξέα. Τα τελευταία είναι ενδιαφέροντα υλικά δεδομένου ότι παρουσιάζουν διαφορετικούς τρόπους αντίδρασης ανάλογα με τον τύπο ετεροπολικού οξέος που χρησιμοποιούνται και των συνθηκών κάτω από τις οποίες αντιδρούν, επιτρέποντας στο σύστημα αντίδρασης να συντονιστεί για βελτιστοποιημένα αποτελέσματα.

Η μελέτη της απομόνωσης και της επαναχρησιμοποίησης των

στερεών μετα την αντίδραση καταλυτών είναι απαραίτητη δεδομένου ότι οι διηθήσεις δεν είναι πάντα απλές σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα μικρά μόρια που συχνά απαντώνται μπορούν να εμποδίσουν τις κλίνες φίλτρων και να επιβραδύνουν τις διαδικασίες διήθησης αυξάνοντας τις δαπάνες παραγωγής. Μέθοδοι για τον έλεγχο του μεγέθους των μορίων και της μορφολογίας τους αναπτύσσονται, μαζί με τις μελέτες που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα των νέων υλικών στην περαιτέρω χημεία.. Το κόστος μπορεί καλά να είναι ένα σημαντικό εμπόδιο στην εμπορευματοποίηση τέτοιων υλικών.

Η έρευνα για τους υδροταλκίτες βρίσκεται επίσης σε εξέλιξη στον τομέα της επανόρθωσης και της επεξεργασίας αποβλήτων. Οι έρευνες έχουν παρουσιάσει ήδη ότι μπορούν να αφαιρέσουν τους περιβαλλοντικούς ρύπους από την όξινη αποξήρανση ορυχείων, να ενεργήσουν σαν αποθήκες για ραδιενεργά απόβλητα και να αφαιρέσουν τα βαριά μέταλλα όπως το κάδμιο και το αρσενικό από τις προμήθειες μολυσμένου νερού. Αυτή η έρευνα έχει σαφώς πολύ μεγάλη βιομηχανική δυναμική.

Οι αλληλεπιδράσεις αντιδραστηρίου καταλυτών, οι κλιμακούμενες επιδράσεις, η διάχυση σε και από τους πόρους, τα αποτελέσματα στη μορφολογία και η συμβατότητα των ζεόλιθων και η συμπεριφορά τους σε οριακές συνθήκες μελετώνται με υπολογιστικές τεχνικές. Με τη συνεχώς αυξανόμενη δύναμη υπολογισμού με τη χρήση υπολογιστικών μοντέλων, όλο και περισσότερα πολυσύνθετα συστήματα μπορούν να μελετηθούν γρήγορα και αποτελεσματικά. Η μελέτη των συστημάτων από υπολογιστές σε ένα προβιομηχανικό στάδιο διαδικασίας είναι πιθανό να περιορίσει τα απρόβλεπτα και να αυξήσει την αποδοτικότητα των διαδικασιών.

Αναλυτικές τεχνικές για να μελετηθούν τα συστήματα στερεών καταλυτών αναπτύσσονται ακόμη. Τα συμβατικά αναλυτικά εργαλεία δεν είναι αρκετά ευαίσθητα ή δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αναλύσουν ικανοποιητικά αντιδράσεις στον πραγματικό χρόνο τις αντιδράσεις με στερεούς καταλύτες. Η επιθυμία να γίνουν κατανοητές καλύτερα οι ιδιότητες επιφάνειας που εμφανίζει ο καταλύτης οδηγεί την ανάπτυξη των νέων τεχνολογιών που θα χρησιμοποιούνται στο μέλλον για αναλύσεις. Τέτοια έρευνα είναι γενικά σε ένα πρώτο στάδιο, αλλά μπορεί να είναι μια ιδιαίτερα κερδοφόρα περιοχή εάν επιτευχθεί εμπορευματοποίηση των προϊόντων ή διαδικασιών.

Η χρήση ζεόλιθων στη βιομηχανία πετρελαίου για πολλά έτη έχει βοηθήσει να ωθήσει προς τα εμπρός την ανάπτυξη των στερεών καταλυτών, όξινων και βασικών για τη χρήση στις εναλλακτικές βιομηχανίες. Είναι τώρα βιομηχανικά και εμπορικά έτοιμοι για χρήση, αλλά η εκμετάλλευση των ιδιοτήτων τους ακόμη παραμένει περιορισμένη, κυρίως οφειλόμενη σε μια έλλειψη κατανόησης των μηχανισμών αντίδρασής τους και την έλλειψη ιστορικού στη λεπτή βιομηχανία χημικών ουσιών ή τη γενική έλλειψη ακαδημαϊκής δοκιμής των υλικών στις αντιδράσεις που είναι υπόθεση της βιομηχανίας.

Τα στερεά οξέα και οι βάσεις θα μπορούσαν ενδεχομένως να βρουν τη διαδομένη εφαρμογή στη σύνθεση, όπου η αφαίρεση των υγρών οξέων και των βάσεων και η ύστερη επεξεργασία των προϊόντων και των ρευμάτων απόβλητου ύδατος θα μείωναν τα απόβλητα, το κόστος, τη ρύπανση και την τοξικότητα. Εντούτοις, οι σημαντικές αλλαγές στα σχέδια αντιδραστήρων, η επεξεργασία και η κατανόηση των μηχανισμών θα απαιτηθούν. Οι δαπάνες αυτών των αλλαγών μπορούν αρχικά να αντισταθμίσουν τα οικονομικά οφέλη, που ως τώρα περιορίζουν τη χρήση των στερεών καταλυτών στις νέες διαδικασίες ενάντια στις παλαιές διαδικασίες σύνθεσης.

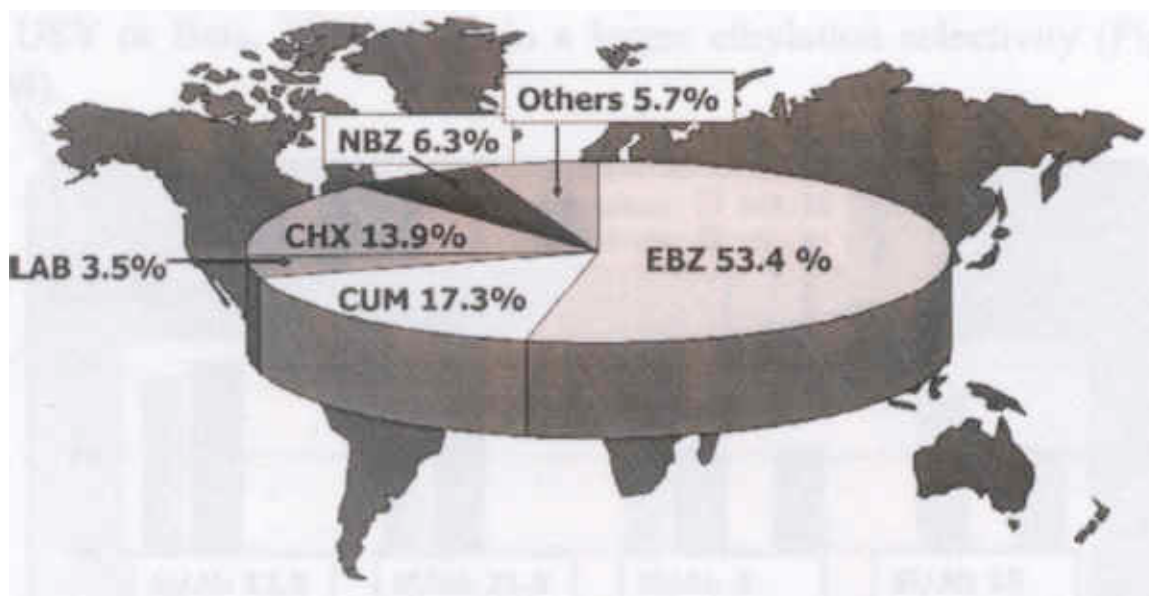
Βασική έρευνα απαιτείται στις κινητικές και τους μηχανισμούς των αντιδράσεων για τις επιφάνειες των στερεών καταλυτών. Νέες αναλυτικές τεχνικές θα πρέπει επίσης να αναπτυχθούν προκειμένου να μελετήσουν αυτά τα περιβάλλοντα. Η περαιτέρω μελέτη σε ένα ευρύτερο φάσμα των εφαρμογών για τους στερεούς καταλύτες όξινους και βασικούς θα βοηθούσε να πειστεί η βιομηχανία για τη δυνατότητα εφαρμογής τους.

	Reduced:							
High Impact Medium Impact Low Impact	Toxicity	Environmenta I Impact	Waste and emissions	Risk and hazard	Material usage	Life-cycle Impact	Energy Use	Non- renewables use
Potential Impact	Black	Green	Black	Green	Green	Green	Green	Light Blue

Πίνακας 5 : επιρροή της χρήσης στερεών καταλυτών σε διάφορους τομείς

2.3 Βιομηχανικές χρήσεις της αντίδρασης Friedel-Crafts

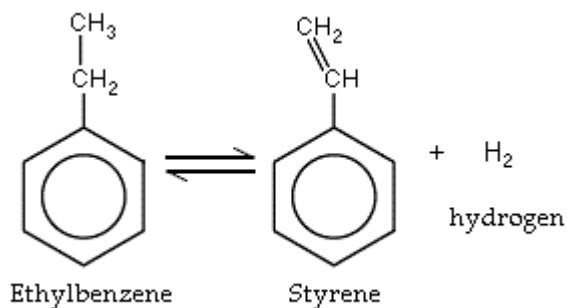
Η αντίδραση αλκυλίωσης Friedel-Crafts είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη σύνθεση των αλκυλαρωματικών ενώσεων και σε εργαστηριακή και σε βιομηχανική κλίμακα που η αντίδραση πραγματοποιείται γενικά με την χρήση αντιδραστηρίων όπως αλκένια, αλκυλοχλωρίδια και αλκοόλες με τη χρησιμοποίηση ενός στοιχειομετρικού ποσού οξέος κατά Lewis ή Bronsted-Lowry. Η αλκυλίωση του βενζολίου με αιθυλένιο και προπυλένιο για να παραγάγει αιθυλοβενζόλιο και κουμένιο αντίστοιχα χρησιμοποιείται ευρέως από την πετροχημική βιομηχανία. Το κουμένιο είναι ένας σημαντικός μεσάζων που χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή της φαινόλης και της ακετόνης ενώ το αιθυλοβενζόλιο είναι ο μεσάζων για την παραγωγή στυρενίου. Η παραγωγή των γραμμικών αλκυλοβενζολίων (linear alkylbenzenes, LABs), ως τασιενεργά για τα απορροπαντικά είναι μια άλλη σημαντική βιομηχανική διαδικασία.



Σχήμα 7: παγκόσμια χρήση της αντίδρασης Friedel-Crafts

2.3.1. Αιθυλοβενζόλιο

Το αιθυλοβενζόλιο είναι αλκυλαρωματικό παράγωγο, αναφερόμενο στη βιβλιογραφία και ως φαινυλαιθάνιο. Εισ το εργαστήριο φέρεται ως άχρωμο υγρό αναμείξιμο με τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Αφυδρογονούται ευκόλως προς στυρόλιο, το οποίο αποδίδει στη συνέχεια πολυστυρόλια καθώς και συνθετικά πολυμερή. Η παραγωγή του επιτελείται από βιομηχανίες μεγάλης κλίμακος. Η σημασία του στην εποχή μας καταδεικνύεται από το γεγονός ότι η ημίσεια σχεδόν παγκόσμια ποσότητα του βενζολίου αλκυλιούται με αιθυλένιο προς παραγωγή αιθυλοβενζολίου. (όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα)



Σχήμα 8: αφυδρογόνωση αιθυλοβενζολίου προς στυρόλιο

Αν και η αλκυλίωση του βενζολίου είχε ήδη γίνει πραγματικότητα από το 1877 από τους Friedel και Crafts, εμπορική παραγωγή του αιθυλοβενζολίου εμφανίζεται μόνο κατά τη δεκαετία του 1930 στις Η.Π.Α. και στη Γερμανία, η οποία μάλιστα αρχικά δεν ήτο αξιόλογος. Κατά τα επόμενα έτη όμως η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση στυρολίου απαραίτητου για την κατασκευαστική προσπάθεια των εμπολέμων επέφερε τις αναγκαίες τεχνολογικές βελτιώσεις, η οποίες και αύξησαν την αποτελεσματικότερη παραγωγή του. Κατά τις δεκαετίες που ακολούθησαν, η ζήτηση στυρολίου συνέχισε την ανελικτική της πορεία και ώθησε την παραγωγή αιθυλοβενζολίου στα ύψη.

Τα διάφορα προβλήματα όμως που αντιμετώπισε η βιομηχανία κατά τη σύνθεση του αιθυλοβενζολίου εστιάστηκαν στη διάθεση του απορριπτόμενου διαλύματος του χλωριούχου αργιλίου, που όπως είδαμε είναι ο απενεργοποιημένος καταλύτης της αντιδράσεως

αλκυλίωσης όταν αυτή επιτελείται στην υγρή φάση. Εάν η αλκυλίωση τελείται στην αέρια φάση παρατηρούνται προβλήματα διάβρωσης των εγκαταστάσεων. Προφανώς όλα αυτά τα θέματα έχουν τύχει επισταμένων ερευνών από τις βιομηχανίες και τις εταιρίες εμπορίας και η ανάπτυξη καινοτομιών έχει συμβάλει διαχρονικώς στην άμβλυνσή τους.

Τέλος εκ των προαναφερθέντων καθίσταται σαφές ότι με την υπάρχουσα τεχνολογία μόνο σε συνάρτηση προς πλέγμα εγκαταστάσεων αδιαλείπτου παροχής βενζολίου και αιθυλενίου είναι κατ' αρχήν δυνατόν να λειτουργήσει μονάδα συνθέσεως αιθυλοβενζολίου. Επειδή δε από μακρού χρόνου το στυρένιο αποτελεί το κύριο βιομηχανικό του παράγωγο, λογικό είναι το αιθυλοβενζόλιο να καταναλούται πλησίον του τόπου σχηματισμού του για την παραγωγή του στυρενίου και εν συνεχεία των πολυμερικών παραγώγων αυτού. [1]

2.3.2. Κουμένιο

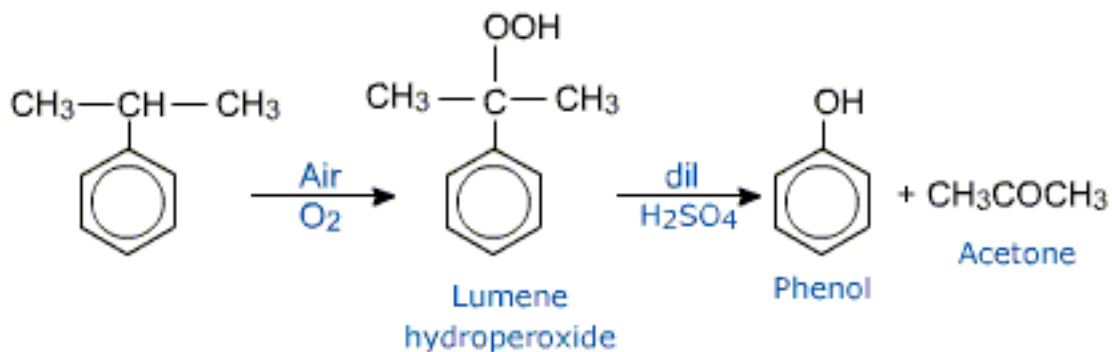
Το κουμένιο αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως ισοπρόπυλοβενζόλιο ή ως 1-μέθυλ-αιθυλοβενζόλιο ή ως 2-φαινυλοπροπάνιο, ή ως κυμόλιο. Ανήκει εις τα αλκυλοβενζόλια κατατασσόμενο μεταξύ του αίθυλοβενζολίου και του βούτυλοβενζολίου, έχει δε ισομερή ένωση το κ-προπυλοβενζόλιο. Είναι υγρό στη συνήθη θερμοκρασία και αποτελεί συστατικό σε πολλά φυσικά πετρέλαια.

Από την εποχή του μεσοπολέμου ήταν γνωστό στους ερευνητές των καυσίμων των εμβολοφόρων κινητήρων, επειδή αποτελείται από βενζολικό πυρήνα και ισοπαραφινική αλυσό, στοιχεία των οποίων η συνέργεια αποδίδει πολύ υψηλό αριθμό οκτανίου με σχετικά χαμηλό κόστος συνθετικής παρασκευής. Ένεκα τούτων αξιόλογο ενδιαφέρον για το σχηματισμό του παραγώγου αυτού εμφανίστηκε αρχικά κατά τη διάρκεια του Β. Παγκοσμίου πολέμου, οπότε εξητούντο σημαντικές ποσότητες του για τη σύνθεση καυσίμων υψηλού αριθμού οκτανίου προοριζόμενα για τους εμβολοφόρους κινητήρες των ελικοφόρων αεροσκαφών. Η μέθοδος που χρησιμοποιείτο τότε αξιοποιούσε αλκυλιομένα παράγωγα προερχόμενα από διυλιστήρια φυσικού πετρελαίου, τα οποία είχαν ήδη υψηλό αριθμό οκτανίου. Σε αυτά προστίθετο κουμένιο ή άλλες συνθετικώς παραγόμενες αρωματικές ενώσεις για να επιτευχθεί η δημιουργία καυσίμων

μιγμάτων υδρογονανθράκων πολύ υψηλού αριθμού οκτανίου. Αυτά τα μίγματα απαιτούντο δια την τροφοδοσία των κινητήρων της πολεμικής αεροπορίας, επειδή η χρήση τους απέδιδε την αυξημένη ισχύ, που χρειαζόταν, ώστε να επιτευχθεί η απογείωση των έμφορτων αεροσκαφών από περιορισμένους αεροδιαδρόμους εκστρατείας, καθώς και δια την απονήωσή τους από τα αεροπλανοφόρα.

Την εποχή εκείνη το κουμένιο παραγόταν από αλκυλίωση βενζολίου με προπυλένιο στην υγρή φάση παρουσία θεικού οξέος κατα την αντίδραση των Friedel-Crafts, με τα γνωστά προβλήματα της εξουδετέρωσης των όξινων καταλυτών και της διάβρωσης.

Μετά το τέλος του πολέμου περιορίστηκε προς στιγμήν το ενδιαφέρον για το κουμένιο με ανάλογες επιπτώσεις επί των εμπορικών εταιριών, που το παρήγαν λόγω της αντικατάστασης των εμβολοφόρων κινητήρων των αεροσκαφών από αεριοστρόβιλους, οπότε προέκυψε συνεπώς και αντίστοιχη εναλλαγή των καυσίμων. Εντελώς απρόοπτα όμως τότε παρουσιάστηκε τελείως νέα αιτία για την παραγωγή του κουμενίου, η οποία δε επέβαλε τη σύνθεση του υδροϋπεροξειδίου του, επειδή η ουσία αυτή αποτελεί ενδιάμεσο στάδιο της μεθόδου με τα χαμηλότερα κοστολόγια του σχηματισμού φαινόλης και ακετόνης.



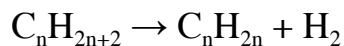
Σχήμα 9: σχηματισμός φαινόλης και ακετόνης από κουμένιο

Ένεκα της νέας αυτής απαιτήσεως και της γιγαντιαίας ζητήσεως των προαναφερθέντων παραγώγων του, η βιομηχανική σύνθεση του κουμενίου αρχίζει εκ νέου στον Καναδά το 1952. Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος ήταν καταλυτική αντίδραση σε αέρια φάση βενζολίου και προπυλενίου υπό πολύ βελτιωμένες συνθήκες σε σχέση με την παλαιότερη παραγωγική του διαδικασία. [1]

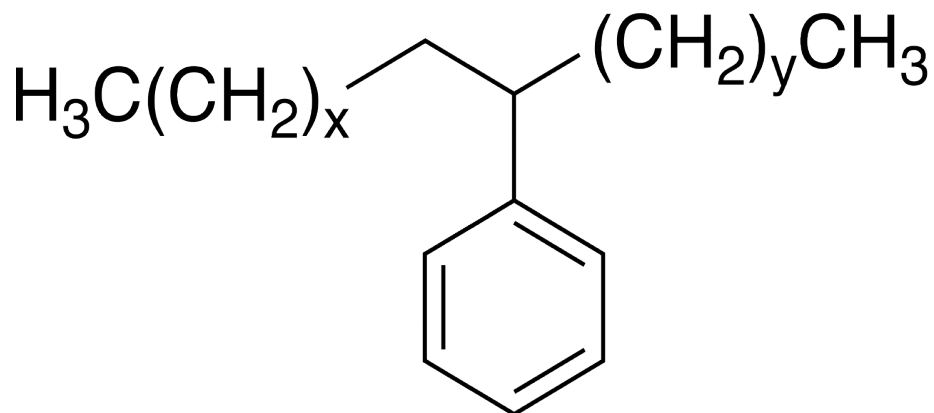
2.3.3. Γραμμικά αλκυλοβενζόλια (linear alkylbenzenes, LABs)

Τα γραμμικά αλκυλοβενζόλια είναι μια οικογένεια οργανικών παραγώγων με τύπο $C_6H_5C_nH_{2n+1}$. Γενικά το n κυμαίνεται από 10 έως 16 αν και εμπορευματικά συναντούνται τα $C_{12}-C_{15}$, $C_{12}-C_{13}$ και $C_{10}-C_{13}$ για χρήσεις ως τασιενεργά. Η αλυσίδα C_nH_{2n+1} είναι μη διακλαδισμένη και προσκολλημένη στο βενζολικό δακτύλιο. Κυρίως χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία απορρυπαντικών ως τασιενεργά. Η παραγωγή των από τα 1960 τα εγκατέστησε στη βιομηχανία απορρυπαντικών και τα κατέστησε πρόδρομο των βιοδιασπόμενων τασιενεργών.

Η υδρογονοκατεργασία της κυροζίνης είναι η κύρια πηγή των γραμμικών παραφινών που αφυδρογονούνται προς γραμμικές ολεφίνες.



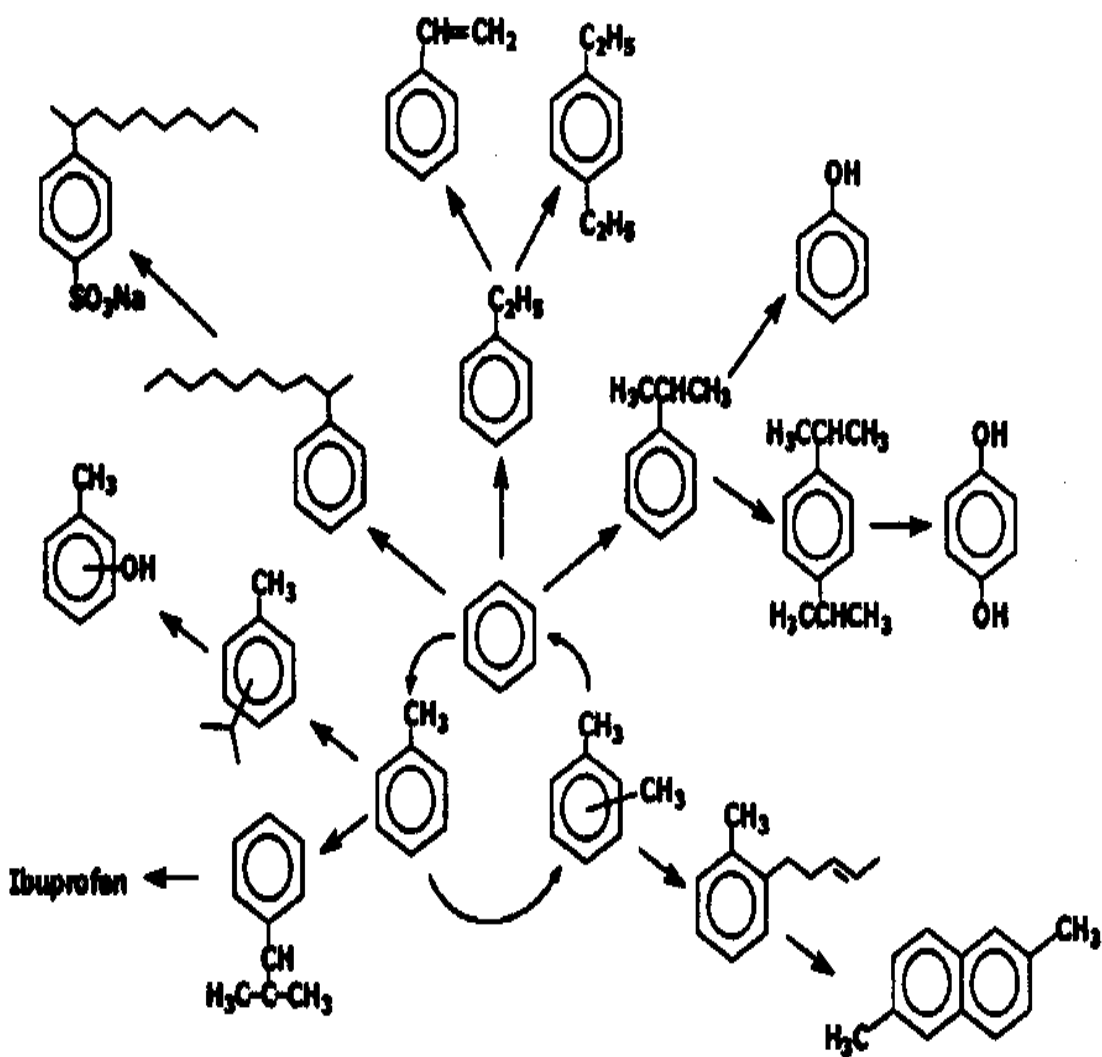
Στη συνέχεια μέσω της αντίδρασης Friedel-Crafts γίνεται η προσκόλληση στο βενζολικό δακτύλιο για τη δημιουργία μιας υδρόφιλης και μιας υδρόφοβης ομάδας, μοριακή διάταξη που είναι αναμενόμενη για κάθε τασιενεργή ουσία.



Σχήμα 10: μοριακή διάταξη γραμμικού αλκυλοβενζολίου

Η αρχική παραγωγική διαδικασία χρησιμοποιούσε υδροφθώριο για καταλύτη. Εξ' αιτίας της μεγάλης διαβρωτικότητας και τοξικότητας αυτού αντικαταστάθηκε από το συνήθη καταλύτη της

Friedel-Crafts, τον τριχλωριούχο αργύλιο ο οποίος έφερε επίσης τα μειωνεκτήματα που έχουν ήδη αναφερθεί σχετικά με την αντιπεριβαλλοντική του δράση. Ύστερα χρησιμοποιήθηκε έως τώρα στερεός καταλύτης σε μια διαδικασία που χρησιμοποιεί ακόμη αφυδρογόνωση παραφινών αλλά στερεό καταλύτη στο στάδιο της αλκυλίωσης (DETAL). [6]



Scheme 1 Industrial aromatic alkylations.

Σχήμα 12 βιομηχανικές αρωματικές αλκυλιώσεις

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας της συγκεκριμένης διπλωματικής ήταν η ταυτοποίηση των προϊόντων της αλκυλίωσης του τολουολίου με κυκλοεξένιο, 1-εξένιο και μίγμα των δύο, μέσω των αντιδράσεων Friedel-Crafts, με χρήση καταλυτών θειικό οξύ (H_2SO_4), τριχλωριούχο αργίλιο ($AlCl_3$), όξινο ζεόλιθο (Zeolite), και πολυμερική ρητίνη (Amberlyst).

Όπως είδαμε τα παράγωγα των διυλιστηριακών διαδικασιών χρειάζονται ενδιάμεσες διεργασίες για να μας δώσουν υδρογονάνθρακες σε χρήσιμη ή εμπορεύσιμη μορφή. Συγκεκριμένα η παραγόμενη νάφθα της καταλυτικής πυρόλυσης αν και έχει περιοχή ζέσης κοντά σε αυτή του diesel δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό ανάμειξης του τελικού προϊόντος diesel καθώς έχει μεγάλη συγκέντρωση αρωματικών υδρογονανθράκων και έτσι παρουσιάζει πολύ μικρό αριθμό κετανίου.

Βιβλιογραφικά, αυτή η συμπεριφορά φαίνεται να βελτιώνεται όταν τα αρωματικά έρχονται σε μορφή αλκυλιωμένων ενώσεων, ενώ φαινόμενα πολυαλκυλίωσης είναι ανεπιθύμητα όπως και τα φαινόμενα σύζευξης αρωματικών δακτυλίων και πολυμερισμού. Η πολυαλκυλίωση είναι ανεπιθύμητη καθώς το μίγμα υδρογονανθράκων πρέπει να έχει 12-18 άτομα άνθρακα για να είναι στην περιοχή του diesel ενώ η σύζευξη των αρωματικών δακτυλίων και ο πολυμερισμός είναι φαινόμενα ανεπιθύμητα για τις γενικές ποιοτικές προδιαγραφές του καυσίμου.

Η αντίδραση Friedel-Crafts φαίνεται η πλέον κατάλληλη για την αλκυλίωση με τη συνεχιζόμενη έρευνα επι της οποίας νέοι καταλύτες φιλικότεροι στο περιβάλλον κάνουν τη χρήση της δημοφιλέστερη. Έτσι οι διάφοροι καταλύτες της αντίδρασης ελέγχθηκαν ποιοτικά για την αποτελεσματικότητά τους στον σκοπό αυτό, με στόχο μια αποτελεσματική και φιλικότερη προς το περιβάλλον διαδικασία.

Οι οικονομοτεχνικές παράμετροι της διαδικασίας δεν ελήφθησαν υπ' όψη. Δεν έγιναν επίσης μετρήσεις σχετικά με τον αριθμό κετανίου ή άλλοι ποιοτικοί έλεγχοι σχετικοί με τα καύσιμα, αφού χρησιμοποιήθηκαν καθαρές ουσίες ώστε τα προϊόντα να μπορούν να εξεταστούν ποιοτικά με τη μέθοδο της αέριας

χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας για ακριβή αποτελέσματα όσων αφορά τη μοριακή δομή τους.

Το τολουόλιο επιλέχθηκε από τον πίνακα 2 (σελ 17), ενώ το ξυλόλιο και οι αρωματικές ενώσεις με ακόμη μεγαλύτερο αριθμό ανθράκων περιμένουμε να έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Οι αναλογίες μεταξύ των αντιδρώντων επιλέχθηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία με σκοπό να υπάρχει περίσσεια τολουολίου και διατηρήθηκαν σταθερές για όλους τους καταλύτες, 18/1.

3. Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας (GC-MS)

3.1. Αέρια χρωματογραφία

Ο γενικός όρος χρωματογραφία (Chromatography) αναφέρεται σε ένα πλήθος μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών διαχωρισμού, που βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης που μπορεί να είναι υγρή ή αέρια και μιας στατικής φάσης που μπορεί να είναι στερεή ή υγρή. Η ανακάλυψη της χρωματογραφίας οφείλεται στον Ρώσο βοτανολόγο Tswett, , ο οποίος το 1906 διεχώρισε σε στήλη πληρωμένη με κιμωλία χρωστικές από πράσινα φύλλα. Η ανακάλυψη αυτή θεωρείται ο μεγαλύτερος σταθμός στην ιστορία της οργανικής χημείας. Καθώς οι χρωστικές κατέβαιναν στη στήλη με τη βοήθεια του πετρελαϊκού αιθέρα (κινητή φάση), σχημάτιζαν έγχρωμες ζώνες και για το λόγο αυτό η νέα τεχνική ονομάστηκε χρωματογραφία.

Το 1938 ανακαλύφθηκε η χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (thin layer chromatography , TLC) από τους Izmailov και Scriber, ενώ πολύ σημαντικές ήταν στην εξέλιξη της μεθόδου οι εργασίες του Sthahl το 1958. Σταθμός στην εξέλιξη της χρωματογραφίας ήταν η εργασία των Martin και Synge το 1941 σε χρωματογραφία κατανομής για την οποία κέρδισαν το νόμπελ χημείας. Το 1952 δημοσιεύεται η πρώτη εργασία στην αέρια χρωματογραφία από τους James και Martin, η δε περίοδος 1952-60 απετέλεσε τη χρυσή περίοδο ανάπτυξης

της εφαρμογής της αέριας χρωματογραφίας. Τέλος το 1969 εμφανίζεται η υψηλής απόδοσης αέρια χρωματογραφία (HPLC) ως αποτέλεσμα της τεχνολογικής εξέλιξης της υγρής χρωματογραφίας.

Η χρωματογραφία είναι ένα πολύτιμο εργαλείο, επειδή μπορεί να κάνει ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών σε μίγματα ακόμη και όταν τα φυσικά χαρακτηριστικά τους διαφέρουν ελάχιστα. Εκτός όμως από αναλυτικές μέθοδοι οι χρωματογραφικές τεχνικές είναι και τεχνικές διαχωρισμού και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό δειγμάτων, ή την απομόνωση τελικών προϊόντων μεγάλης αξίας όπως φαρμακευτικά και βιολογικά προϊόντα.

Η χρωματογραφία προσφέρει μόνο μια πληροφορία χρήσιμη για τον ποιοτικό προσδιορισμό της προς ανάλυση ουσίας: τον χρόνο ανάσχεσης, και συνεπώς μειονεκτεί έναντι άλλων μεθόδων. Σε περίπτωση όμως που η ταυτότητα των συστατικών είναι γνωστή, μπορεί να γίνει αναγνώριση με βάση τον χρόνο ανάσχεσης και μόνον, ενός πολύ μεγάλου αριθμού ουσιών. Ένα παράδειγμα αποτελεί ο προσδιορισμός 30 αμινοξέων σε διάλυμα πρωτεΐνης. Είναι όμως σημαντικό να τονίσουμε ότι προσφέρει βεβαιότητα για την απουσία κάποιου συστατικού στο δείγμα στην περίπτωση που στο χρωματογράφημα δεν εμφανιστεί κορυφή στον αντίστοιχο χρόνο ανάσχεσης, με αυτόν που εμφανίζει το πρότυπο συστατικό χρωματογραφούμενο υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Η ταυτοποίηση των συστατικών με την αέρια χρωματογραφία μπορεί να γίνει με βάση: το χρόνο ανάσχεσης, τη μέθοδο εμβολιασμού ή τον δείκτη Kovats I.

Οι χρωματογραφικές τεχνικές εκτός από την διαχωριστική τους ικανότητα προσφέρονται και για ποσοτική ανάλυση και στο λόγο αυτό οφείλεται και η μεγάλη εξάπλωσή τους. Η ποσοτική ανάλυση στηρίζεται στη σύγκριση είτε του ύψους είτε του εμβαδού των κορυφών των συστατικών του δείγματος, με το ύψος ή το εμβαδόν των κορυφών των πρότυπων ουσιών. Για την επίπεδη χρωματογραφία, η επιφάνεια που καταλαμβάνουν οι διαχωρισθείσες ουσίες είναι η βάση του ποσοτικού προσδιορισμού, η οποία όμως με τη χρήση πυκνόμετρων στα σύγχρονα όργανα μετατρέπεται σε εμβαδόν κορυφής. Για να μετρηθεί η συγκέντρωση της ουσίας που εμφανίζει κορυφή σε ένα χρωματογράφημα απαιτούνται: μια πρότυπη ουσία, δηλαδή μια γνωστή ποσότητα ή συγκέντρωση του συστατικού του οποίου τη συγκέντρωση θέλουμε να μετρήσουμε, και ένας αξιόπιστος τρόπος υπολογισμού του εμβαδού ή του ύψους.

Ένας αέριος χρωματογράφος αποτελείται από την εξής

οργανολογία : τον εισαγωγέα δείγματος, τη στήλη και τον ανιχνευτή. Τη διάταξη συμπληρώνουν το φέρον αέριο και το σύστημα επεξεργασίας δεδομένων. Η ανάλυση αρχίζει με την εισαγωγή μικρής ποσότητας δείγματος σε υγρή ή αέρια φάση. Ο ρόλος του εισαγωγέα είναι διπλός. Αφ' ενός μεν να εξατμίσει το δείγμα, αφ' εταίρου να αναμίξει τα συστατικά του δείγματος με την αέρια φάση (φέρον αέριο). Όταν το δείγμα εξατμιστεί παρασύρεται στη στήλη που είναι σωλήνας περιτυλιγμένος μήκους ενός έως εκατό μέτρων. Η στήλη που περιέχει το πληρωτικό υλικό είναι τοποθετημένη σε θερμοστατούμενο φούρνο. Από την έξοδο της στήλης, η κινητή φάση περνάει από τον ανιχνευτή πριν την τελική έξοδο στην ατμόσφαιρα. Τα δεδομένα που καταγράφει ο ανιχνευτής μεταφέρονται ύστερα στο σύστημα επεξεργασίας δεδομένων για να παραλάβουμε τις πληροφορίες σχετικά με το δείγμα που εισήχθη.

Οι εφαρμογές της μεθόδου ξεκίνησαν το 1940 με αναλύσεις ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου. Η ευαισθησία, η ταχύτητα, ο μεγάλος αριθμός πληρωτικών υλικών, η ευελιξία της καθώς και η δυνατότητα αυτοματισμού έδωσαν τεράστια ώθηση στη μέθοδο. Επειδή ο διαχωρισμός συμβαίνει στην αέρια φάση, τα στερεά και τα υγρά δείγματα πρέπει πρώτα να αεριοποιηθούν. Αυτός είναι και ο κύριος περιορισμός της μεθόδου. Οι ενώσεις που αναλύονται με τη μέθοδο αυτή, πρέπει να είναι θερμικά σταθερές και με ικανοποιητική πτητικότητα. Συνήθως χρησιμοποιούνται υγρές στατικές φάσεις. Η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή σε πολλές βιομηχανίες για την ανάλυση πρώτων υλών ενδιαμέσων και τελικών προϊόντων. Ανάλυση πετροχημικών, περιβαλλοντικές αναλύσεις, αναλύσεις τροφίμων και αρωμάτων, εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων στα φυσικά νερά και στα φρούτα, εφαρμογές στην κλινική χημεία, στην φαρμακευτική, ιατρική, εγκληματολογία είναι ορισμένες χαρακτηριστικές εφαρμογές της αερίου χρωματογραφίας.

3.2 Φασματομετρία μάζας

Η φασματομετρία μάζας (mass spectrometry, MS) είναι ένα αναλυτικό εργαλείο απαραίτητο για τη διερεύνηση της δομής των οργανικών ενώσεων. Βασίζεται στην παραγωγή ιόντων κατά τον ιονισμό του μορίου και τον διαχωρισμό τους βάσει του λόγου m/z , όπου m η μάζα του ιόντος και z το ηλεκτρικό φορτίο του. Η φασματομετρία μάζας μπορεί να προσδιορίσει ουσίες με μοριακά

βάρη έως 4000. Χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση αερίων υγρών και υπο ειδικές συνθήκες στερεών, αλλά και για την κινητική και τους μηχανισμούς διερεύνησης μονομοριακών αντιδράσεων αποσύνθεσης. Επίσης χρησιμοποιείται για την μέτρηση αλλαγών στις κατανομές ισοτόπων μέσω της οποίας γίνονται γεωχρονολογικές μελέτες.

Η φασματομετρία μάζας ανακαλύφθηκε από τους Thomson (1910) και Aston (1919) και η πρώτες τις εφαρμογές ήταν στην ανακάλυψη νέων ισοτόπων. Τα πρώτα εμπορικά όργανα εμφανίστηκαν περί το 1940 και χρησιμοποιήθηκαν στην βιομηχανία πετρελαίου. Η εφαρμογή της σε αναλύσεις σειράς οργανικών μορίων άρχισε κυρίως από τα 1960 και μετά.

Ένα φασματόμετρο μάζας αποτελείται από την εξής οργανολογία: το σύστημα εισαγωγής δείγματος, την πηγή ιονισμού, τον επιταχυντή ιόντων, τον διαχωριστή ιόντων ή αναλυτή μαζών και τον ανιχνευτή ιόντων. Η μέθοδος βασίζεται στην παραγωγή μοριακών ιόντων ή θραυσμάτων, συνήθως με βομβαρδισμό του δείγματος από δέσμη ηλεκτρονίων και στη συνέχεια διαχωρισμό των ιόντων με βάση το λόγο της μάζας τους ως προς το φορτίο m/z . Τα ιόντα αυτά περιέχουν περίσσεια ενέργειας και θραύονται στη συνέχεια σε ιόντα μικρότερου μεγέθους. Όλη αυτή η θραυσματοποίηση δημιουργείται μέσω σχάσης ή αντιδράσεων ανασύνταξης παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τη δομή του αρχικού μορίου. Μετά την επιτάχυνσή τους από κάποιο ηλεκτρικό πεδίο, τα ιόντα εισέρχονται στον αναλυτή μαζών όπου και γίνεται ο διαχωρισμός με βάση τον λόγο m/z . Στη συνέχεια, τα ιόντα διαφορετικών μαζών καταγράφονται από τον ανιχνευτή. Το όλο σύστημα βρίσκεται υπό υψηλό κενό για αποφυγή διαμοριακών συγκρούσεων και η επεξεργασία των σημάτων του ανιχνευτή με ηλεκτρονικό υπολογιστή παράγει το φάσμα μάζας.

Το φάσμα μάζας εκφράζει τη στατιστική αφθονία ή ένταση κάθε είδους ιόντων που σχηματίζεται ως συνάρτηση της αναλογίας μάζας/φορτίου. Ένα φάσμα μάζας έχει συνήθως ως τετμημένη τον λόγο m/z και ως τεταγμένη την ένταση των κορυφών. Το ύψος των κορυφών φανερώνει τη σχετική αφθονία, ενώ η θέση δίνει τη μάζα των σωματιδίων. Για ουσίες με μοριακό βάρος κάτω από 1000, που είναι το σύνηθες πεδίο εφαρμογής της μεθόδου, δημιουργούνται από τη θραύση θετικά φορτισμένα ιόντα απλού φορτίου. Συνεπώς η τετμημένη του φάσματος μπορεί να είναι αδιακρίτως η μάζα σε ατομικές μονάδες (atomic unit mass, amu ή Daltons, Da) ή ο λόγος m/z

(σε μονάδες Thomson, Th) σπανιότερα. Υπό τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας του οργάνου προκύπτει φάσμα αναπαραγωγίσιμο και χαρακτηριστικό του δείγματος.

Η αφθονία των μαζών μπορεί να καταγραφεί με δυο διαφορετικούς τρόπους: ως συνεχές φάσμα μιας μάζας ή περιοχής μαζών, όπου το σήμα του ιόντος εμφανίζει κορυφή και ως φάσμα ιόντων υπό μορφή ραβδογράμματος. Το φάσμα ιόντων με μορφή ραβδογράμματος προκύπτει από το άθροισμα των εντάσεων όλων των ιόντων σε ονομαστικές μάζες, παραπλήσιες των ακριβών μαζών. Στο βασικό ιόν αποδίδεται αυθαίρετα η τιμή 100 και οι υπόλοιπες κορυφές εκφράζονται ως ποσοστά αυτού. Το φάσμα αυτό λέγεται κανονικοποιημένο.

Το φάσμα μάζας οφείλει το όνομά του στην ομοιότητα που είχαν τα φάσματα μάζας που παράγονταν σε φωτογραφικές πλάκες με τα αντίστοιχα φάσματα των οπτικών φασματομέτρων της ίδιας εποχής, αν και η φασματομετρία μάζας δεν είναι οπτική μέθοδος.

Τα σύγχρονα φασματομέτρα έχουν τη δυνατότητα για παρακολούθηση των συνολικών ιόντων ανά πάσα στιγμή (total ion monitoring, TIM) καθώς και την παρακολούθηση ενός ή περισσότερων ιόντων (single ion monitoring, SIM).

Οι τύποι ιόντων που παράγονται σε ένα φασματομέτρο μάζας είναι οι εξής:

Μοριακό ιόν

Όταν ένα δείγμα βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια ενέργειας 9 έως 15 eV παράγεται μοριακό ιόν με απώλεια ενός ηλεκτρονίου. Το φάσμα μάζας που προκύπτει είναι πολύ απλό και αποτελούμενο από ένα ιόν που αποκαλείται μοριακό ιόν. Όταν ένα μόριο αποδίδει σαφές μοριακό ιόν μπορεί να υπολογιστεί επακριβώς το μοριακό βάρος της ένωσης. Στις οργανικές ενώσεις εκτός από το μοριακό ιόν εμφανίζεται και το ιόν με μάζα M+1 εξαιτίας της μικρής αλλά υπολογίσιμης αφθονίας των ισοτόπων ^{13}C και ^2H σε τέτοιες ενώσεις. Χαρακτηριστική είναι και η ύπαρξη ιόντων M+2 με μεγάλη αφθονία λόγω των αντίστοιχων ενώσεων στις ουσίες που περιέχουν χλώριο ή βρώμιο.

Όταν ένα μόριο περιέχει σύστημα με ακόρεστους δεσμούς, η αφθονία του μοριακού ιόντος αυξάνεται σε σχέση με τις κορεσμένες ενώσεις. Σε γενικές γραμμές η αφθονία του μοριακού ιόντος

ιόντα. Παρουσιάζονται ως πλατιές κορυφές και είναι χρήσιμα όχι τόσο για την ερμηνεία της δομής του μορίου όσο για την κατανόηση του μηχανισμού διάσπασης.

Η ερμηνεία ενός φάσματος βασίζεται στο γεγονός ότι υπό τις ίδιες συνθήκες του οργάνου παράγεται ένα μοναδικό αναπαραγωγίσιμο φάσμα, που είναι συνάρτηση της δύναμης των δεσμών του μορίου, του είδους των ατόμων, του μοριακού βάρους της ένωσης και του δυναμικού ιονισμού στο οποίο θέτουμε το μόριο αυτό. Η ερμηνεία ενός φάσματος μοιάζει περίπου, με τη σύνθεση ενός πάζλ από τα κομμάτια του. Το μόριο μιας ένωσης μπορεί να συντεθεί από τα θραύσματά που παρουσιάζονται στο φάσμα μάζας του, όπως συμβαίνει και με την ανασύνθεση ενός πάζλ από τα κομμάτια του. Ο βαθμός δυσκολίας αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους και τη πολυπλοκότητα του φάσματος. Ένα μόριο με μοριακό βάρος 500 μπορεί να αποδώσει σε συνθήκες έντονου ιονισμού και 100 διαφορετικές κορυφές.

Τα σύγχρονα όργανα είναι εφοδιασμένα με μεγάλες βιβλιοθήκες φασμάτων (έως και 150.000 φάσματα). Τα φάσματα είναι καταχωρημένα ως κανονικοποιημένα φάσματα που έχουν προκύψει με ιονισμό. Υπάρχει η δυνατότητα σύγκρισης του άγνωστου φάσματος με τα αντίστοιχα των βιβλιοθηκών και απόδοση του φάσματος σε συγκεκριμένη ένωση με αντίστοιχους δείκτες ομοιότητας.

Η ταυτοποίηση ενός άγνωστου φάσματος μέσω βιβλιοθηκών δεν είναι απολύτως ασφαλής. Για την ερμηνεία του φάσματος πρέπει να γίνουν κατανοητές οι διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του ιονισμού. Για αυτό τον λόγο εκτός από βιβλιοθήκες ή και μαζί με αυτές, και άλλες τεχνικές χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία του φάσματος μάζας. Κατωτέρω αναφέρονται τεχνικές που βοηθούν στην ερμηνεία του φάσματος όπως κορυφή μοριακού ιόντος, ισοτοπικές κορυφές, ερμηνεία θραυσμάτων.

Η κορυφή του μοριακού ιόντος

Η φασματομετρία μάζας μπορεί να βοηθήσει στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους μιας ένωσης με την ταυτοποίηση του μοριακού ιόντος. Από το μοριακό βάρος μπορεί να προσδιοριστεί ο μοριακός τύπος μιας ένωσης. Το μοριακό ιόν προκύπτει από τεχνικές ήπιου ιονισμού, όπως ο χημικός ιονισμός, ο ιονισμός πεδίου ή

ιονισμός με δέσμη ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας π.χ. 20 eV. Για το μοριακό ιόν ισχύουν οι κάτωθι κανόνες:

- Ο κανόνας του αζώτου. Αν το μοριακό βάρος μιας ένωσης είναι περιττός αριθμός τότε και ο αριθμός των ατόμων αζώτου που περιέχονται στο μόριο θα είναι μηδέν ή περιττός.
- Ο κανόνας των δακτυλίων. Ο αριθμός των ακόρεστων θέσεων στο μόριο μιας ένωσης R ισούται με τον αριθμό των δακτυλίων συν τον αριθμό των διπλών δεσμών συν δύο φορές τον αριθμό των τριπλών δεσμών.
- Η ένταση του μοριακού ιόντος αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους.
- Ενώσεις με πολλαπλές χαρακτηριστικές ομάδες (π.χ. υδατάνθρακες) δεν δίνουν μοριακό ιόν αλλά μικρότερα θραύσματα.
- Οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν μοριακό ιόν στα φάσματά τους.

Η σειρά σταθερότητας του μοριακού ιόντος ελαττώνεται με την εξής σειρά:

Αρωματικές ενώσεις> συζυγιακές ολεφίνες>
υδρογονάνθρακες> μερκαπτάνες> κετόνες> αμίνες> εστέρες>
αιθέρες> αλκοόλες.

Ισοτοπικές κορυφές

Η φασματομετρία μάζας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κατανομής των φυσικών ισοτόπων. Τα μόρια που εμφανίζουν βαριά ισότοπα θα εμφανίζουν κορυφές σε $M+1$ και $M+2$. Έτσι ενώσεις ή θραύσματα που περιέχουν χλώριο ή βρώμιο δίνουν έντονες κορυφές $M+2$. Από τα ύψη των κορυφών κάνοντας χρήση της αφθονίας των ισοτόπων (η οποία βρίσκεται από πίνακες) μπορούμε να διακρίνουμε μεταξύ δυο ιόντων με την ίδια ονομαστική μάζα ακόμη και σε όργανα με χαμηλή διαχωριστική ικανότητα.

Ερμηνεία θραυσμάτων

Για την ερμηνεία του φάσματος απαιτείται η ταυτοποίηση των θραυσμάτων με τη βοήθεια πινάκων στους οποίους αναφέρονται οι αντίστοιχοι λόγοι m/z . Υπάρχουν ορισμένοι πρακτικοί κανόνες που εξηγούν την παρουσία θραυσμάτων με βάση τον τύπο της ένωσης.

Έτσι θραύσματα που αντιστοιχούν σε ιόντα με $m/z=M-N$ μπορούν να αποδοθούν ως εξής:

M-15: απόσπαση CH_3

M-14: απόσπαση CH_2 , συνήθως εμφανίζονται και αντίστοιχα θραύσματα σε M-(2*14), M-(2*14) κ.τ.λ.

M-16: απόσπαση O

M-17: απόσπαση OH ή NH_3

M-18: απόσπαση H_2O

Η φασματομετρία μάζας ως συνδυασμένη τεχνική με τον αέριο ή υγρό χρωματογράφο(GC-MS, LC-MS) αποτελεί την καλύτερη μέθοδο ανάλυσης μιγμάτων και δειγμάτων που περιέχουν ίχνη οργανικών ουσιών. Η συνδυασμένη αυτή τεχνική χρησιμοποιείται σήμερα ευρύτατα. Η ροή από την τριχοειδή στήλη στον αέριο χρωματογράφο είναι αρκετά χαμηλή ώστε να εξασφαλίσει την πώση πίεσης που προϋποθέτει το φασματόμετρο μάζας($<10^{-3}$ Pa). Έτσι η έξοδος της τριχοειδούς στήλης συνδέεται απ' ευθείας στο χώρο ιονισμού του MS.

Από τα τέλη του '70 άρχισαν να κατασκευάζονται φασματόμετρα μάζας για να χρησιμοποιηθούν αποκλειστικά ως ανιχνευτές στον αέριο χρωματογράφο. Τα όργανα αυτά χρησιμοποιούν τετράπολα φίλτρα μαζών, έχουν μικρό κόστος, εύκολη συντήρηση και χρήση. Άλλοι απλοί ανιχνευτές για σύνδεση με GC είναι οι παγίδες ιόντων. (4)

4. Αλκυλίωση με καταλύτη θειικό οξύ (H_2SO_4)

Για την αλκυλίωση του τολουολίου με αλκένια μέσω των αντιδράσεων Friedel-Crafts με καταλύτη το θειικό οξύ έγιναν 7 πειράματα μέχρι να οριστικοποιηθεί η πειραματική διαδικασία. Αυτή τελικά ήταν η ακόλουθη, που εξήχθη από τη βιβλιογραφία προσαρμοσμένη στις ανάγκες του πειράματος. Βάσει αυτής έγιναν τρία τελικά πειράματα, από τα οποία πήραμε τα προϊόντα KM8, KM9 και KM10, για τις αντιδράσεις του τολουολίου με 1-εξένιο, κυκλοεξένιο και μίγμα των δύο αντίστοιχα.

Οι αναλογίες του αντιδρώντος συστήματος ήταν:

Τολουόλιο 180 mmol

Αλκένιο 10 mmol

καταλύτης, θειικό οξύ 1 mmol

Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους $75\text{ }^\circ\text{C}$, όχι μεγαλύτερη για αποφυγή εξάτμισης των αντιδρώντων.

Το τολουόλιο εισήχθη σε σφαιρική φιάλη όπου προστέθηκε ο καταλύτης.

Το σύστημα διατηρήθηκε υπό ανάδευση και το αλκένιο προστέθηκε στάγδην.

Το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει για 3 ώρες.

Για την απομόνωση του προϊόντος ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία

Προσθήκη 25 ml νερό κορεσμένο σε Na_2CO_3 για την εξουδετέρωση του H_2SO_4 .

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη.

Προσθήκη 25 ml H_2O στην οργανική φάση για διαβεβαίωση της εξουδετέρωσης.

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη.

Προσθήκη 25 ml πετρελαϊκού αιθέρα στα ενωμένα ανόργανα υδατικά εκχυλίσματα για διαβεβαίωση της απομόνωσης οργανικών ουσιών που έχουν τυχόν κατακρατηθεί εκεί.

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη.

Ένωση οργανικών φάσεων και προσθήκη ξηραντικού Na_2SO_4 για την απομάκρυνση υπολειμμάτων νερού που τυχόν έχουν κατακρατηθεί εκεί.

Έκχυση σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη μέσω χοάνης στην οποία έχει τοποθετηθεί βαμβάκι που θα κατακρατήσει το Na_2SO_4 .

Έκπλυση του ποτηριού ζέσεως που περιείχε το οργανικό διάλυμα και το ξηραντικό με πετρελαϊκό αιθέρα για διαβεβαίωση της μεταβίβασης του συνόλου της οργανικής φάσης στη σφαιρική φιάλη.

Η προξυγισμένη σφαιρική φιάλη εισάγεται στη μηχανή εξάτμισης υπό κενού σε λουτρό θερμοκρασίας 40° C.

Σε πίεση 300 mbar εξατμίζεται ο πετρελαϊκός αιθέρας.

Σε πίεση 75 mbar εξατμίζεται το τολουόλιο.

Ζύγιση υπολείμματος της εξάτμισης που είναι και το απομονωμένο προϊόν της αντίδρασης.

Το προϊόν της αντίδρασης οδηγείται για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο/φασματομέτρο μάζας (GC/MS)

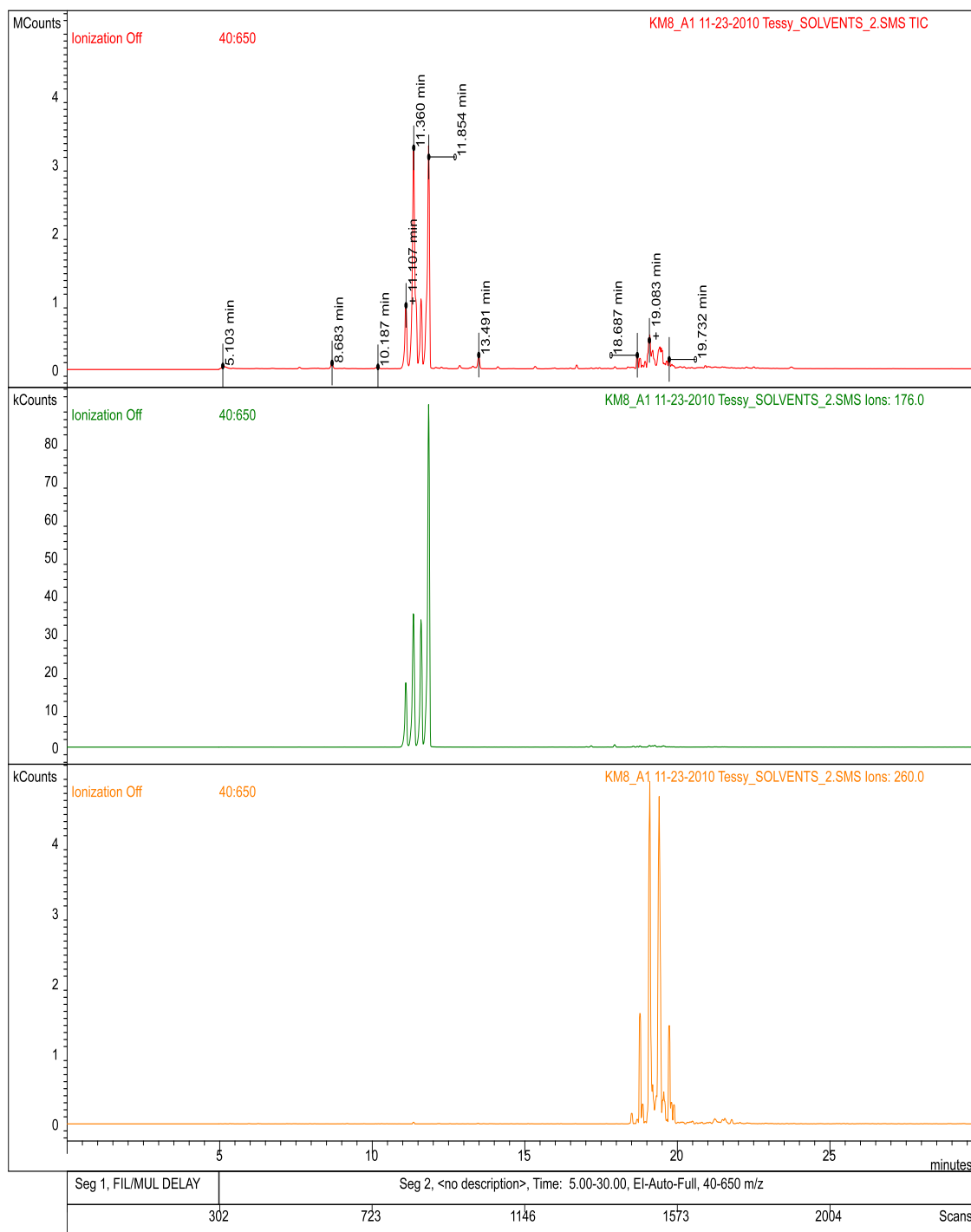
Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν για το καθαρό βάρος των προϊόντων είναι:

Προϊόν	Καθαρό βάρος
KM8	200 mg
KM9	237 mg
KM10	37 mg

Πίνακας 6

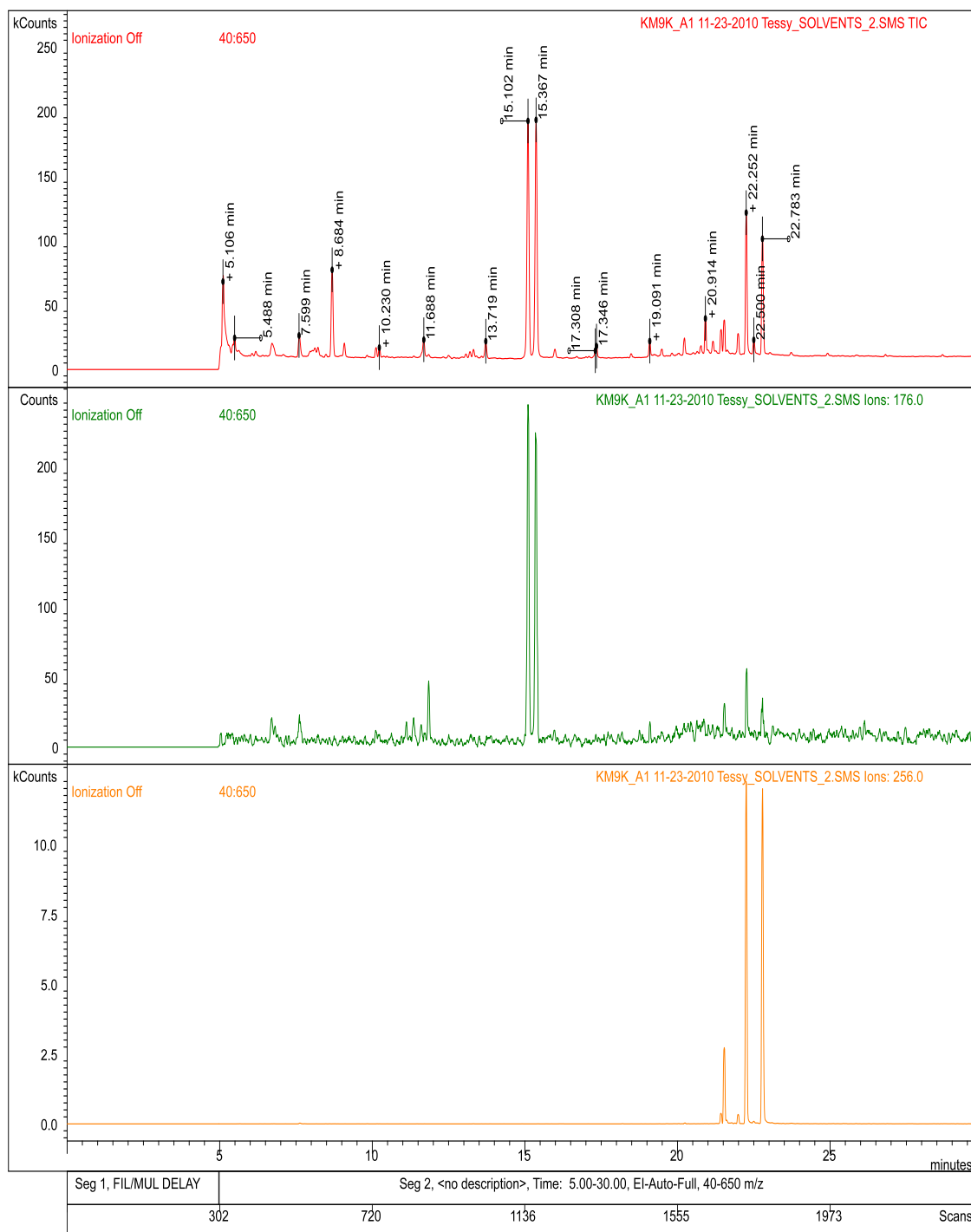
Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα παρατίθενται στη συνέχεια:

Chromatogram Plots



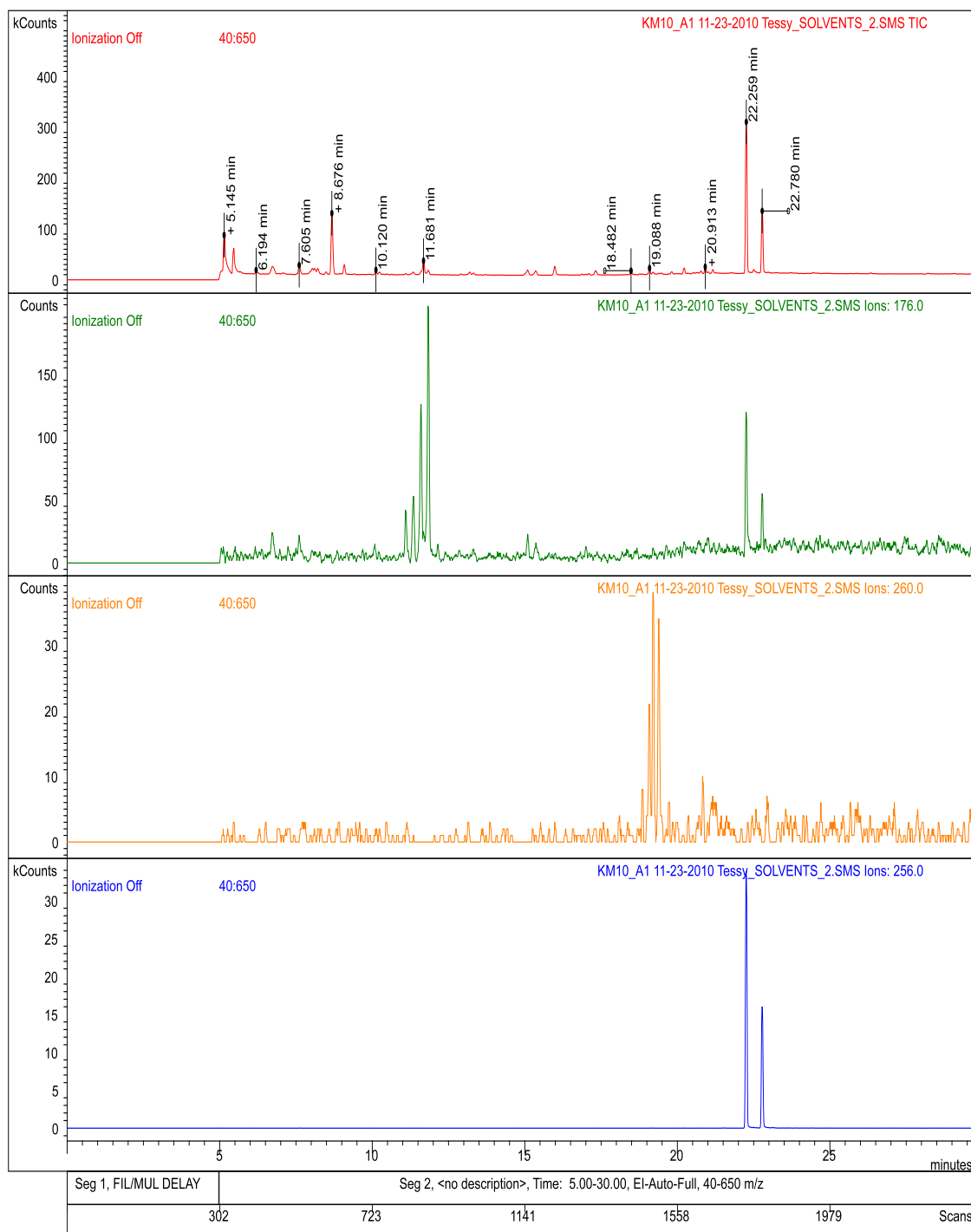
σχήμα 13: χρωματογράφημα KM8

Chromatogram Plots



σχήμα 14: χρωματογράφημα KM9

Chromatogram Plots



σχήμα 15: χρωματογράφημα KM10

5. Αλκυλίωση με καταλύτη τριχλωριούχο αργίλιο (AlCl₃)

Για την αλκυλίωση του τολουολίου με αλκένια μέσω των αντιδράσεων Friedel-Crafts και καταλύτη το τριχλωριούχο αργίλιο διεξήχθησαν 3 πειράματα, από τα οποία πήραμε τα προϊόντα KM11 KM12 KM13, για τις αντιδράσεις του τολουολίου με 1-εξένιο, κυκλοεξένιο και μίγμα των δύο αντίστοιχα. Η πειραματική διαδικασία τηρήθηκε αυστηρά σύμφωνα με τη βιβλιογραφία καθώς η μεγάλη δραστηριότητα του συγκεκριμένου καταλύτη θα μπορούσε να οδηγήσει σε ατυχήματα.

Οι αναλογίες του αντιδρώντος συστήματος ήταν:

Τολουόλιο 180 mmol

Αλκένιο 10 mmol

καταλύτης, τριχλωριούχο αργίλιο 1 mmol

Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 0 °C, με χρήση παγόλουτρου για να αποφευχθεί εκρηκτική συμπεριφορά του συστήματος.

Το τολουόλιο εισήχθη σε σφαιρική φιάλη όπου προστέθηκε ο καταλύτης.

Το σύστημα τέθηκε υπό ανάδευση και το αλκένιο προστέθηκε στάγδην.

Το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει για 3 ώρες.

Για την απομόνωση του προϊόντος ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία

Προσθήκη πάγου μέσα στη σφαιρική φιάλη για τη εξουδετέρωση του AlCl_3 .

Προσθήκη πετρελαϊκού αιθέρα

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη

Έκπλυση της οργανικής στοιβάδας με 25 ml αραιό υδροχλώριο, που αποτελεί διαλύτη του τριχλωριούχου αργιλίου.

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη.

Προσθήκη 25 ml H_2O στην οργανική.

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη

Προσθήκη πετρελαϊκού αιθέρα στην υδατική φάση

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη.

Ένωση οργανικών φάσεων και προσθήκη ξηραντικού Na_2SO_4 για την απομάκρυνση υπολειμμάτων νερού που τυχόν έχουν κατακρατηθεί εκεί.

Έκχυση σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη μέσω χοάνης στην οποία έχει τοποθετηθεί βαμβάκι που θα κατακρατήσει το Na_2SO_4 .

Έκπλυση του ποτηριού ζέσεως που περιείχε το οργανικό διάλυμα και το ξηραντικό με πετρελαϊκό αιθέρα για διαβεβαίωση της μεταβίβασης του συνόλου της οργανικής φάσης στη σφαιρική φιάλη.

Η προζυγισμένη σφαιρική φιάλη εισάγεται στη μηχανή εξάτμισης υπό κενού σε λουτρό θερμοκρασίας 40°C .

Σε πίεση 300 mbar εξατμίζεται ο πετρελαϊκός αιθέρας.

Σε μίεση 75 mbar εξατμίζεται το τολουόλιο.

Ζύγιση υπολείμματος της εξάτμισης που είναι και το απομονωμένο προϊόν της αντίδρασης.

Το προϊόν της αντίδρασης οδηγείται για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο/φασματομέτρο μάζας (GC/MS)

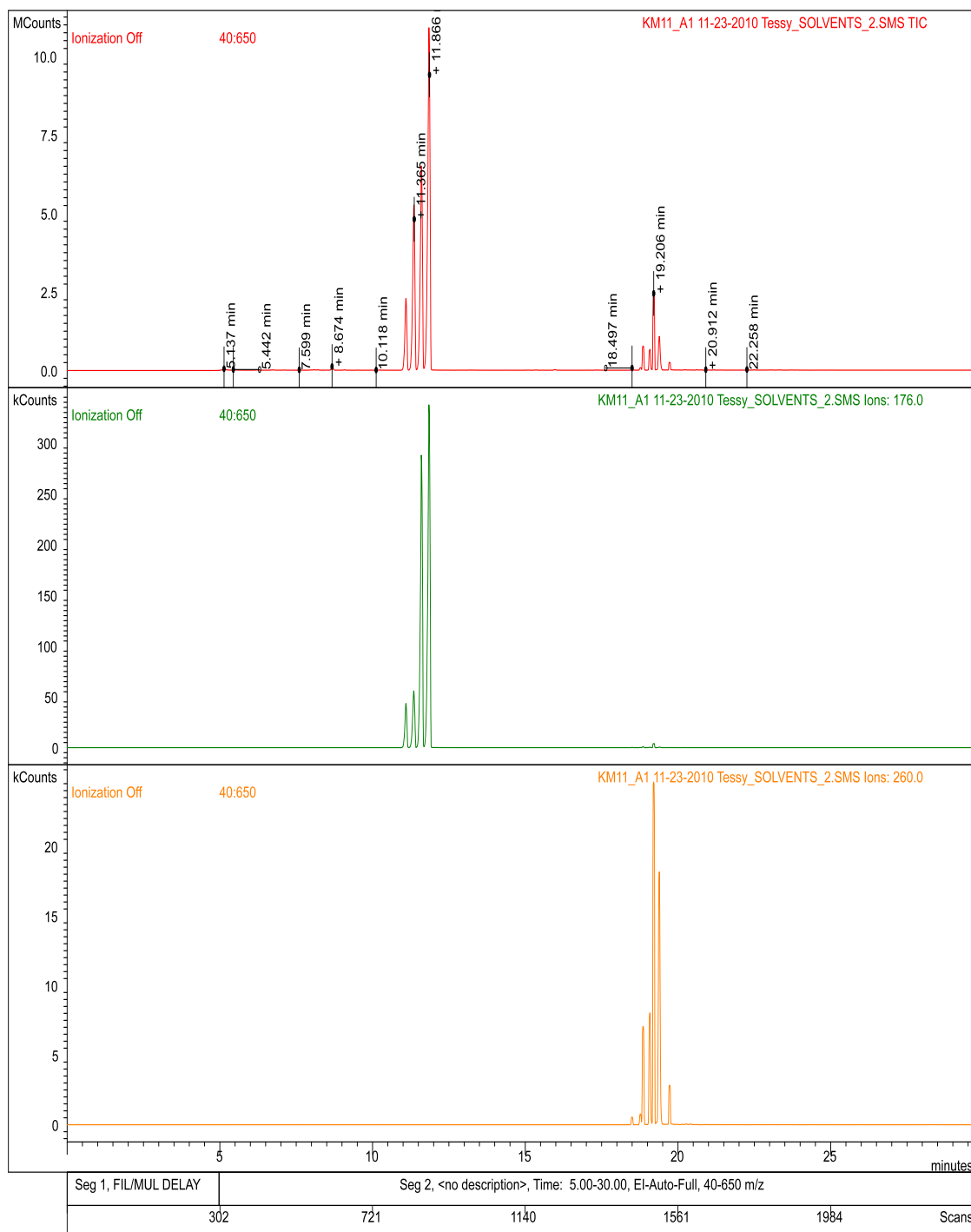
Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν για το καθαρό βάρος των προϊόντων είναι:

Προϊόν	Καθαρό βάρος
KM11	2,02 g
KM12	2,33 g
KM13	2,78 g

Πίνακας 7

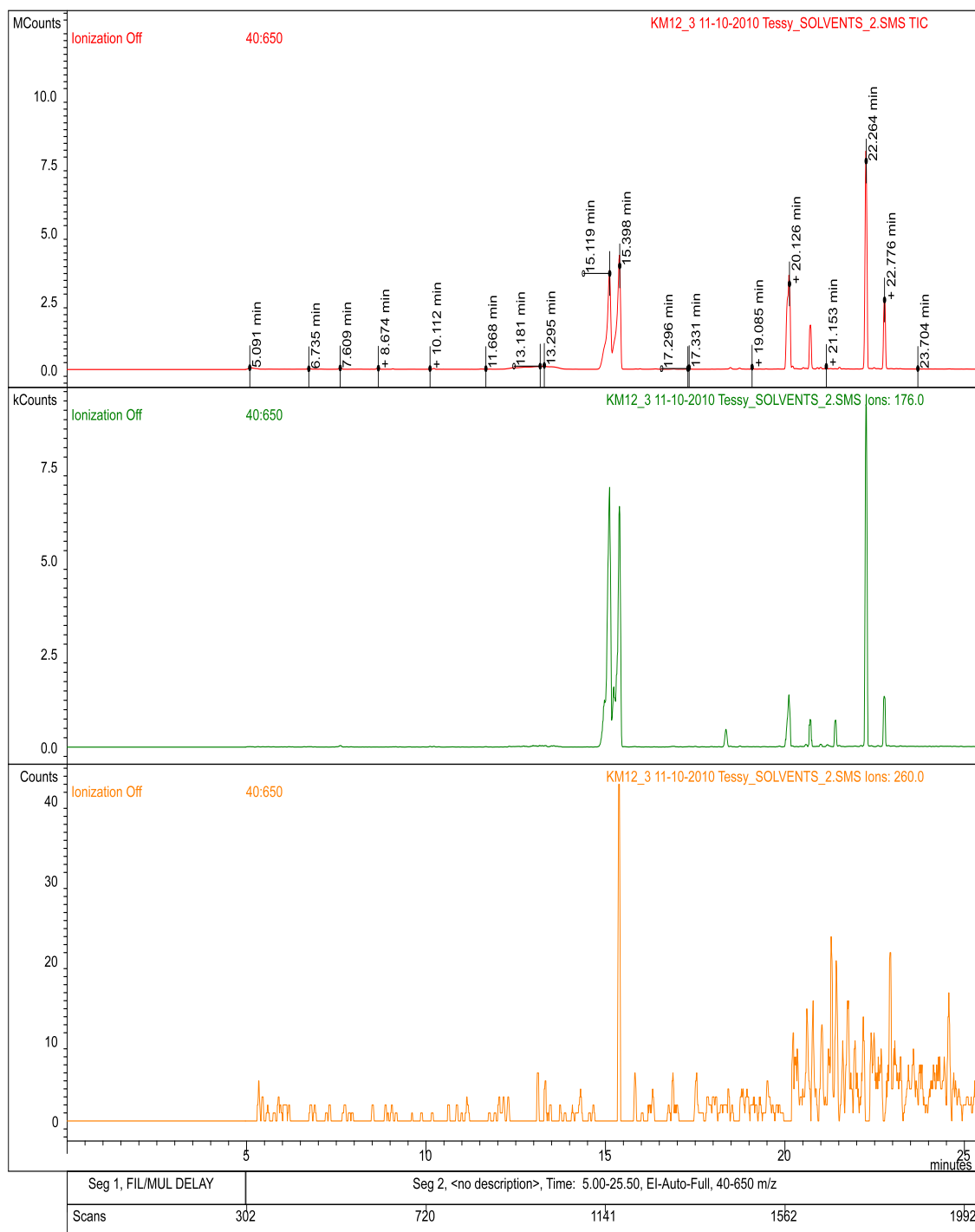
Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα παρατίθενται στη συνέχεια:

Chromatogram Plots



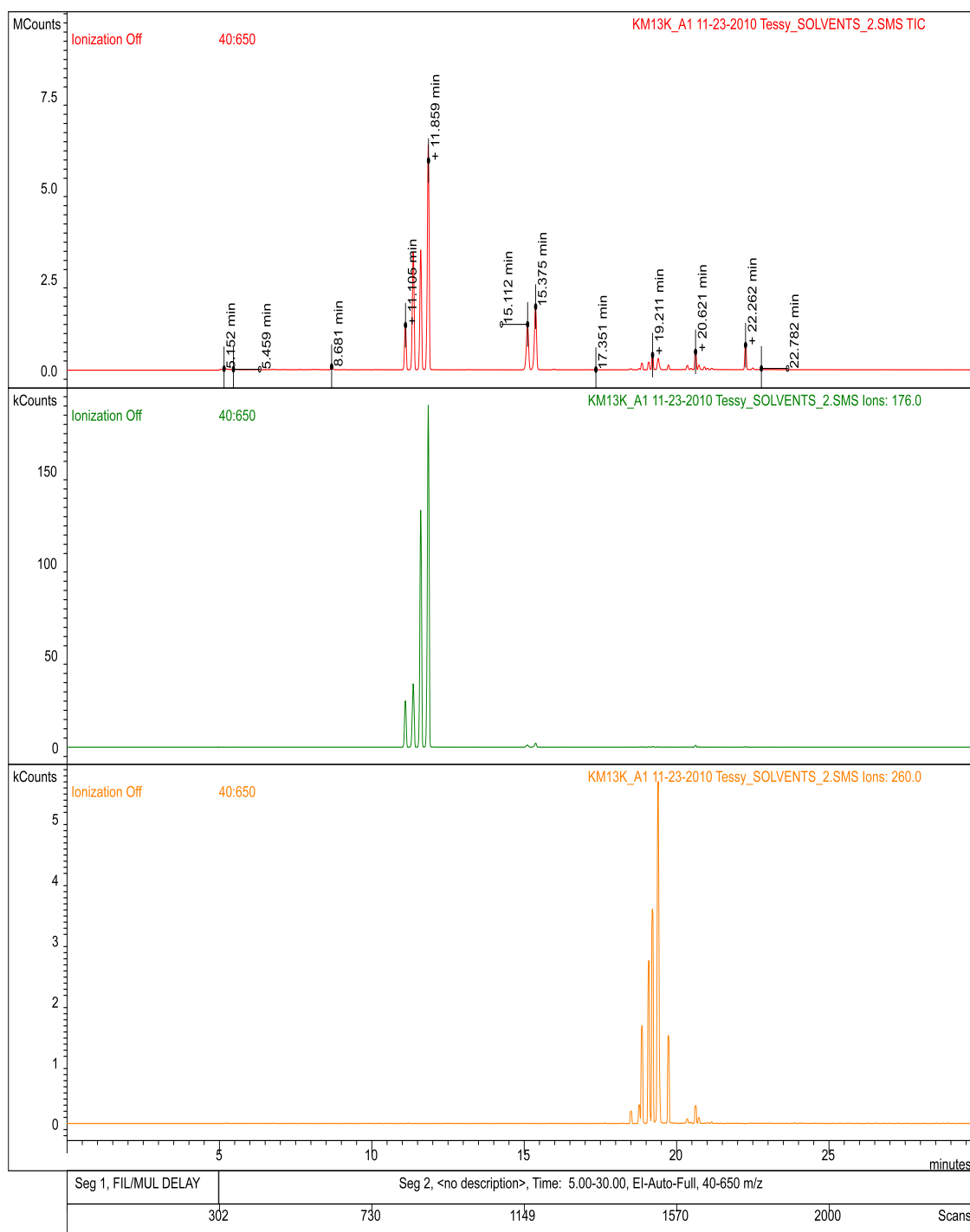
σχήμα 16: χρωματογράφημα KM11

Chromatogram Plots



σχήμα 17: χρωματογράφημα KM12

Chromatogram Plots



σχήμα 18: χρωματογράφημα KM13

6. Αλκυλίωση με καταλύτη ζεόλιθο

Για την αλκυλίωση του τολουολίου με αλκένια μέσω των αντιδράσεων Friedel-Crafts και καταλύτη ζεόλιθο διεξήχθησαν 2 πειράματα, από τα οποία πήραμε τα προϊόντα KM16 και KM17, για τις αντιδράσεις του τολουολίου με 1-εξένιο και κυκλοεξένιο. Η πειραματική διαδικασία τηρήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Οι αναλογίες του αντιδρόντος συστήματος ήταν:

Τολουόλιο 180 mmol

Αλκένιο 10 mmol

καταλύτης, ζεόλιθος 1/10 κατα βάρος της μάζας του αλκενίου 0,084 g

Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 75 °C, όχι μεγαλύτερη για αποφυγή εξάτμισης των αντιδρώντων.

Το τολουόλιο εισήχθη σε σφαιρική φιάλη όπου προστέθηκε ο καταλύτης.

Το σύστημα διατηρήθηκε υπό ανάδευση και το αλκένιο προστέθηκε στάγδην.

Το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει για 3 ώρες.

Για την απομόνωση του προϊόντος ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία

Προσθήκη 25 ml νερού μέσα στη σφαιρική φιάλη για τη λήξη της αντίδρασης.

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη

Προσθήκη πετρελαιϊκού αιθέρα στην υδατική φάση

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη.

Ένωση οργανικών φάσεων και προσθήκη ξηραντικού Na_2SO_4 για την απομάκρυνση υπολειμμάτων νερού που τυχόν έχουν κατακρατηθεί εκεί.

Έκχυση σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη μέσω χοάνης στην οποία έχει τοποθετηθεί βαμβάκι που θα κατακρατήσει το Na_2SO_4 .

Έκπλυση του ποτηριού ζέσεως που περιείχε το οργανικό διάλυμα και το ξηραντικό με πετρελαιϊκό αιθέρα για διαβεβαίωση της μεταβίβασης του συνόλου της οργανικής φάσης στη σφαιρική φιάλη.

Η προζυγισμένη σφαιρική φιάλη εισάγεται στη μηχανή εξάτμισης υπό κενού σε λουτρό θερμοκρασίας 40°C .

Σε πίεση 300 mbar εξατμίζεται ο πετρελαιϊκός αιθέρας.

Σε μίεση 75 mbar εξατμίζεται το τολουόλιο.

Ζύγιση υπολείμματος της εξάτμισης που είναι και το απομονωμένο προϊόν της αντίδρασης.

Το προϊόν της αντίδρασης οδηγείται για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο/φασματομέτρο μάζας (GC/MS)

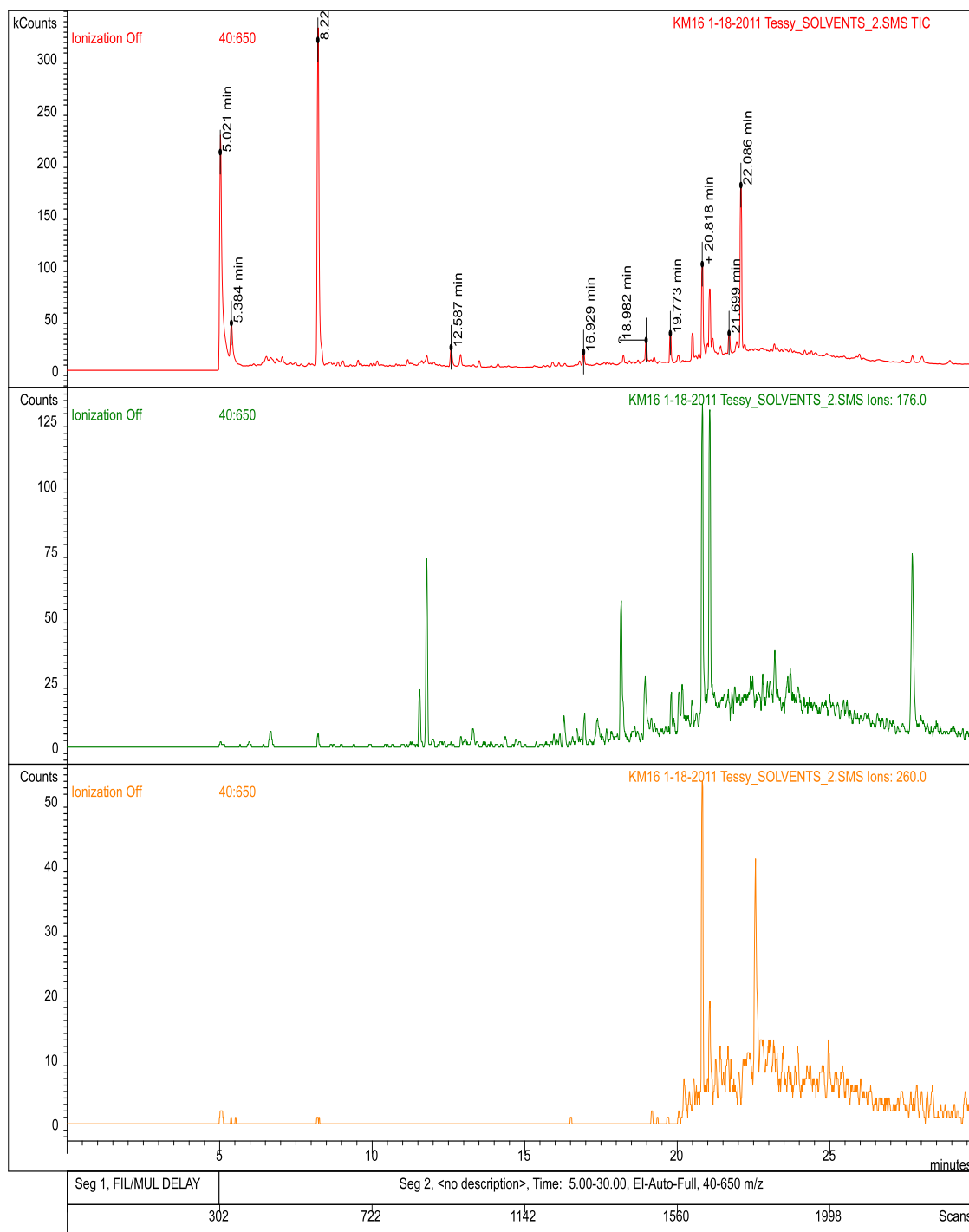
Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν για το καθαρό βάρος των προϊόντων είναι:

Προϊόν	Καθαρό βάρος
KM16	10 mg
KM17	6 mg

Πίνακας 8

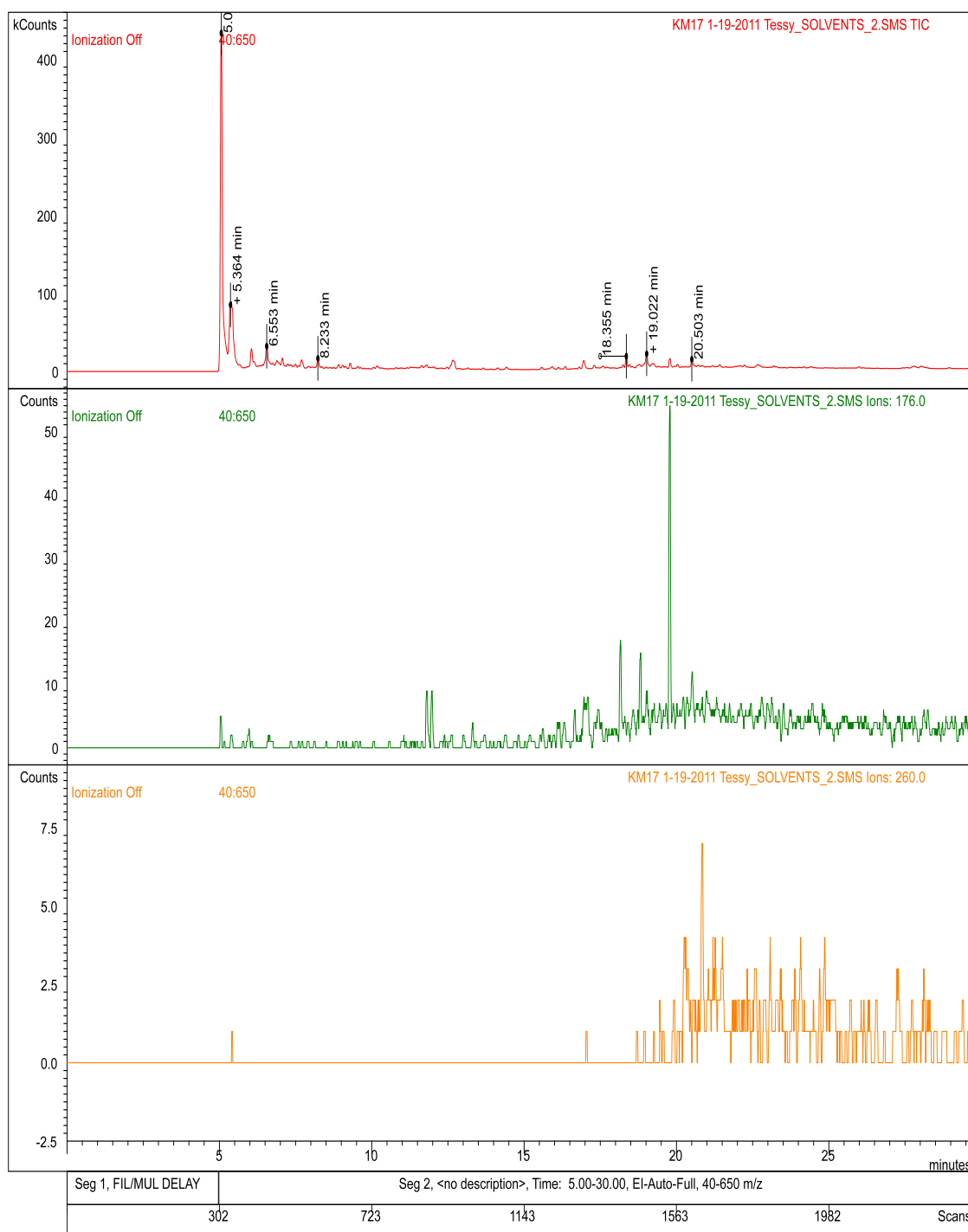
Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα παρατίθενται στη συνέχεια:

Chromatogram Plots



σχήμα 19: χρωματογράφημα KM16

Chromatogram Plots



σχήμα 20: χρωματογράφημα KM17

7. Αλκυλίωση με καταλύτη πολυμερική ρητίνη (amberlyst)

Για την αλκυλίωση του τολουολίου με αλκένια μέσω των αντιδράσεων Friedel-Crafts και καταλύτη πολυμερική ρητίνη (amberlyst) διεξήχθησαν 2 πειράματα, από τα οποία πήραμε τα προϊόντα KM20 και KM21, για τις αντιδράσεις του τολουολίου με 1-εξένιο και κυκλοεξένιο. Η πειραματική διαδικασία τηρήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Οι αναλογίες του αντιδρώντος συστήματος ήταν:

Τολουόλιο 180 mmol

Αλκένιο 10 mmol

καταλύτης, amberlyst 1/10 κατα βάρος της μάζας του αλκενίου 0,084 g

Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 75 °C, όχι μεγαλύτερη για αποφυγή εξάτμισης των αντιδρώντων.

Το τολουόλιο εισήχθη σε σφαιρική φιάλη όπου προστέθηκε ο καταλύτης.

Το σύστημα τέθηκε υπό ανάδευση και το αλκένιο προστέθηκε στάγδην.

Το σύστημα αφέθηκε να αντιδράσει για 3 ώρες.

Για την απομόνωση του προϊόντος ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία

Προσθήκη 25 ml νερού μέσα στη σφαιρική φιάλη για τη λήξη της αντίδρασης.

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη

Προσθήκη πετρελαϊκού αιθέρα στην υδατική φάση

Διαχωρισμός φάσεων σε διαχωριστική χοάνη.

Ένωση οργανικών φάσεων και προσθήκη ξηραντικού Na_2SO_4 για την απομάκρυνση υπολειμμάτων νερού που τυχόν έχουν κατακρατηθεί εκεί.

Έκχυση σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη μέσω χοάνης στην οποία έχει τοποθετηθεί βαμβάκι που θα κατακρατήσει το Na_2SO_4 .

Έκπλυση του ποτηριού ζέσεως που περιείχε το οργανικό διάλυμα και το ξηραντικό με πετρελαϊκό αιθέρα για διαβεβαίωση της μεταβίβασης του συνόλου της οργανικής φάσης στη σφαιρική φιάλη.

Η προζυγισμένη σφαιρική φιάλη εισάγεται στη μηχανή εξάτμισης υπό κενού σε λουτρό θερμοκρασίας 40°C .

Σε πίεση 300 mbar εξατμίζεται ο πετρελαϊκός αιθέρας.

Σε μίεση 75 mbar εξατμίζεται το τολουόλιο.

Ζύγιση υπολείμματος της εξατμησης που είναι και το απομονωμένο προϊόν της αντίδρασης.

Το προϊόν της αντίδρασης οδηγείται για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο/φασματομέτρο μάζας (GC/MS)

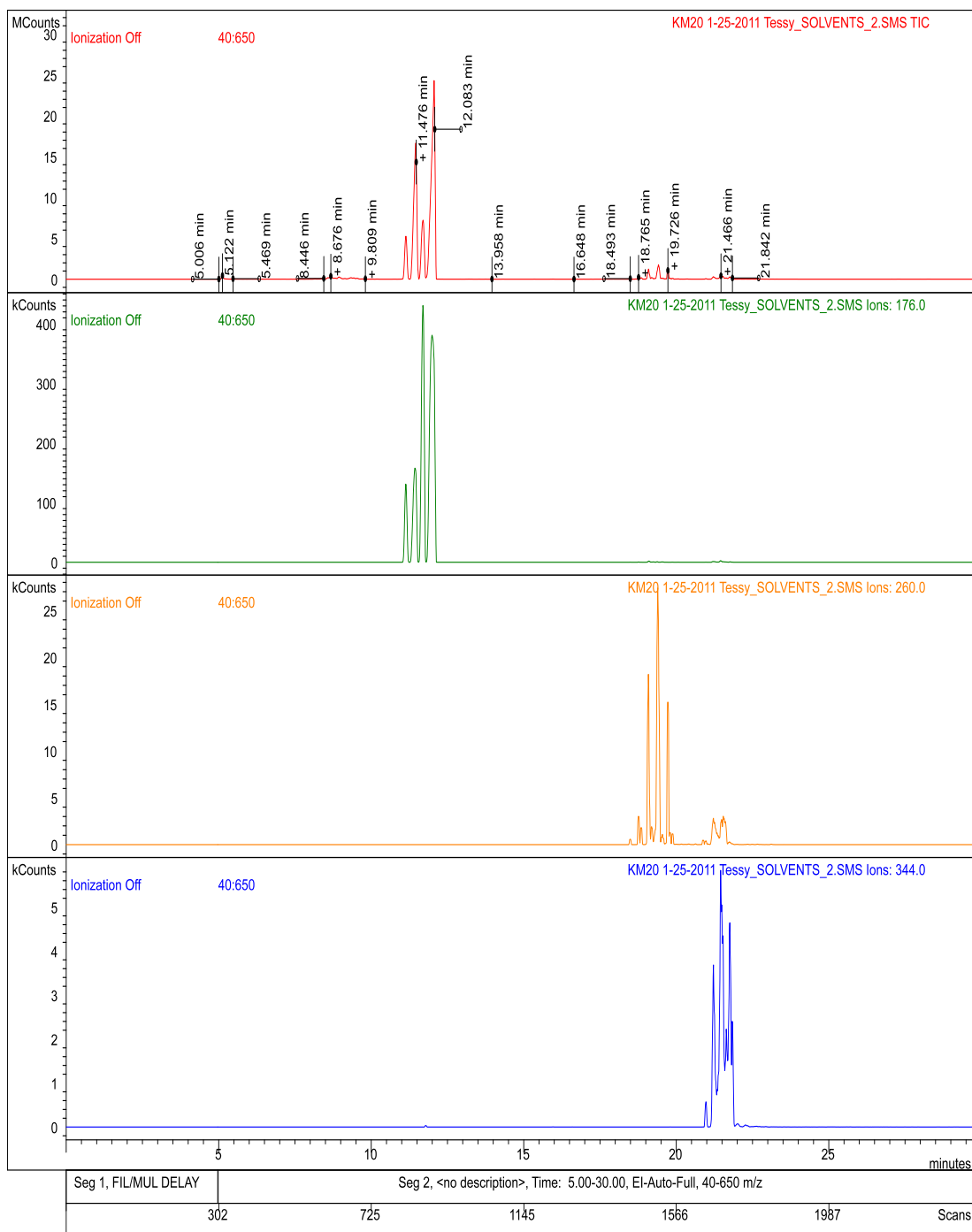
Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν για το καθαρό βάρος των προϊόντων είναι:

Προϊόν	Καθαρό βάρος
KM20	1,17 g
KM21	1,04 g

Πίνακας 9

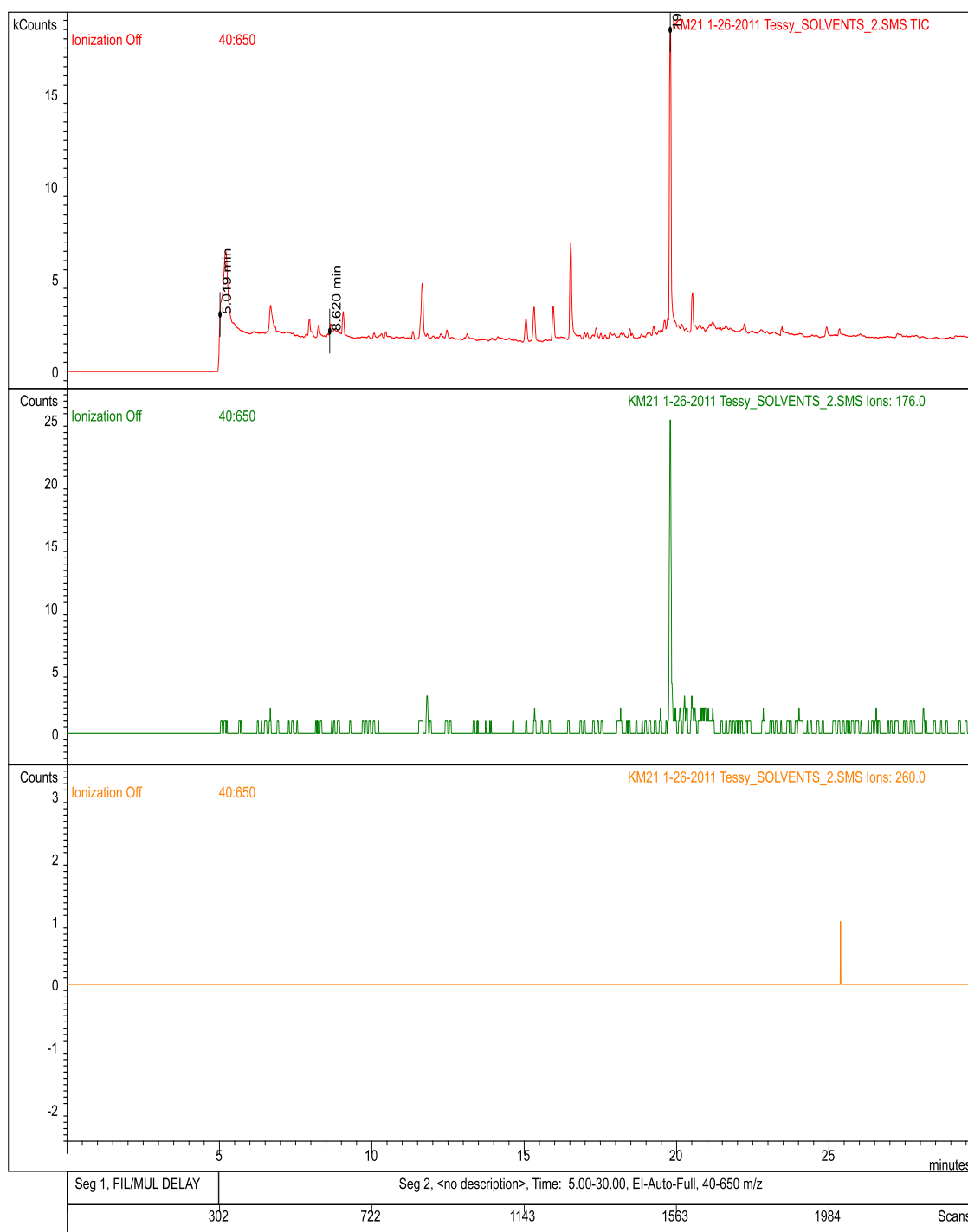
Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα παρατίθενται στη συνέχεια:

Chromatogram Plots



σχήμα 21: χρωματογράφημα KM20

Chromatogram Plots



σχήμα 22: χρωματογράφημα KM21

Γ. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

8. Σχολιασμός πειραματικής διαδικασίας

Στην πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω προσπαθήσαμε να πλησιάσουμε τη μοντελοποίηση μιας διαδικασίας όπως αυτή της αλκυλίωσης νάφθας με σκοπό ένα συγκεκριμένο μίγμα υδρογονανθράκων.

Για μια τέτοια μοντελοποίηση είναι αναρίθμητοι οι σκόπελοι που πρέπει να ξεπεραστούν για να χριστεί αυτή απόλυτα επιτυχημένη, αφού η αλκυλίωση ενός τόσο σύνθετου μίγματος υδρογονανθράκων σίγουρα διαφέρει κατά τη μεταφορά από τη βιομηχανική κλίμακα και την πολυπλοκότητα στη λήψη αποφάσεων και υιοθέτηση διαδικασιών στη καθαρή χημεία του εργαστηρίου.

Κάποιες παρατηρήσεις επι των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι οι ακόλουθες:

Τα προϊόντα KM8-KM10 της αλκυλίωσης με χρήση ως καταλύτη θευκό οξύ απέδωσαν διάφανο ελαιώδες προϊόν.

Τα προϊόντα KM11-KM13 της αλκυλίωσης με χρήση ως καταλύτη τριχλωριούχο αργίλιο απέδωσαν επίσης διάφανο ελαιώδες προϊόν. Έγιναν επίσης με τον ίδιο καταλύτη και διαδικασία οι αντιδράσεις με προϊόντα KM14 και KM15 όπου ως αντιδρώντα ήταν

100 mmol 1-εξένιο και 100 mmol κυκλοεξένιο αντίστοιχα. Σκοπός των δύο αυτών αντιδράσεων ήταν ο έλεγχος πολυμερισμού του 1-εξενίου και του κυκλοεξένιου. Το αποτέλεσμα από τον αέριο χρωματογράφο έδειξε ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα πολυμερισμού σε αυτές τις συνθήκες.

Τα προϊόντα KM16 και KM17 της αλκυλίωσης με χρήση ως καταλύτη τον ζεόλιθο, επέδωσαν ελάχιστο προϊόν το οποίο συλλέχτηκε από τα τοιχεία της σφαιρικής φιάλης και αραιώθηκε για την ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν 2 ακόμη πειράματα με χρήση του ίδιου καταλύτη τα KM18 και KM19 τα οποία αφέθηκαν να αντιδράσουν για μία ημέρα υπό τις ίδιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα δεν ήταν διαφορετικά, με ελάχιστη ποσότητα προϊόντος να παραμένει σε μορφή σκόνης στα τοιχεία της σφαιρικής φιάλης ύστερα από την απόσταξη υπό κενού. Αυτή η αστοχία του πειράματος σε προϊόν ίσως οφείλεται στην χρήση ζεόλιθου, οξιτισμένου μεν κατά τις προσαγές της βιβλιογραφίας και της λογικής της αντίδρασης Friedel-Crafts, αλλά με τυχαίο μέγεθος πόρων. Η αστοχία σε προϊόν εξηγείται από τη μηχανική των ετερογενών αντιδράσεων, θεωρώντας τους πόρους του καταλύτη να μην είναι κατάλληλοι να δεχτούν τόσο μεγάλα μόρια για αντίδραση. Έτσι για την εξαγωγή συμπερασμάτων και ύστερα την εξαγωγή κάποιου μοντέλου αντίδρασης θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί κάποιος πιο κατάλληλος ζεόλιθος.

Τα προϊόντα KM20 και KM21 της αλκυλίωσης με χρήση ως καταλύτη την πολυμερική ρητίνη amberlyst, απέδωσαν διάφανο

ελαιώδες προϊόν. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν με αποτέλεσμα τα προϊόντα KM22 και KM23 και εξαγωγή δείγματος κάθε 30 λεπτά υπό τις ίδιες συνθήκες και ύστερα τα KM24 και KM25 τα οποία είχαν τις ίδιες αναλογίες αντιδρώντων με τα KM20 και KM21 αλλά αφέθηκαν να αντιδράσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από τα οποία επίσης εξαγονταν δείγματα κάθε 30 λεπτά. Αυτά τα δείγματα ελέγχθηκαν στον αέριο χρωματογράφο-φασματομέτρο μάζας με προοπτική να εξαχθούν συμπεράσματα για την πορεία και τον μηχανισμό της αντίδρασης και είναι διαθέσιμα στο εργαστήριο (ίσως για χρήση στα πλαίσια κάποιας άλλης διπλωματικής εργασίας).

9. Σχολιασμός GC-MS

Στα χρωματογράφημα των αντιδράσεων διακρίνουμε κυρίως δύο ομάδες κορυφών στο καθένα. Η πρώτη ομάδα κορυφών κοιτάζοντας από αριστερά προς τα δεξιά το χρωματογράφημα αντιστοιχεί στα μονοϋποκατεστημένα από αλκύλιο τολουόλια και η δεύτερη στα δυσυποκατεστημένα. Για τις αντιδράσεις με μίγμα των 1-εξένιο και κυκλοεξένιο (KM10 και KM13) παρατηρήθηκε μεγάλη εκλεκτικότητα στα δυσυποκατεστημένα προϊόντα δεδομένο που καθιστά υπό αμφισβήτηση την επιδίωξη για προϊόντα με μοριακό βάρος έως 18 άτομα άνθρακα (περιοχή ντίζελ).

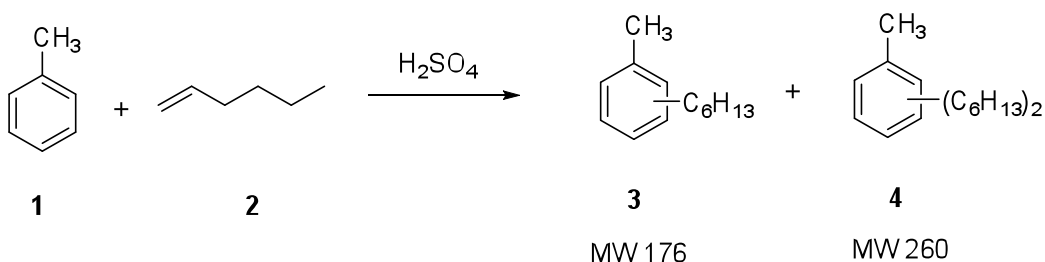
Πολυαλκυλίωση επίσης παρατηρήθηκε στα προϊόντα με καταλύτη τον ζεόλιθο αλλά και την πολυμερική ρητίνη amberlyst, αν και για την τελευταία η αναλογία μεταξύ μονοϋποκατεστημένου και πολυυποκατεστημένου τολουολίου φαίνεται αρκετά μικρή (σχήμα 20 και 21). Οι αντιδράσεις με καταλύτη την πολυμερική ρητίνη αφού επαναλήφθηκαν, εξετάστηκαν στο αέριο χρωματογράφο-φασματομέτρο μάζας ανά 30' για να διαπιστώσουμε αν η πολυαλκυλίωση γίνεται να αποφευχθεί σχετικά με τον χρόνο αντίδρασης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αντιδράσεις με καταλύτη το θειικό οξύ σε μια ενδελεχή ανάλυση των χρωματογραφημάτων KM8-KM10

Ύστερα παρουσιάζονται κάποια από τα χρωματογραφήματα των αντιδράσεων με προϊόντα τα KM22 και KM23 από τα οποία εξάγονται πολύ ενδιαφέροντα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά της πολυμερικής ρητίνης amberlyst.

A) KM8

Αντίδραση (I)



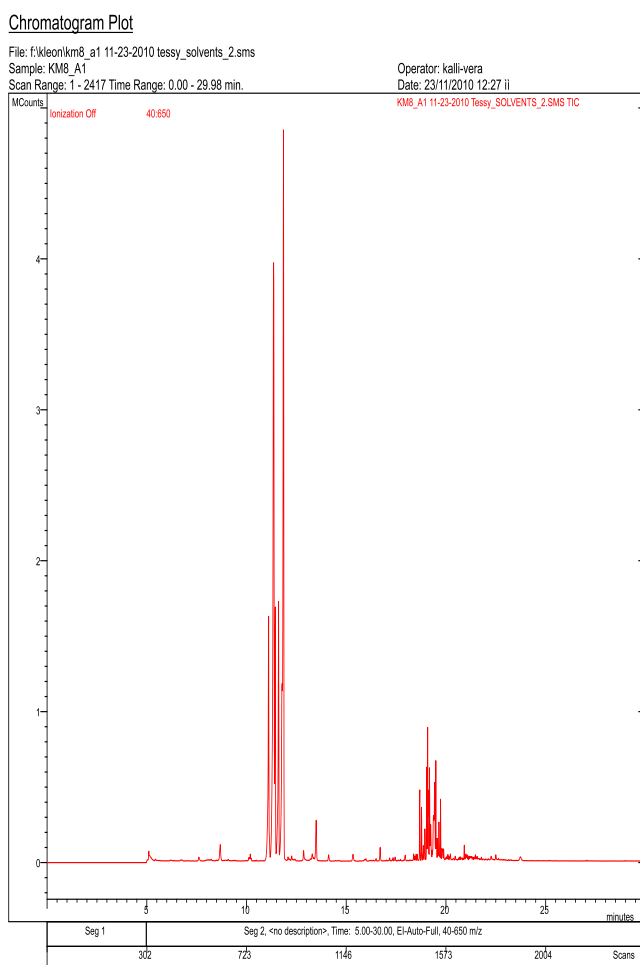
Το μίγμα της αντίδρασης υφίσταται ανάλυση με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Στο χρωματογράφημα (Σχήμα 22) φαίνονται δύο ομάδες κορυφών, σε χρόνους κατακράτησης 11.1-11.9min και σε 18.7-19.7min.

Οι κορυφές της πρώτης ομάδας δίνουν όλες μοριακό ιόν σε m/z 176, που αντιστοιχεί σε μοριακό τύπο $C_{13}H_{20}$, δηλαδή σε μονοϋποκατεστημένο τολουόλιο. Οι κορυφές της δεύτερης ομάδας δίνουν μοριακό ιόν σε m/z 260, που αντιστοιχεί σε μοριακό τύπο $C_{19}H_{32}$, δηλαδή σε διυποκατεστημένο τολουόλιο. Η εμφάνιση των προϊόντων σε ομάδες κορυφών στο αέριο χρωματογράφημα είναι

αναμενόμενη και εξηγείται από το γεγονός ότι ο αλκυλο-υποκαταστάτης μπορεί να συνδεθεί μέσω διαφορετικών ατόμων άνθρακα αλλά και σε διαφορετικές θέσεις του αρωματικού δακτυλίου.

Από την ολοκλήρωση της πρώτης και της δεύτερης ομάδας κορυφών συμπεραίνουμε ότι η αντίδραση (I) παρουσιάζει εκλεκτικότητα όσον αφορά στο σχηματισμό των μονοαλκυλιωμένων τολουολίων:

Μονοαλκυλίωση/Διαλκυλίωση=4:1



Σχήμα.23: Αέριο χρωματογράφημα των προϊόντων της αντίδρασης (1)

Η πρώτη ομάδα κορυφών αποτελείται από πέντε κορυφές εκ των οποίων οι δύο, που βρίσκονται σε σημαντικά μεγαλύτερη αναλογία θα αναλυθούν διεξοδικά στη συνέχεια. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται ο χρόνος κατακράτησης σε min, η ολοκλήρωση (% του συνολικού) κάθε κορυφής στο αέριο χρωματογράφημα και το μοριακό ιόν και η έντασή του στο φάσμα μάζας κάθε κορυφής.

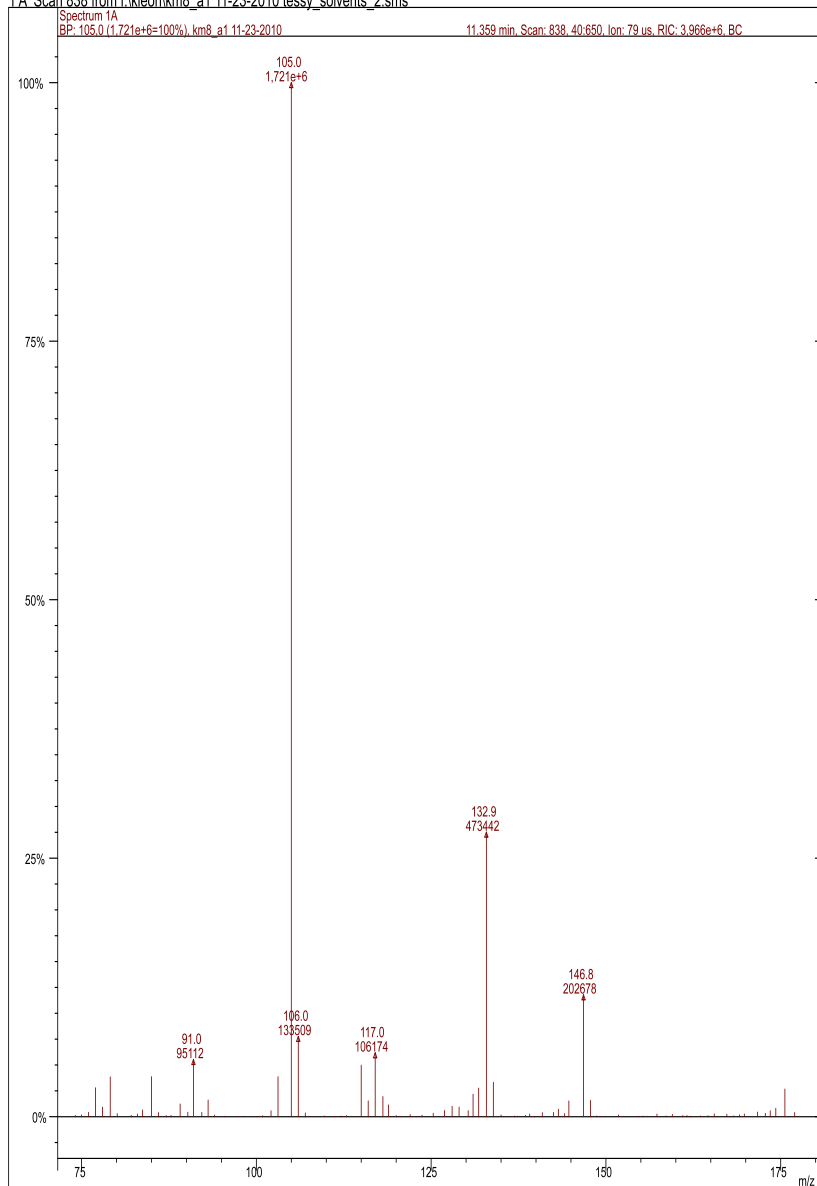
Χρόνος κατακράτησης (min)	Ολοκλήρωση (% του συνολικού)	Μοριακό ιόν [M] ⁺ (m/z)	Σχετική ένταση σήματος μοριακού ιόντος (%)
11.360	29.5	176	2.7
11.854	24.3	176	5.8

Πίνακας 10

Στο Σχήμα 23 φαίνεται το φάσμα μάζας που αντιστοιχεί στο προϊόν που δίνει την κορυφή στα 11.360min και στον Πίνακα 11 δίνονται οι τιμές m/z των κυριότερων κορυφών του φάσματος, οι εντάσεις τους και το θραύσμα στο οποίο αντιστοιχούν.

Spectrum 1A Plot - 2/10/2011 7:11 ii

1A Scan 838 from f:\kleon\km8_a1 11-23-2010 tessy_solvents_2.sms

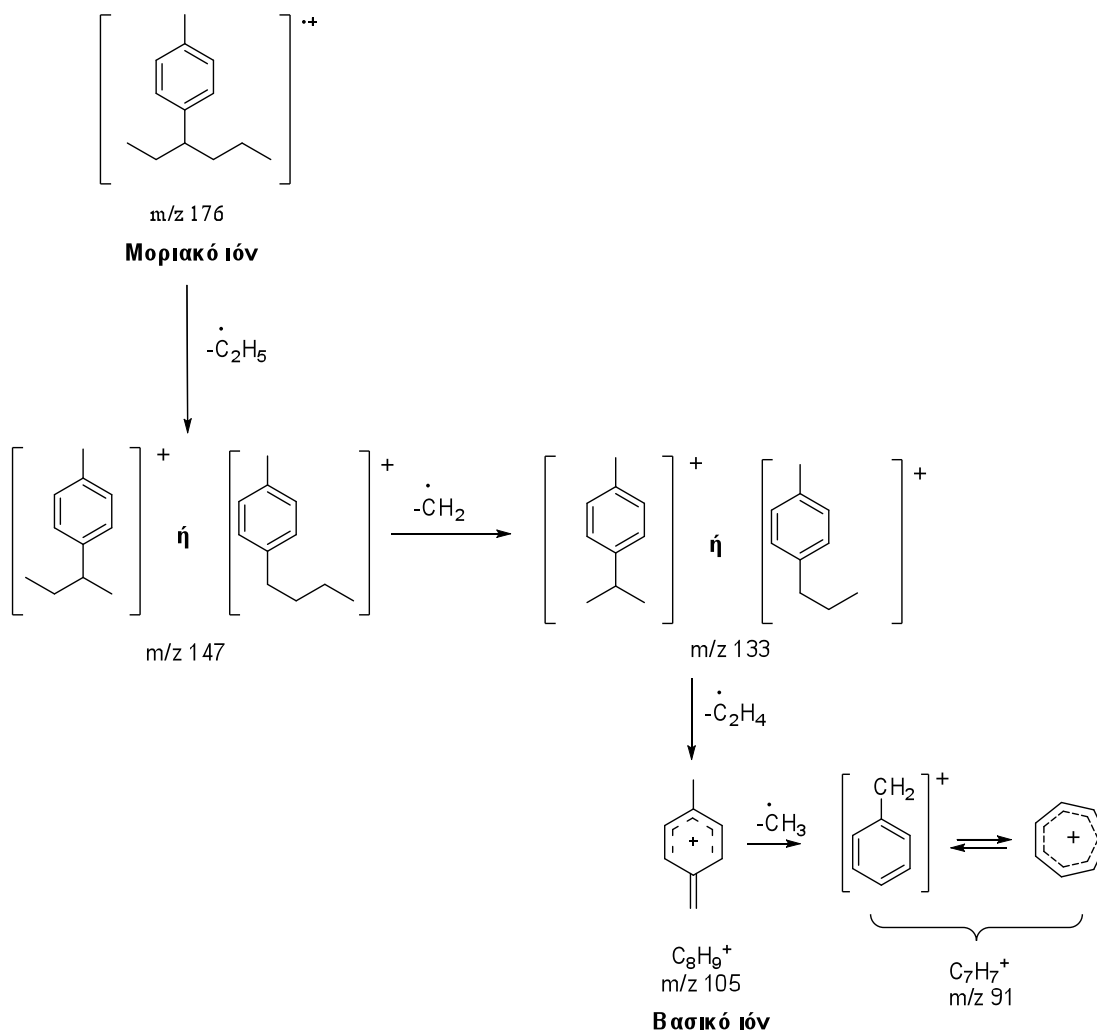


Σχήμα 24: Φάσμα μάζας του προϊόντος που αντιστοιχεί στην κορυφή στα 11.360min.

m/z	Σχετική Ένταση κορυφής (%)	Αποτίμηση
176	2.7	[M] ⁺ (μοριακό ιόν)
147	11.8	[M-29] ⁺
133	27.5	[M-43] ⁺
105	100	[C ₈ H ₉] ⁺ (βασικό ιόν)
91	5.5	[C ₇ H ₇] ⁺

Πίνακας 11

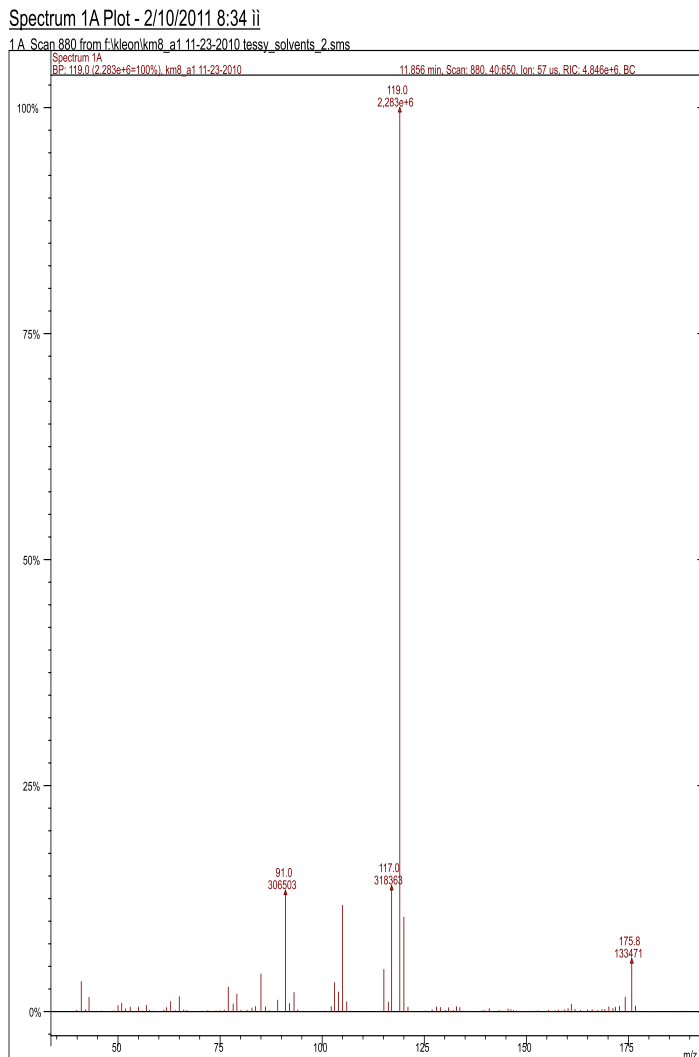
Ο μηχανισμός θραυσματοποίησης του συγκεκριμένου μορίου δίνεται στο παρακάτω Σχήμα:



Σχήμα 25: Μηχανισμός θραυσματοποίησης του 3-τουλουολυλ-εξανίου (3a).

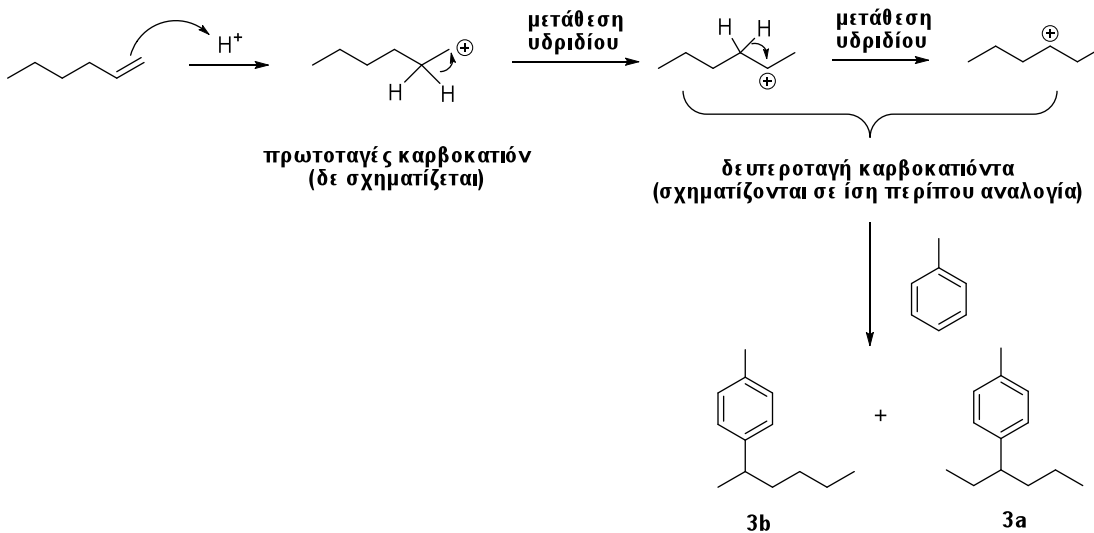
Η θραυσματοποίηση ξεκινά με την απόσπαση μιας ρίζας αιθυλίου, C_2H_5 ; η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ενός θραύσματος με m/z 147. Στη συνέχεια αποσπάται μια ρίζα μεθυλενίου, CH_2 ; παρέχοντας το θραύσμα με m/z 133. Απώλεια της αιθυλενικής ρίζας C_2H_4 ; έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του ιόντος με m/z 105, το οποίο αποτελεί και το βασικό ιόν του φάσματος. Τέλος, η απώλεια μιας ρίζας μεθυλίου από το βασικό ιόν, οδηγεί στο βενζυλικό ιόν το οποίο μετατρέπεται στο σταθερό ιόν τροπυλίου με m/z 91.

Το φάσμα μάζας που αντιστοιχεί στο προϊόν που δίνει την κορυφή στα 11.85 min φαίνεται στο Σχήμα 25 και στον Πίνακα 12 δίνονται οι τιμές m/z των κυριότερων κορυφών του φάσματος, οι εντάσεις τους και το θραύσμα στο οποίο αντιστοιχούν.



Σχήμα 26: Φάσμα μάζας του προϊόντος που αντιστοιχεί στην κορυφή στα 11.85min.

Μέσω των μηχανισμών θραυσματοποίησης καθίσταται επομένως δυνατή η διάκριση μεταξύ των δύο ισομερών μονοαλκυλιωμένων προϊόντων της αντίδρασης: το προϊόν που δίνει την κορυφή στα 11.36min είναι το 3-τολουολυλ-εξάνιο (**3a**) και αυτό που δίνει την κορυφή στα 11.86min είναι το 2-τολουολυλ-εξάνιο (**3b**). Ο σχηματισμός αυτών των δύο κύριων μονοαλκυλιωμένων προϊόντων εξηγείται με τον παρακάτω μηχανισμό:



Σχήμα 28: ο μηχανισμός των 2 κύριων μονοαλκυλιωμένων προϊόντων

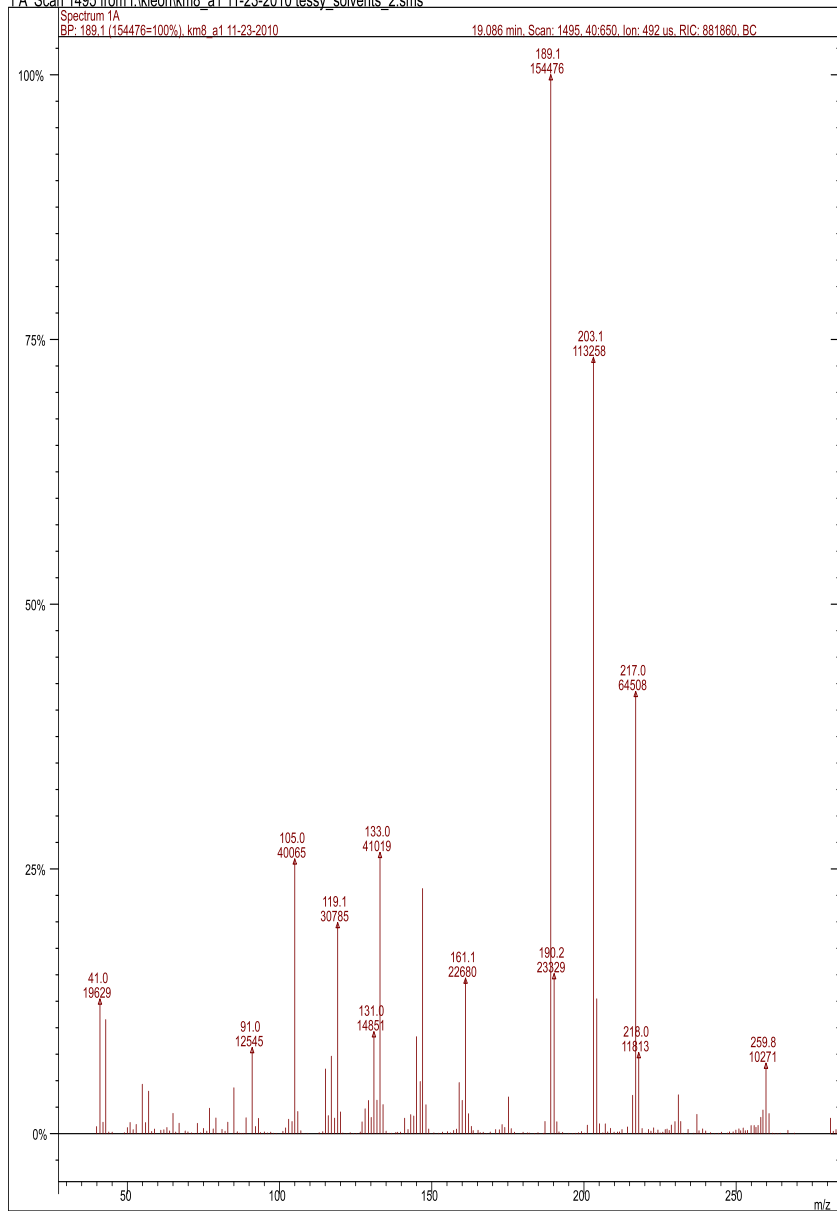
Το ζεύγος ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο H^+ με αποτέλεσμα το σχηματισμό του πρωτοταγούς εξυλο-καρβοκατιόντος, το οποίο όμως επειδή δεν είναι σταθερό, αμέσως μετασχηματίζεται στο σταθερότερο δευτεροταγές 2-εξυλο-καρβοκατιόν μέσω μετάθεσης υδριδίου. Μια ακόμη μετάθεση

υδριδίου μεταφέρει το θετικό φορτίο στον άνθρακα 3, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του επίσης δευτεροταγούς 3-εξυλο-καρβοκατιόντος. Όπως φαίνεται από την ολοκλήρωση του χρωματογραφήματος (Σχήμα 22) τα δύο κύρια προϊόντα **3a** και **3b** σχηματίζονται σε περίπου ίση αναλογία (29:24), γεγονός που υποδεικνύει ότι τα δύο καρβοκατιόντα έχουν περίπου την ίδια σταθερότητα και σχηματίζονται στην ίδια αναλογία.

Από τη δεύτερη ομάδα κορυφών θα αναλυθεί διεξοδικά στη συνέχεια η κορυφή που εμφανίζεται σε χρόνο 19.086min, η οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία. Το φάσμα μάζας που αντιστοιχεί στο προϊόν αυτό φαίνεται στο Σχήμα 28 και στον Πίνακα 13 δίνονται οι τιμές m/z των κυριότερων κορυφών του φάσματος, οι εντάσεις τους και το θράυσμα στο οποίο αντιστοιχούν.

Spectrum 1A Plot - 2/10/2011 9:56 ii

1A Scan 1495 from f:\kleon\km8_a1 11-23-2010 lessy_solvents_2.sms

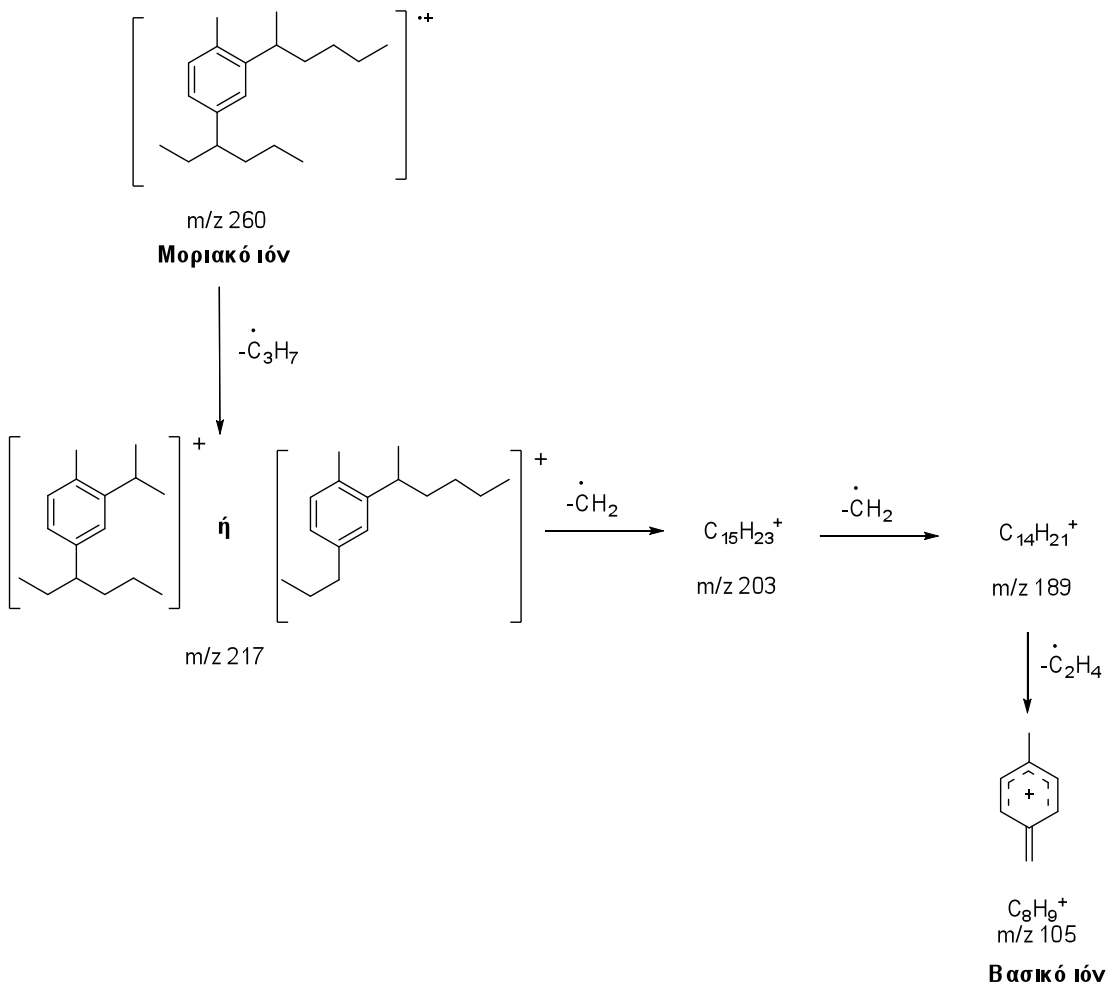


Σχήμα 29: Φάσμα μάζας του προϊόντος που αντιστοιχεί στην κορυφή στα 19.086min.

m/z	Σχετική Ένταση κορυφής (%)	Αποτίμηση
260	6.6	[M] ⁺ (μοριακό ιόν)
217	41.7	[M-43] ⁺
203	73.2	[M-57] ⁺
189	100	[M-71] ⁺ (βασικό ιόν)
105	25.9	[C ₈ H ₉] ⁺

Πίνακας 13

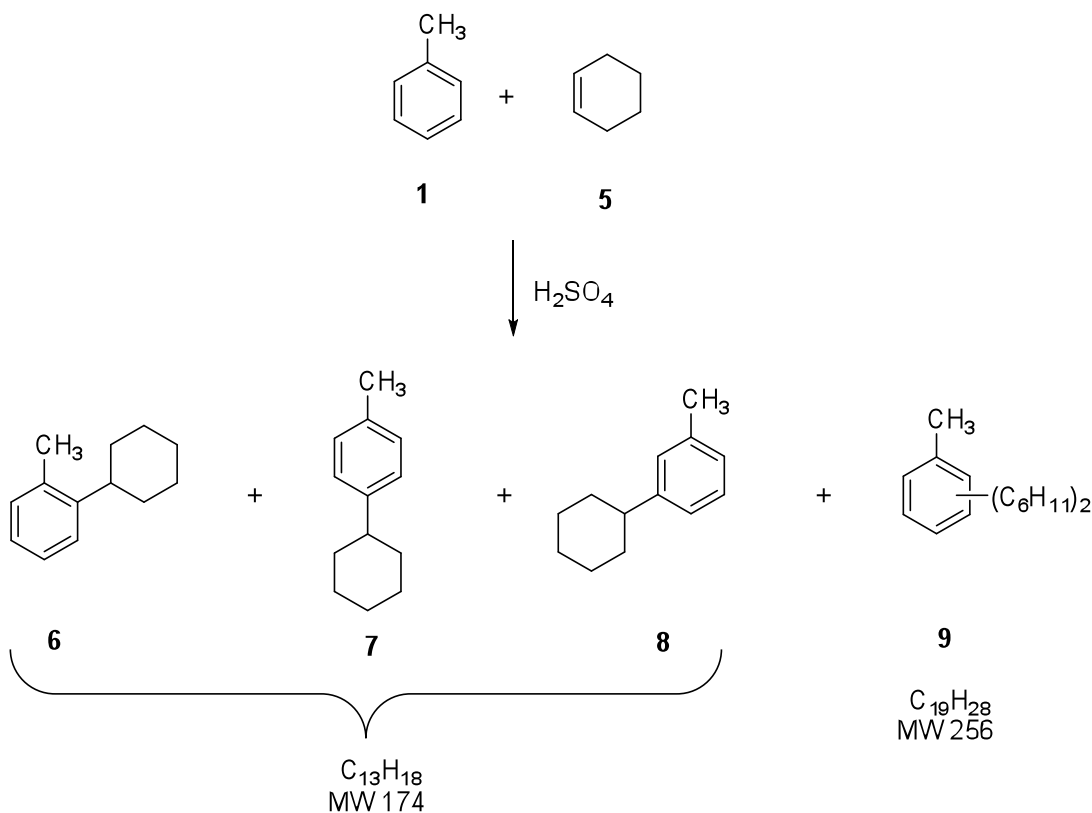
Ο μηχανισμός θραυσματοποίησης (Σχήμα 29) αποδεικνύει ότι πρόκειται για ένα διακλυιωμένο τολουόλιο με μία εξυλο-αλυσίδα συνδεδεμένη μέσω του C-3 και μία συνδεδεμένη μέσω του C-2:



Σχήμα 30: Μηχανισμός θραυσματοποίησης ενός από τα πιθανά διακλυλωμένα τολουόλια 4

B) KM9

Αντίδραση (II)



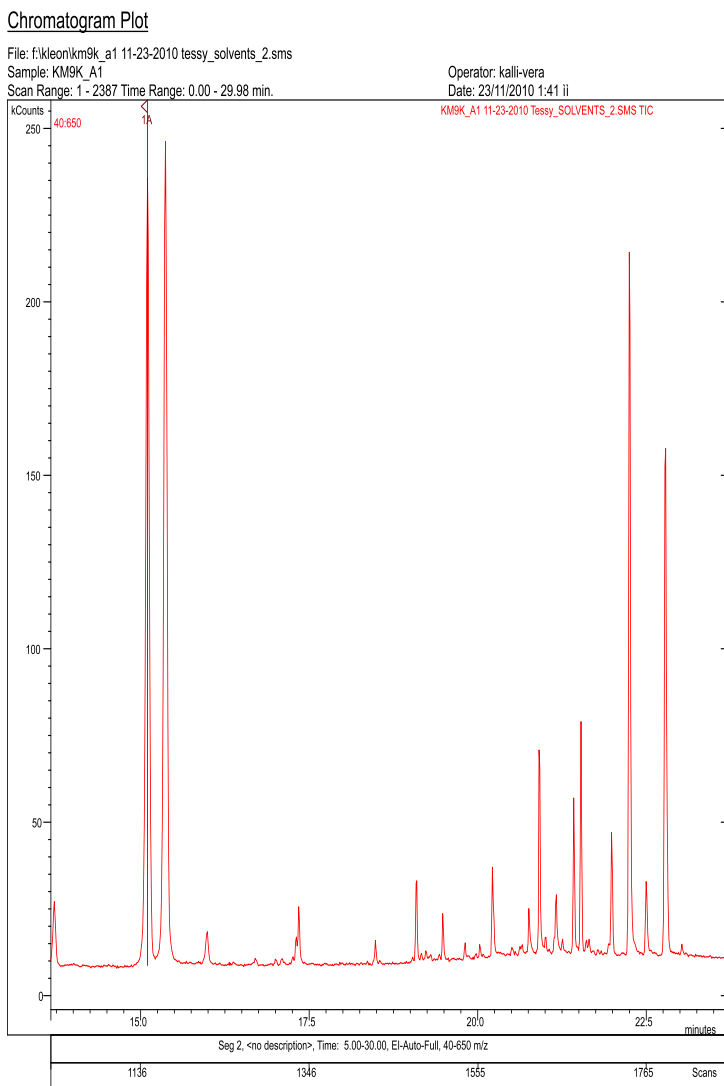
Το μίγμα της αντίδρασης υφίσταται ανάλυση με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Στο χρωματογράφημα (Σχήμα 30) φαίνονται δύο ομάδες κορυφών, σε χρόνους κατακράτησης 15.1-15.4min και σε 21.4-22.8min.

Η πρώτη ομάδα κορυφών αποτελείται από δύο κορυφές που δίνουν μοριακό ιόν σε m/z 174, που αντιστοιχεί σε μοριακό τύπο $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$, δηλαδή σε μονοϋποκατεστημένο τολουόλιο. Οι κορυφές της δεύτερης ομάδας δίνουν μοριακό ιόν σε m/z 256, που αντιστοιχεί σε μοριακό τύπο $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$, δηλαδή σε διυποκατεστημένο τολουόλιο. Η εμφάνιση των προϊόντων σε ομάδες κορυφών στο αέριο χρωματογράφημα είναι

αναμενόμενη και εξηγείται από το γεγονός ότι ο κυκλοεξυλο-υποκαταστάτης μπορεί να συνδεθεί σε διαφορετικές θέσεις του αρωματικού δακτυλίου.

Από την ολοκλήρωση της πρώτης και της δεύτερης ομάδας κορυφών συμπεραίνουμε ότι η αντίδραση (II) παρουσιάζει εκλεκτικότητα όσον αφορά στο σχηματισμό των μονοαλκυλιωμένων τολουολίων:

Μονοαλκυλίωση/Διαλκυλίωση=2:1



Σχήμα 31 Αέριο χρωματογράφημα των προϊόντων της αντίδρασης (1)

Η πρώτη ομάδα κορυφών αποτελείται από δύο κορυφές. Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται ο χρόνος κατακράτησης σε min, η ολοκλήρωση (% του συνολικού) κάθε κορυφής στο αέριο χρωματογράφημα και το μοριακό ιόν και η έντασή του στο φάσμα μάζας κάθε κορυφής.

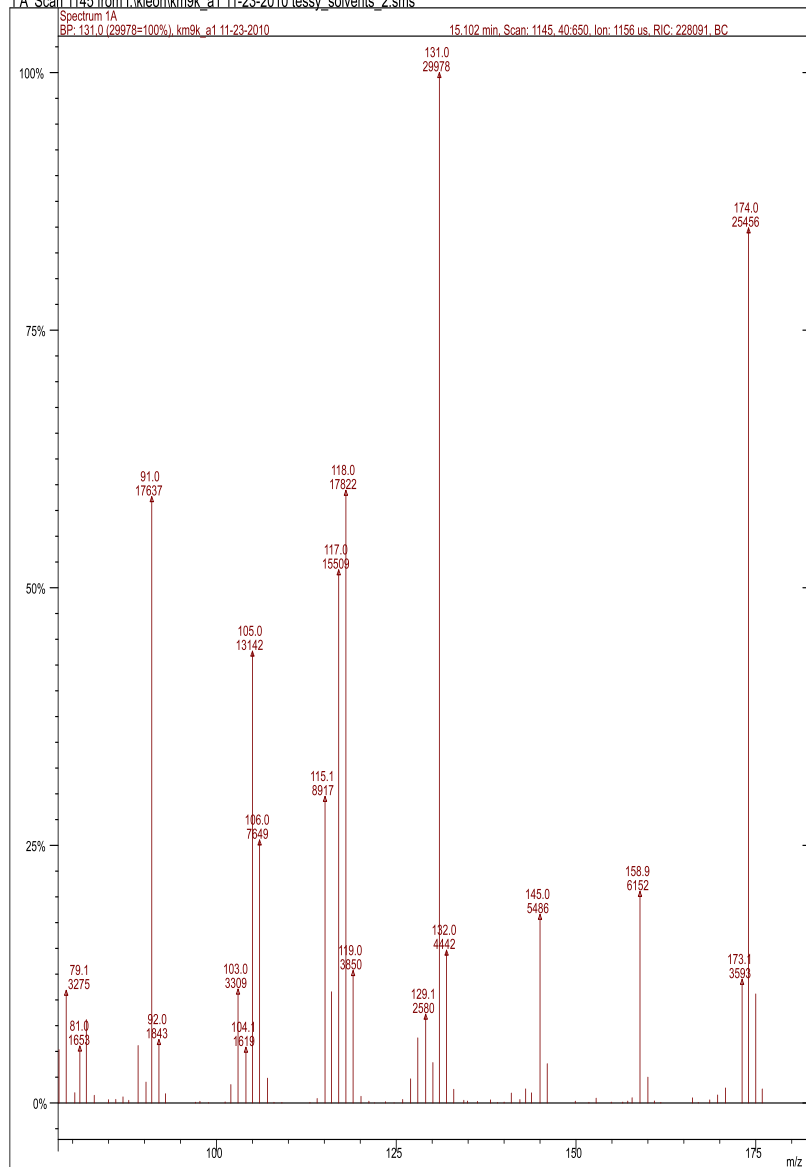
Χρόνος κατακράτησης (min)	Ολοκλήρωση (% του συνολικού)	Μοριακό ιόν [M] ⁺ (m/z)	Σχετική ένταση σήματος μοριακού ιόντος (%)
15.102	20.8	174	85
15.369	21.1	174	71

Πίνακας 14

Στο Σχήμα 31 φαίνεται το φάσμα μάζας που αντιστοιχεί στο προϊόν που δίνει την κορυφή στα 15.102min και στον Πίνακα 15 δίνονται οι τιμές m/z των κυριότερων κορυφών του φάσματος, οι εντάσεις τους και το θραύσμα στο οποίο αντιστοιχούν.

Spectrum 1A Plot - 11/10/2011 9:34 ii

1A_Scan 1145 from f:\kleon\km9k_a1 11-23-2010\teasy_solvents_2.sms



Σχήμα 32: Φάσμα μάζας του προϊόντος που αντιστοιχεί στην κορυφή στα 15.102min.

m/z	Σχετική κορυφή (%)	Ένταση Αποτίμηση
174	85	[M] ⁺ (μοριακό ιόν)
159	20.5	[M-15] ⁺
145	18.3	[M-29] ⁺
131	100	[M-C ₃ H ₇] ⁺ (βασικό ιόν)
118	59.4	[C ₉ H ₁₀] ⁺
105	43.8	[C ₈ H ₉] ⁺
91	58.8	[C ₇ H ₇] ⁺

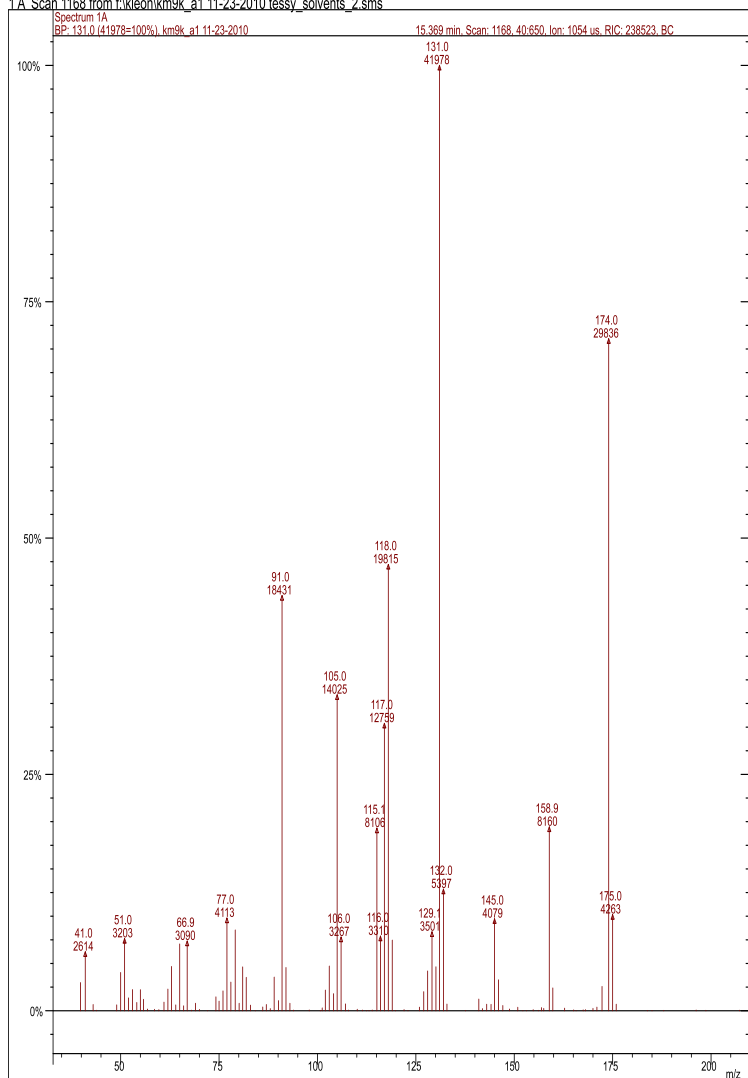
Πίνακας 15

Στο φάσμα μάζας του προϊόντος αυτού υπάρχει διακριτή η κορυφή του μοριακού ιόντος και η θραυσματοποίηση ακολουθεί την αναμενόμενη για αρωματικούς υδρογονάνθρακες πορεία απωλειών μεθυλικής, αιθυλικής και προπυλικής ρίζας. Επίσης, παρατηρείται η κορυφή που αντιστοιχεί στο βενζυλικό ιόν το οποίο μετατρέπεται στο σταθερό ιόν τροπυλίου με m/z 91.

Το φάσμα μάζας που αντιστοιχεί στο προϊόν που δίνει την κορυφή στα 15.37 min φαίνεται στο Σχήμα 32 και στον Πίνακα 16 δίνονται οι τιμές m/z των κυριότερων κορυφών του φάσματος, οι εντάσεις τους και το θράυσμα στο οποίο αντιστοιχούν.

Spectrum 1A Plot - 11/10/2011 10:37 ii

1A Scan 1168 from f:\kleon\km9k_a1 11-23-2010\lessy_solvents_2.sms



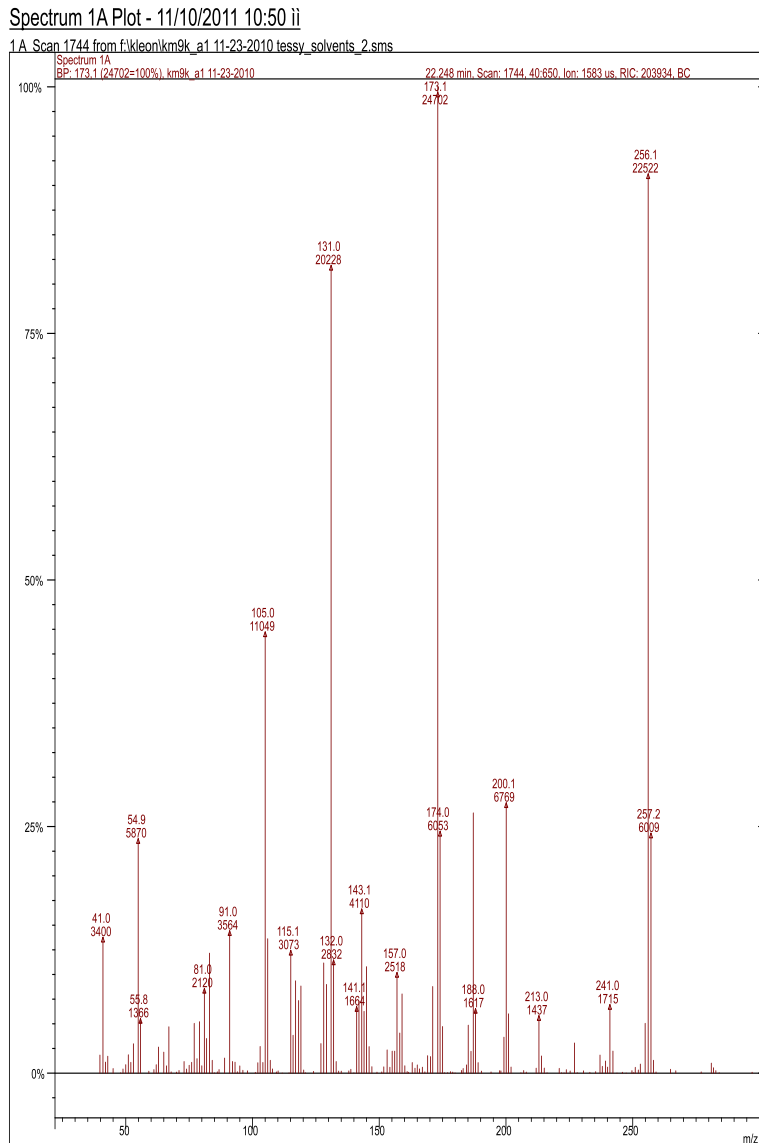
Σχήμα 33: Φάσμα μάζας του προϊόντος που αντιστοιχεί στην κορυφή στα 15.37 min.

m/z	Σχετική κορυφή (%)	Ένταση Αποτίμηση
174	71	[M] ⁺ (μοριακό ιόν)
159	19.4	[M-15] ⁺
145	9.7	[M-29] ⁺
131	100	[M-C ₃ H ₇] ⁺ (βασικό ιόν)
118	47.2	[C ₉ H ₁₀] ⁺
105	33.4	[C ₈ H ₉] ⁺
91	43.9	[C ₇ H ₇] ⁺

Πίνακας 16

Όπως παρατηρείται, το φάσμα μάζας των δύο προϊόντων είναι παρόμοιο και επομένως σε αυτή την περίπτωση δεν είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ των δύο ισομερών μονοαλκυλιωμένων προϊόντων της αντίδρασης. Η διάκριση μπορεί να γίνει με βάση τους χρόνους κατακράτησης των δύο προϊόντων, χρησιμοποιώντας δεδομένα από τη βιβλιογραφία. Πράγματι, σε αντίστοιχη ανάλυση προτύπων μιγμάτων ισομερών κυκλοεξυλο-τολουολίων, οι Alexander *et al.* R. Alexander, R.W. Baker, R.I. Kagi and B. Warton, Cyclohexylbenzenes in crude oils, *Chemical Geology*, **1994**, *113*, 103-115 έδειξαν ότι τα ο-κυκλοεξυλο-τολουόλιο (**6**) και m-κυκλοεξυλο-τολουόλιο (**8**) (τα οποία δεν διαχωρίστηκαν στις συνθήκες που αναφέρονται στην εργασία) εκλούνται πριν το p-ισομερές (**7**).

Από τη δεύτερη ομάδα κορυφών θα αναλυθεί διεξοδικά στη συνέχεια η κορυφή που εμφανίζεται σε χρόνο 22.25 min, η οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία. Το φάσμα μάζας που αντιστοιχεί στο προϊόν αυτό φαίνεται στο Σχήμα 33 και στον Πίνακα 17 δίνονται οι τιμές m/z των κυριότερων κορυφών του φάσματος, οι εντάσεις τους και το θραύσμα στο οποίο αντιστοιχούν.



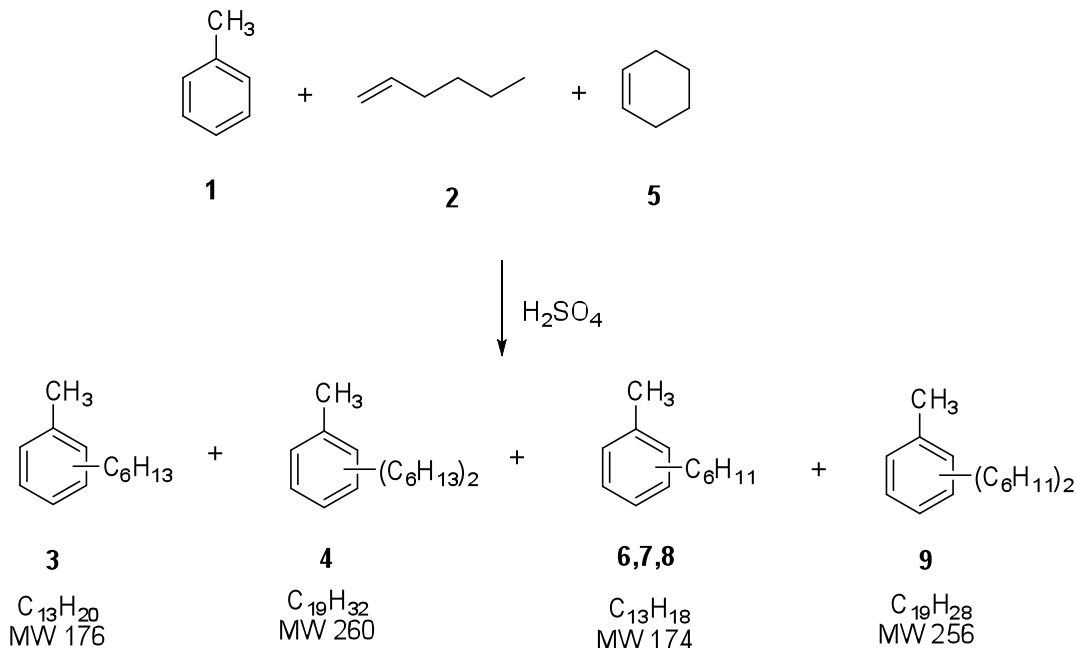
Σχήμα 34: Φάσμα μάζας του προϊόντος που αντιστοιχεί στην κορυφή στα 22.25 min.

m/z	Σχετική κορυφή (%)	Ένταση Αποτίμηση
256	91.1	[M] ⁺ (μοριακό ιόν)
200	27.4	[M- C ₄ H ₈] ⁺
173	100	[M- C ₆ H ₁₁] ⁺ (βασικό ιόν)
131	81.8	[M- C ₃ H ₇] ⁺
105	44.7	[C ₈ H ₉] ⁺

Πίνακας 17

Γ) KM10

Αντίδραση (III)



Το μίγμα της αντίδρασης υφίσταται ανάλυση με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας. Στο χρωματογράφημα (Σχήμα 15) διακρίνονται δύο κύριες κορυφές σε χρόνους κατακράτησης 22.26 min και σε 22.77min, οι οποίες δίνουν μοριακό ιόν σε m/z 256, που αντιστοιχεί σε μοριακό τύπο $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$, δηλαδή σε δισυποκατεστημένο δικυκλοεξυλο-τολουόλιο. Χαρακτηριστικό είναι ότι σε αυτή την περίπτωση προέκυψε εκλεκτικά το προϊόν διαλκυλίωσης του τολουολίου από κυκλοεξένιο ενώ δεν ανιχνεύθηκαν προϊόντα μονοαλκυλίωσης από κυκλοεξένιο ούτε προϊόντα αλκυλίωσης από 1-εξένιο.

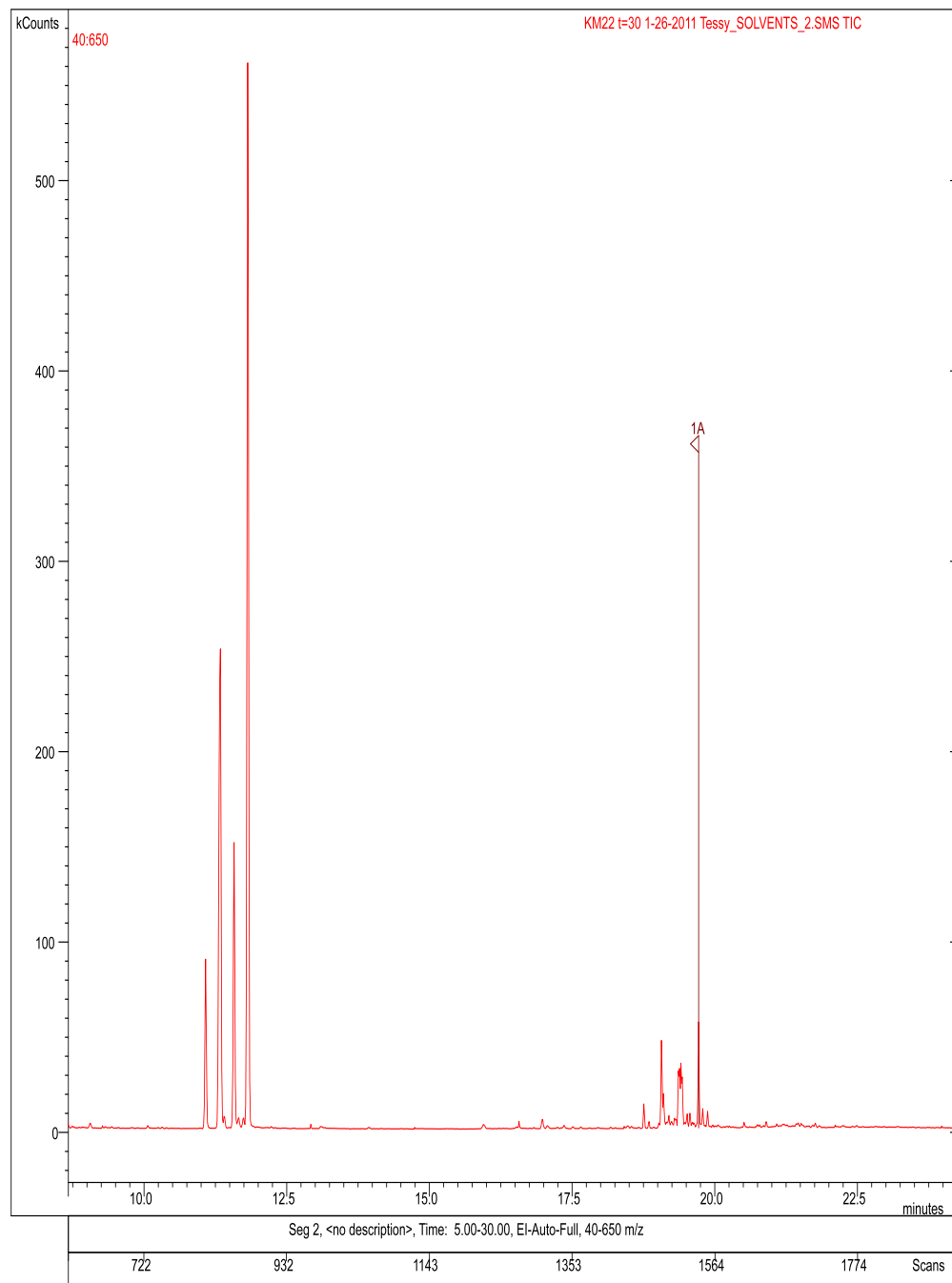
Δ) KM22

Η αντίδραση με αντιδρόν αλκένιο το 1-εξένιο και με προϊόν το KM22 μας έδωσε τα ακόλουθα χρωματογραφήματα από τα δείγματα με χρόνους αντίδρασης 30' και 90' αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης αυξάνονται τα μόρια που είναι σε μορφή πολυαλκυλιωμένων τολουολίων. Συγκεκριμένα για χρόνο 30' η αναλογία μονοαλκυλιωμένων προς διαλκυλιωμένων είναι 10:1 ενώ για χρόνο 90' η αναλογία μειώνεται στο 7:1.

Chromatogram Plot

File: f:\kleon\km22 t=30 1-26-2011 tessy_solvents_2.sms
Sample: KM22 t=30
Scan Range: 1 - 2403 Time Range: 0.00 - 29.98 min.

Operator: TESSY
Date: 26/1/2011 2:06 ii

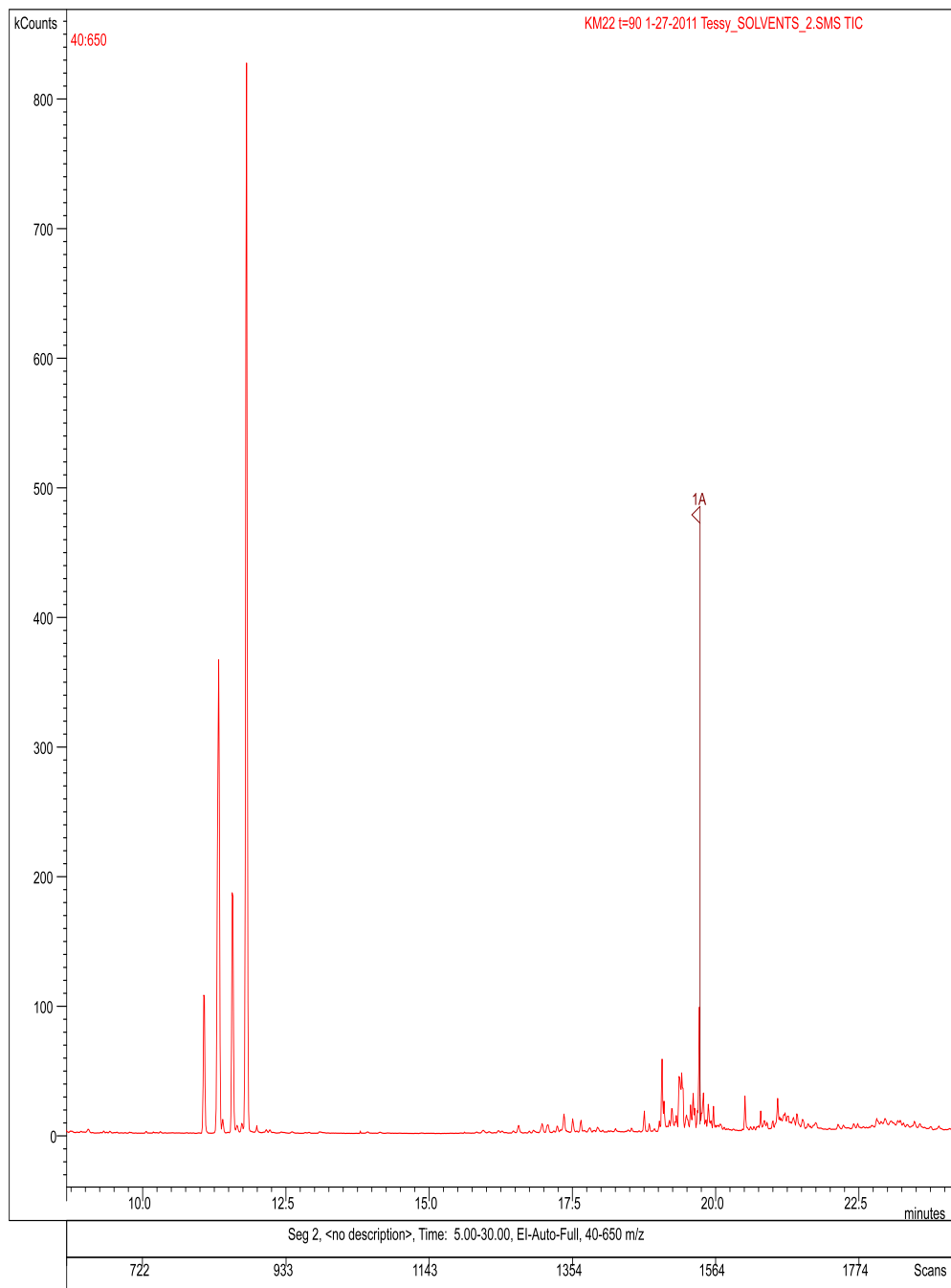


Σχήμα 35: χρωματογράφημα KM22 για χρόνο 30'

Chromatogram Plot

File: f:\kleon\km22 t=90 1-27-2011 tassy_solvents_2.sms
Sample: KM22 t=90
Scan Range: 1 - 2403 Time Range: 0.00 - 29.98 min.

Operator: TESSY
Date: 27/1/2011 12:05 ii



Σχήμα 36: χρωματογράφημα KM22 για χρόνο 90'

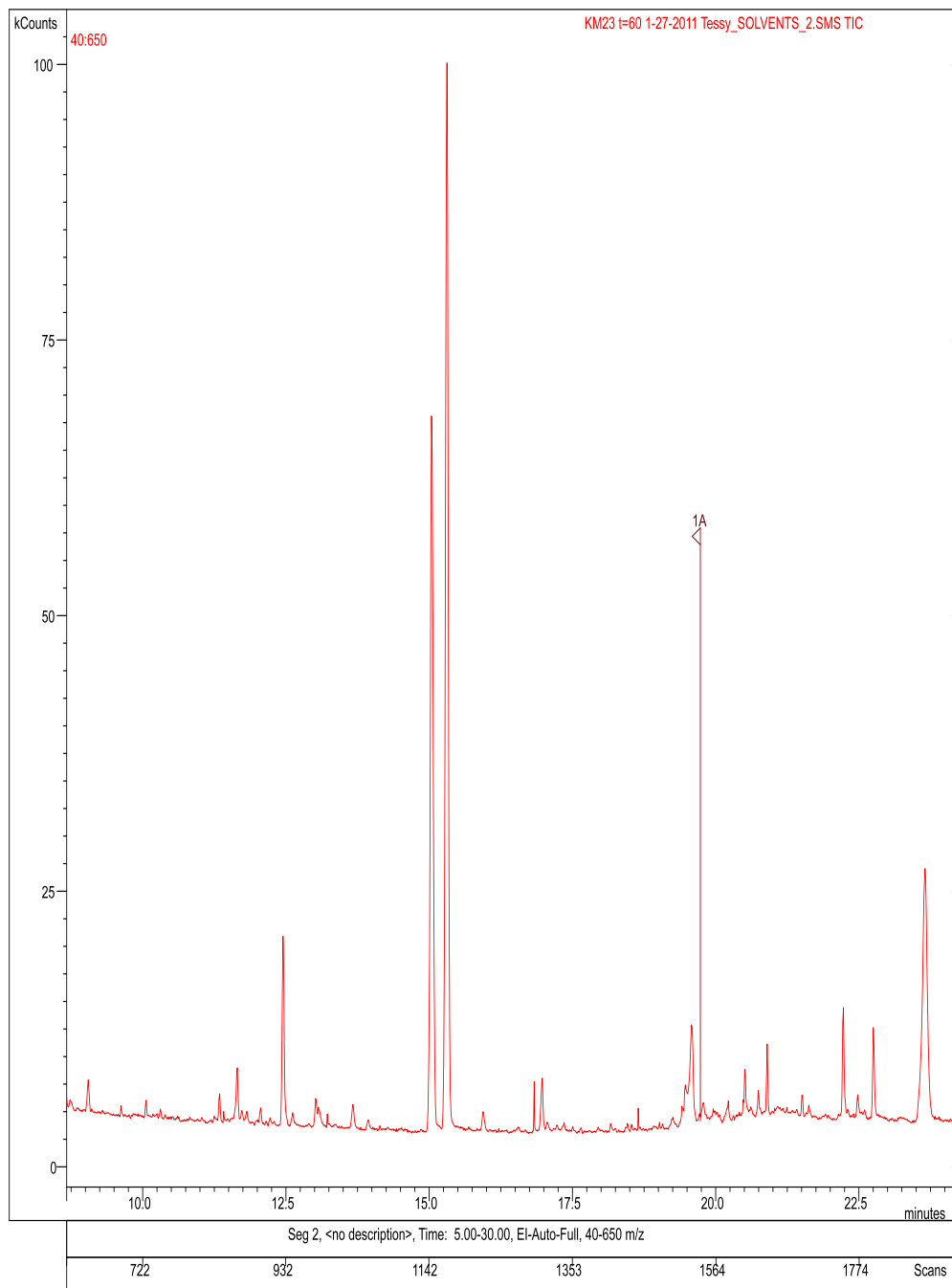
E) KM23

Η αντίδραση με αντιδρόν αλκένιο το κυκλοεξένιο και με προϊόν το KM23 μας έδωσε τα ακόλουθα χρωματογραφήματα από τα δείγματα με χρόνους αντίδρασης 60' και 90' αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης αυξάνονται τα μόρια που είναι σε μορφή πολυαλκυλιωμένων τολουολίων. Συγκεκριμένα για χρόνο 60' η αναλογία μονοαλκυλιωμένων προς διαλκυλιωμένων είναι 75:1 ενώ για χρόνο 90' η αναλογία μειώνεται στο 15:1. Επίσης αξιοσημείωτο είναι πως η αντίστοιχη αντίδραση που αφέθηκε για 3 ώρες δε μας έδωσε προϊόν μονοαλκυλίωσης, γεγονός που μας δείχνει ότι στο πέραςμα του χρόνου τα μονοαλκυλιωμένα προϊόντα αντιδρούν προς διαλκυλιωμένα κ.ο.κ.

Chromatogram Plot

File: f:\kleon\km23 t=60 1-27-2011 tessy_solvents_2.sms
Sample: KM23 t=60
Scan Range: 1 - 2403 Time Range: 0.00 - 29.98 min.

Operator: TESSY
Date: 27/1/2011 2:33 ii

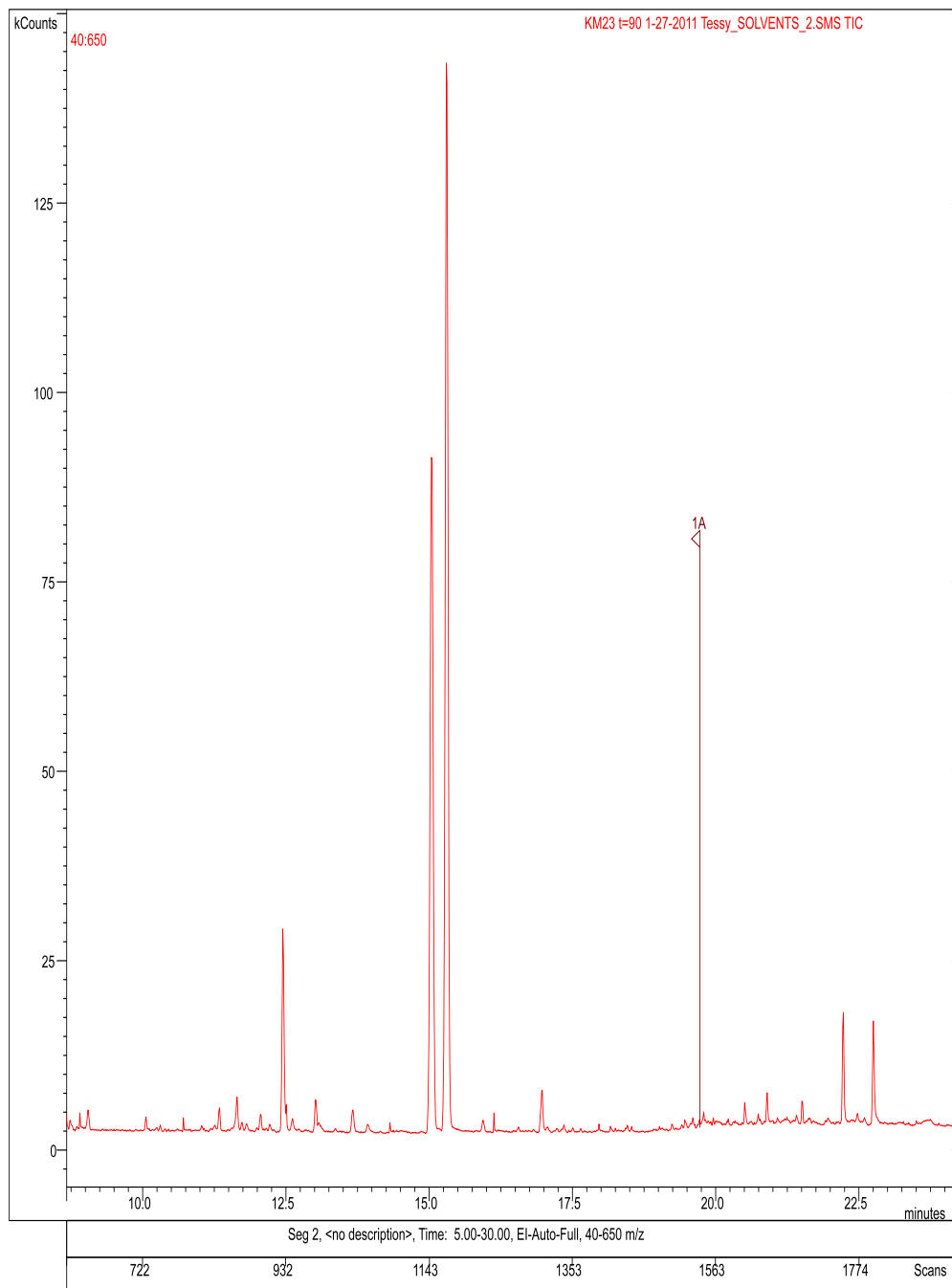


Σχήμα 37: χρωματογράφημα KM23 για χρόνο 60'

Chromatogram Plot

File: f:\kleon\km23 t=90 1-27-2011 tessy_solvents_2.sms
Sample: KM23 t=90
Scan Range: 1 - 2403 Time Range: 0.00 - 29.98 min.

Operator: TESSY
Date: 27/1/2011 3:10 ii



Σχήμα 38: χρωματογράφημα KM23 για χρόνο 90'

10. Συμπεράσματα-Μελλοντική έρευνα

Από τη συγκεκριμένη μελέτη της αλκυλίωσης του τολουολίου με αλκένια μέσω των αντιδράσεων Friedel-Crafts εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Η νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης είναι ένα πολυσύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων και ίσως να χρειάζεται κάποια μέθοδος υδρογονοκατεργασίας για την αξιοποίησή της αφού τα αρωματικά είναι ανεπιθύμητα.

Αν δε, η μέθοδος της αλκυλίωσης με την αντίδραση Friedel-Crafts θεωρείται η ενδεδειγμένη, ίσως το προϊόν είναι κοντινότερο σε εκείνο του πετρελαίου θέρμανσης ή ναυσιπλοΐας, αφού φαινόμενα πολυαλκυλίωσης των αρωματικών ενώσεων φαίνονται αναπόφευκτα.

Οι ζεόλιθοι και οι ρητίνες ως όξινοι στερεοί καταλύτες της αντίδρασης έχουν βέβαια περιβαλλοντικά οφέλη σε σχέση με τους παραδοσιακούς καταλύτες της, αλλά χρειάζεται ακόμη πρόοδος από την ακαδημαϊκή κοινότητα για να ερμηνευτούν οι μηχανισμοί που θα τους καταστήσουν λειτουργικούς σε βιομηχανική κλίμακα.

Καταληκτικά οι παρακάτω πίνακες, ο πρώτος για τις αντιδράσεις με 1-εξένιο και ο δεύτερος για τις αντιδράσεις με κυκλοεξένιο μας δείχνουν μια αναλογία μονοαλκυλιωμένων προς διαλκυλιωμένων προϊόντων των αντιδράσεων στις βέλτιστες συνθήκες που επιτεύχθηκαν, για τον κάθε καταλύτη, κατά την πειραματική διαδικασία, όπως εξήχθησαν από τις ολοκληρώσεις και αποτιμήσεις των κορυφών των χρωματογραφημάτων της κάθε αντίδρασης. Από τον πίνακα εξαιρέθηκαν οι αντιδράσεις με καταλύτη τον ζεόλιθο αφού δε μας έδωσαν τα επιθυμητά προϊόντα όπως ήδη έγινε γνωστό. Επίσης αξιοσημείωτο είναι πως οι αντιδράσεις με μίγμα των αλκενίων έγιναν μόνο με καταλύτες το θειικό οξύ και το τριχλωριούχο αργίλιο αφού μετά την ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο-φασματομέτρο μάζας τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρυντικά για τη συνέχιση της έρευνας στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Καταλύτης	Θεικό Οξύ	Τριχλωριούχο Αργίλιο	Ζεόλιθος	Amberlyst
Μονοαλκυλίωση /Διαλκυλίωση	4:1	8,5:1	-	10:1

Πίνακας 18: αναλογίες μόνο/δι – αλκυλιωμένων προϊόντων για τους κατλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση με 1-εξένιο

Καταλύτης	Θεικό Οξύ	Τριχλωριούχο Αργίλιο	Ζεόλιθος	Amberlyst
Μονοαλκυλίωση /Διαλκυλίωση	2:1	1:1	-	15:1

Πίνακας 19: αναλογίες μόνο/δι – αλκυλιωμένων προϊόντων για τους κατλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση με κυκλεξένιο

Συμπερασματικά η πολυμερική ρητίνη amberlyst φαίνεται ως ο πιο αποτελεσματικός κατλύτης των αντιδράσεων, φέροντας και όλα τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα της στερεάς κατάλυσης, για μια αντίδραση όπως αυτή της αλκυλίωσης Friedel-Crafts. Έρευνα βέβαια, είναι απαραίτητη για την κινητική των αντιδράσεων που θα καταστήσει τη μέθοδο πολύ δημοφιλέστερη στη βιομηχανία πετροχημικών, αφού θα αποκαλυφθούν έτσι όλες οι πτυχές που μπορεί ως τώρα να δημιουργούν δισταγμούς για τη χρήση της.

Βιβλιογραφία:

1. “ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ” , Κων. Γιμουχόπουλου , Πέμπτη έκδοση, εκδόσεις Ε.Μ.Π.
2. “ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΥΠΑΝΤΙΚΩΝ” , Σ. Στουρνάς , Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος , εκδόσεις Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2007.
3. “ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ” , τόμος 1, J.McMurry , πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτη.
4. “ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ” , Α. Παππά, εκδόσεις Ε.Μ.Π.
5. “ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ” , Δ.Καρώνης, Σ. Στουρνάς , Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος , εκδόσεις Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2007.
6. “Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals” , τρίτη έκδοση, 2011, σελ. 3858.
7. “K. D. Black, F. D. Gunstone ‘Friedel-Crafts alkylation of benzene and toluene with olefinic C-6 hydrocarbons and esters” Chem. Phys. Lipids, 1996, 79, 79- 86).
8. “R. Alexander, R.W. Baker, R.I. Kagi and B. Warton, Cyclohexylbenzenes in crude oils, *Chemical Geology*” , **1994**, 113, 103-115.
9. “Anthonius J. Hoefnagel and Herman van Bekkum, Selective alkylation of methylbenzenes with cyclohexene catalyzed by solid acids, *Catalysis Letters*” **2003**, 85, 7-11.

10. "A review of new developments in the Friedel–Crafts alkylation – From green chemistry to asymmetric catalysis" Magnus Rueping*1 and Boris J. Nachtsheim*2, *Beilstein journal of organic chemistry* 2010, 6.
11. "Mechanistic Aspects of Friedel-Crafts Alkylation over FeY Zeolite", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 17, No. 4, 758-762, 2006.
12. "Solid Catalysts and Zeolites", Chemistry Innovation KTN 2006.
13. "Alkylation of toluene with aliphatic alcohols and 1-octene catalyzed by cation-exchange resins", *Reactive & Functional Polymers* 44 (2000) 1–7, Elsevier.com.
14. "Reaction of olefins with aluminium chloride stabilized arene-mercury complexes", ALEXANDER S. BOROVNIK and ANDREW R. BARRON, Vol. 4, No. 2, June 2005, 135 – 144