

УДК 542.97

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. СМЕРНОВ, В. И. ЛЕБЕДЕВА, В. М. ГРЯЗНОВ

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ
МЕТИЛ- И ДИМЕТИЛНАФТАЛИНОВ НА СКОРОСТЬ
ИХ ГИДРОДЕМЕТИЛИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ БИНАРНЫХ
СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 10 II 1972)

Нафталин и его гомологи широко применяются в производстве красителей химических волокон и ряда других синтетических материалов. Вследствие того, что практически во всех нефтях содержатся полиметилнафталины с преобладанием диметилнафталинов, разрабатываются методы получения нафталина и метилнафталинов из нефтяного сырья. Основным способом получения нафталина и метилнафталинов в настоящее время является гидродеалкилирование алкилнафталинов. Предложено несколько катализаторов этой реакции. Однако закономерности гидродеалкилирования гомологов нафталина еще недостаточно исследованы.

Целью данной работы было изучение зависимости скорости гидродеметилирования метил- и диметилнафталинов от структуры их молекул. В качестве катализаторов использовались бинарные сплавы палладия, так как они могут служить мембранными катализаторами, через которые вводится необходимый для реакции водород. Преимущества такого осуществления каталитических реакций рассмотрены ранее (¹⁻³). Прокатанные в фольгу сплавы, которые являются однородными твердыми растворами, обладают мало шероховатой поверхностью. Можно ожидать, что такие поверхности представляют собой мозаику из плоских участков, площадь которых велика по сравнению с посадочной площадью молекул диметилнафталина, если при гидродеметилировании диметилнафталинов осуществляется плоская, а не реберная ориентация молекул. Согласно мультиплетной теории катализа (⁴), гидродеметилирование является дублетной реакцией с индексом $\begin{array}{cc} \text{C} & \text{H} \\ | & | \\ \text{C} & \text{H} \end{array}$. Не показанные на этой схеме

внеиндексные части молекулы, в том числе нафталиновый цикл, могут адсорбироваться по принципу структурного соответствия с кристаллической решеткой катализатора. Если гидродеметилирование происходит на упомянутых выше плоских участках поверхности фольги из палладиевого сплава, подобных тем, о наличии которых судили по результатам исследований гидрогенизации производных триптицена (⁵) и других жестких молекул сложной формы (⁶) на никелевых и палладиевых катализаторах, то переход от плоских молекул гомологов нафталина к неплоским должен сопровождаться уменьшением скорости гидродеметилирования.

Для выяснения этого вопроса и поиска других корреляций между скоростью гидродеметилирования и структурой исходных молекул опыты велись с α - и β -метилнафталинами и шестью диметилнафталинами, (1,3-; 1,4-; 1,5-; 1,6-; 2,3-; 2,6-). Исходные вещества и продукты реакции анализировались с помощью пламенно-ионизационного детектора хроматографа «Цвет-3» на колонке внутренним диаметром 3 мм длиной 3000 мм, заполненной целитом 545 (50—60 меш) с 30 вес. % цианэтоксигексана. Температура колонки повышалась от 50 до 150° со скоростью 5 град/мин.

В исходных 1,5-; 2,3- и 2,6-диметилнафталинах примесей не было найдено. α -Метилнафталин содержал следы β -метилнафталина, β -метилнафталин — следы α -метилнафталина, 1,3-, 1,4- и 1,6-диметилнафталины содержали примеси других изомеров диметилнафталина в количествах 4,4; 3,1 и 0,4 мол. % соответственно. Гидродеалкилирование изучалось в импульсном нехроматографическом режиме. Жидкие алкилнафталины в количестве 1 мл вводились в поток водорода, проходящий через слой катализатора со скоростью 40 мл/мин. Такое же количество твердых алкилнафталинов вводилось в бензольном растворе. Специальными опытами с жидкими гомологами нафталина было показано, что присутствие бензола практически не изменяет скорости гидродеметилирования.

Катализаторами служили фольги из сплавов палладия с одним из следующих элементов: молибден, рений, никель. По данным ⁽⁷⁾ все сплавы на основе палладия, содержащие до 30% молибдена, представляют собой твердые растворы и обладают кубической гранецентрированной решеткой, параметры которой незначительно увеличиваются с возрастанием содержания молибдена. Для твердых растворов палладий — рений постоянная решетки, наоборот, уменьшается ⁽⁸⁾ с ростом содержания рения от 3,882 Å для чистого палладия до 3,65 Å для сплава с 11% рения. Поэтому для использованных в настоящей работе четырех сплавов с 5 и 15% молибдена, с 5% рения и 5% никеля (никель образует с палладием непрерывный ряд твердых растворов с кубической гранецентрированной решеткой) параметры решетки отличались несильно.

Использованные в данной работе палладиевые сплавы были получены * плавкой компонентов в электродуговой печи в атмосфере очищенного гелия и прокатаны в фольгу толщиной 0,1 мм. Геометрическая поверхность каждой фольги была близка к 60 см². Фольги были разрезаны на узкие полоски и для удаления с поверхности органических загрязнений промыты последовательно четыреххлористым углеродом, ацетоном, этиловым спиртом и водой. После этого сплавы обрабатывались концентрированной азотной кислотой до пожелтения раствора, затем были промыты дистиллированной водой, высушены, помещены в кварцевый каталитический реактор слоем длиной 30—40 мм и обработаны водородом при 550°. Температура реактора измерялась термомарной хромель — алюмель с помощью потенциометра КИП-69 и была постоянной по длине слоя катализатора с точностью $\pm 1^\circ$. Колебания температуры в ходе опытов не превышали $\pm 0,5^\circ$.

После 6—8 час. работы катализаторы регенерировались воздухом в течение 1 часа при 550° для сплавов палладия с никелем или молибденом и при 650° для сплава палладий — рений, а затем 1 час обрабатывались водородом при той же температуре, что полностью восстанавливало их активность.

На всех изученных сплавах метильные группы алкилнафталинов, находящиеся в β -положении, отщепляются легче, чем в α -положении. Так, на сплаве палладия с никелем при 527° α -метилнафталин деметилируется на 29%, а β -метилнафталин — на 36% (здесь и далее указаны мол. %). Состав продуктов гидродеметилирования α -, β -диметилнафталинов (1,3- и 1,6-диметилнафталины) является дополнительным доказательством более высокой реакционной способности метильной группы в β -положении, чем в α -положении. Например, из рис. 1 видно, что в продуктах гидродеметилирования 1,6-диметилнафталина на сплаве палладия с никелем содержится больше α -метилнафталина, чем β -метилнафталина. На сплавах палладия с 2 и 15% молибдена выход α -метилнафталина из 1,6-диметилнафталина или 1,3-диметилнафталина при 460° также превышал выход β -метилнафталина.

* Авторы благодарны Е. М. Савицкому и В. П. Поляковой за предоставление фольги из указанных сплавов.

Эти результаты не осложнены процессами изомеризации α -метилнафталина в β -метилнафталин. Несмотря на то, что β -метилнафталин при температурах наших опытов термодинамически более устойчив, чем α -метилнафталин, ни на одном сплаве не наблюдалась изомеризация, которая была отмечена (⁸⁻¹¹) на окисных катализаторах. На никель-алюмосиликатном катализаторе (¹²) наблюдался обратный процесс — изомеризация β -метилнафталина в α -метилнафталин, а с катализатором никель на окиси

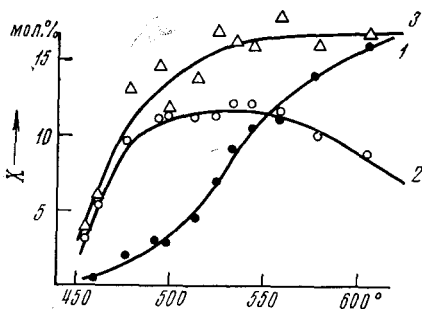


Рис. 1. Температурная зависимость содержания нафталина (1), β -метилнафталина (2) и α -метилнафталина (3) в продуктах превращения 1,6-диметилнафталина на сплаве палладия с 5% никеля

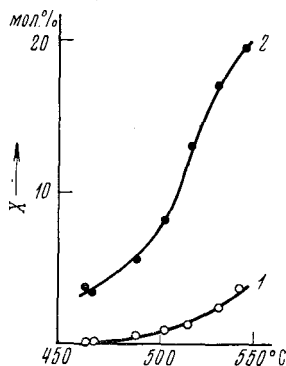


Рис. 2. Температурная зависимость содержания нафталина (1) и α -метилнафталина (2) в продуктах превращения 1,5-диметилнафталина на сплаве палладия с 2% молибдена

алюминия (¹³), как и с изученными в данной работе палладиевыми сплавами, изомеризация α -метилнафталина в β -метилнафталин не была обнаружена.

С указанными данными согласуется и тот факт, что из α,α -диметилнафталинов (1,4- и 1,5-) при гидродеметилировании на сплавах получался α -метилнафталин и, в гораздо меньших количествах, нафталин, а β -метилнафталин не был найден. На рис. 2 в качестве примера приведены данные, полученные с 1,5-диметилнафталином на сплаве палладия с 2% молибдена.

Более высокую скорость отщепления β -метильных групп, чем α -групп, и отсутствие изомеризации $\alpha \rightarrow \beta$ можно объяснить с учетом следующих соображений. Углеродный скелет молекул β -метилнафталина является плоским, а в молекуле α -метилнафталина атом углерода метильной группы выходит из плоскости нафталинового цикла, вследствие перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер этой группы и соседнего α -атома водорода (¹⁴). Адсорбция неплоских молекул α -метилнафталина на описанных в начале этой статьи плоских участках поверхности катализатора затруднена по сравнению с плоскими молекулами β -метилнафталина, которые могут поэтому легче деметилироваться. По тем же причинам изомеризация $\alpha \rightarrow \beta$ на плоских участках поверхности кристаллов металла или твердого раствора металлов маловероятна.

Если деметилирование действительно происходит при плоскостной адсорбции на плоских участках поверхности катализатора, то из всех диметилнафталинов особенно трудно должны превращаться те, у которых метильные группы выходят из плоскости нафталинового цикла. По данным (¹⁵) наиболее велики и составляют 0,7 Å отклонения метильных групп от плоскости нафталинового цикла для 1,8-диметилнафталина. Соседние β -группы тоже смещены в разные стороны от плоскости цикла, но на несколько меньшее расстояние, чем для 1,8-диметилнафталина. Кроме того, близость метильных групп затрудняет доступ к ним необходимого для

реакции водорода. Поэтому скорость гидродеметилирования должна возрастать в ряду диметилнафталинов: 1,8-; 1,2-; 2,3-; 1,4. Последний изомер имеет две несоседние α -группы, каждая из которых, как отмечено выше, не находится в плоскости цикла. Близок к нему по степени некопланарности 1,5-диметилнафталин, что позволяет ожидать для этих изомеров близких скоростей гидродеметилирования. Для 1,3- и 1,6-диметилнафталинов некопланарность меньше, чем для 1,4- или 1,5-диметилнафталинов, так как атомы углерода β -групп расположены в плоскости цикла. Наиболее легко должны деметилироваться на плоских участках поверхности катализатора плоские молекулы 2,6- и 2,7-диметилнафталина, у которых метильные группы удалены друг от друга.

Для проверки изложенных представлений было изучено гидродеметилирование шести изомеров диметилнафталина. На сплаве палладия с никелем в одинаковых условиях при 525° суммарный выход продуктов реакции возрастал от 2,3-диметилнафталина к 2,6-диметилнафталину:

Диметилнафталин	2,3-	1,4-	1,5-	1,6-	1,3-	2,6-
Выход продуктов, %	27,8	35,5	36,3	36,8	37,0	42,4

Легко видеть, что экспериментальные данные вполне согласуются с ожидаемой последовательностью. В дальнейшем предполагается проверить найденные закономерности на остальных изомерах диметилнафталина и других производных нафталина.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
2 II 1972

Университет дружбы народов им. П. Лумумбы
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Грязнов, ДАН, 189, 794 (1969). ² В. М. Грязнов, В. С. Смирнов и др., ДАН, 190, 144 (1970). ³ В. М. Грязнов, Кинетика и катализ, 12, 640 (1971).
- ⁴ А. А. Баландин, Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, «Наука», 1968. ⁵ А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, 110, 571 (1956). ⁶ А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский и др., ДАН, 173, 825 (1967). ⁷ Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, О. Х. Хамидов, ЖНХ, 9, в. 12, 2738 (1964). ⁸ N. H. Weiss, L. C. Doelp, A. K. Logwinuk, Industr. Eng. Chem., Proc. Design and Developm., 2, 196 (1963). ⁹ W. R. Knox, W. G. Juhl, VI World Petrol. Congr., Frankfurt Main, 1963, Sec. 4, Preprint 29, p. 11. ¹⁰ J. C. Bixel, L. S. Merrill jr. et al., Ind. Eng. Chem., Proc. Design and Developm., 3, 78 (1964).
- ¹¹ Г. М. Панченков, М. Ш. Самигулин и др., ЖФХ, 39, 2614 (1965). ¹² Khr. Dimitrov, Z. Pirova, E. Kasabova, C.R. Acad. bulg. sci., 19, 581 (1966).
- ¹³ H. Machacek, K. Kochloeff, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 30, 2935 (1965). ¹⁴ R. A. Коулсон, Сборн. Теоретическая органическая химия. Докл. на симпозиуме, посвященном памяти Рекуле, ИЛ, 1963, стр. 66. ¹⁵ D. M. Donaldson, J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1953, 17.