Доклады Академии наук СССР
1976. Том 229, № 2

УДК 547.532(088.8)

ХИМИЯ

В. В. ЛУНИН, В. И. ДЕЙНЕКА, А. Ф. ПЛАТЭ

МЕХАНИЗМ ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГИДРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 IV 1976)

Каталитические реакции гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов осуществляются на металлических катализаторах под давлением водорода при температурах 500—550° С ([1]). Было высказано предположение ([2]), что наиболее вероятен радикальный механизм реакции деалкилирования.

Повышение давления водорода должно способствовать увеличению его концентрации на поверхности катализатора и инициированию радикальной реакции:

$$R^{\cdot}+H_2 \rightarrow RH+H^{\cdot}. \qquad (1)$$

Катализатор в этих условиях должен облегчать зарождение радикалов и быть устойчивым к отложению кокса ([3]).

Значительный интерес для осуществления реакции (1) представляет использование в качестве катализаторов гидридов переходных металлов. Высокое содержание водорода в кристаллической решетке гидридов переходных металлов может способствовать протеканию этой реакции в мягких условиях, а выделяющийся из гидрида водород будет обеспечивать чистоту поверхности катализатора. Ранее было показано, что гидриды сплавов переходных металлов IV группы с металлами VI и VIII групп Периодической системы проявляют высокую активность в реакции гидрогенолиза *н*-парафинов ([4]).

В настоящей работе изучены превращения этилбензола и изомерных ксилолов в присутствии гидридов сплавов $ZrCoH_{2,8}$ и $ZrNiH_{2,8}$.

Каталитические опыты проводили в импульсной микрокаталитической установке в интервале температур 200—350° в токе водорода. Скорость газа-носителя (водорода) 40 мл/мин., навеска катализатора 0,24 г, объем пробы реагирующего вещества — 1 мкл. Анализ продуктов реакции осуществлялся методом г.ж.х. на насыпной колонке длиной 1 м, заполненной 20% полипропиленгликоля на хромосорбе Р. Детектор — катарометр.

Гидриды сплавов циркония с кобальтом и никелем проявили высокую каталитическую активность в реакциях гидродеалкилирования алкилбензолов. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Этилбензол легко деметилируется до толуола. Дальнейшее отщепление CH_3-группы, равно как и деметилирование изомерных ксилолов, затруднено и сопряжено в данных условиях с деструктивным гидрогенолизом. Следует отметить, что меньшая интенсивность деструкции на $Zr—Ni—H_{2,8}$ по сравнению с $Zr—Co—H_{2,8}$ обусловлена, по-видимому, специфическим действием индивидуальных Ni- и Co-катализаторов в гидрогенолизе ([6]). В ряду изомерных ксилолов легче всего деметилируется *п*-ксилол, *м*-ксилол несколько труднее, а *о*-ксилол заметно пассивнее и более подвержен деструкции.

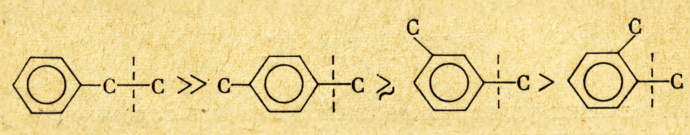
Таблица 1

Каталитическая активность $Zr-Co-H_{2,8}$ и $Zr-Ni-H_{2,8}$ в гидродеалкилировании этилбензола и ксилолов

Катализатор	Реагент	$T_{эксп}$, °С	Выход продуктов, %				α, %
			ΣC_i	бензол	толуол	ΣГ	
$ZrCoH_{2,8}$	Этилбензол	265	15	5	72	3	95
	»	290	27	11	60	–	98
	о-Ксилол	290	26	3	16	–	45
	м-Ксилол	290	20	5	37	–	62
	п-Ксилол	290	23	5	46	–	74
$ZrNiH_{2,8}$	Этилбензол	265	7	8	53	3	71
	»	290	14	14	58	–	86
	о-Ксилол	290	14	6	19	–	39
	м-Ксилол	290	12	10	34	–	56
	п-Ксилол	290	9	15	43	–	67

Примечание. ΣC_i — сумма продуктов деструктивного гидрогенолиза (C_1—C_6), ΣГ — сумма продуктов гидрирования, α — степень превращения.

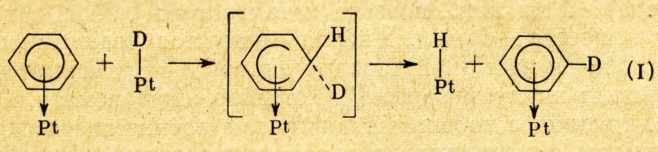
На основании полученных результатов способность С—С-связей в отношении гидрогенолиза можно расположить в следующий ряд:



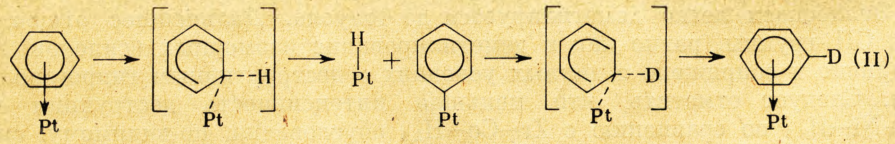
т. е. наиболее подвержена разрыву С—С-связь в алкильном заместителе, а связь атома углерода бензольного кольца с CH_3-группой заметно пассивируется в том случае, когда в *о*-положении имеется другая CH_3-группа.

Отметим аналогию в поведении алкилбензолов в реакциях деметилирования и H—D-обмена: в ряде работ ([6–8]) указывается на различные скорости обмена атомов водорода в алкильном заместителе (А) и атомов водорода в кольце, с одной стороны, и водородов в орто-положении к заместителю (С) и в мета- и пара-положениях, с другой, (В), в частности на Ni, A>B>C.

На примере бензола Гарнетт ([9]) обсуждает два возможных механизма H — D-обмена: π-комплексные ассоциативный (схема (I)) и диссоциативный (схема (II)).



(I)



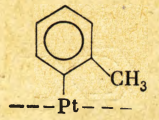
(II)

(а) (б) (в)

Если согласно первому механизму бензольное кольцо не меняет своего положения по отношению к поверхности катализатора, то по второму пос-

ле плоской π-адсорбции бензола (а) через промежуточное (б) получается форма (в), в которой плоскость кольца оказывается повернутой на 90°.

При замещении *о*-водорода в толуоле по диссоциативному механизму (схема (II)) должна реализоваться структура в′:

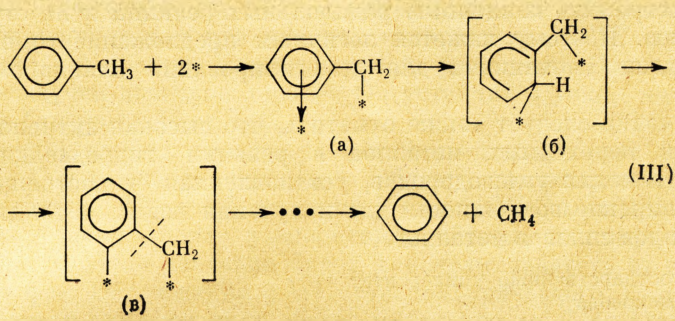


(в′)

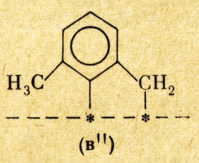
в которой CH_3-группа близко подходит к поверхности катализатора, и могут возникать значительные стерические препятствия, приводящие в конечном счете к уменьшению скорости обмена.

Однако Кэмбол ([7]) для H—D-обмена в алкилбензолах на Ni-пленках в присутствии D_2 отдает предпочтение ассоциативному механизму (схема (I)), а орто-эффект приписывает стабилизирующему действию CH_3-группы. Такое предположение не очень убедительно, поскольку CH_3-группа стабилизирует как пара-, так и орто-положения.

Полученные в настоящей работе результаты, по нашему мнению, подтверждают диссоциативный механизм реакции гидродеалкилирования. Применительно к деметилированию толуола диссоциативный механизм можно представить схемой (III).



Согласно предложенной схеме, вначале происходит плоская π-адсорбция бензольного кольца и диссоциация C—H-связи (или связей) алкильного заместителя (а), затем через структуру (б) происходит поворот плоскости кольца, причем разрыв C—C-связи может происходить как в момент перехода структуры (б)→(в), так и в самой структуре (в). В таком случае скорость деметилирования должна зависеть от количества свободных орто-мест в молекуле. И если в орто-ксилоле для каждой CH_3-группы имеется лишь одно свободное орто-место, то для пара- и мета-ксилолов таких мест два, причем несколько меньшая скорость деметилирования мета-ксилола обусловлена, по-видимому, стерическими осложнениями в одной из двух возможных структур (в″)

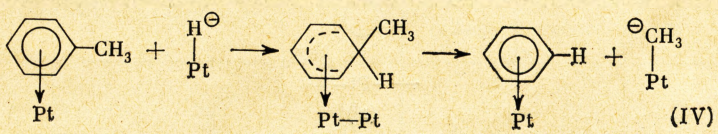


(в″)

В соответствии со схемой (III), в момент поворота плоскости кольца (б)→(в) при наличии в катализаторе особенно активных Me—H-центров паряду с деметилированием возможно также гидрирование алкилбензола, приводящее в конечном счете к полной деструкции молекулы углеводорода вследствие последующего гидрогенолиза. И действительно, H—D-обмен в алкилбензолах сопровождается гидрированием ([9]), а, как показано

в данной работе, деметилирование сопровождается деструктивным гидрогенолизом.

Литц и Вёлтер ([10]) для низкотемпературного деметилирования метилбензолов на Pt предлагают механизм нуклеофильного замещения CH_3-групп гидрид-ионом H^-:



(IV)

Такой механизм представляется маловероятным. Во-первых, трудно предположить наличие столь активного гидрид-иона на Pt, способного нуклеофильно атаковать бензольное кольцо; во-вторых, еще труднее поверить в возможность вытеснения карбаниона $\ominus CH_3$, а, в-третьих, такая схема не объясняет уменьшение активности с увеличением числа заместителей. Предлагаемая нами схема (III) согласуется с результатами этих экспериментов.

Следует подчеркнуть, что деметилирование алкилароматических соединений является частным случаем реакций гидрогенолиза. Считается, что гидрогенолиз углеводородов на металлических катализаторах протекает согласно радикальному механизму ([8]), кроме того, предложенная Андерсоном и Авери 1,3-адсорбция ([11]) при изомеризации углеводородов позволяет распространить концепцию радикальных реакций и на структурную изомеризацию. Поэтому кажется логичным предложение гомолитического, а не ионного механизма для деметилирования алкилароматических систем.

В заключение следует также отметить, что высокая активность гидридов сплавов переходных металлов в реакции гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, установленная в настоящей работе, открывает широкие возможности для получения новых катализаторов на основе гидридов сплавов металлов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *А. А. Кричко, С. В. Доронин, В. В. Заманов,* Производство бензола гидродеалкилированием ароматических углеводородов, М., ЦНИИТЭнефтехим., 1970. [2] *М. Г. Гоникберг,* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, М., «Химия», 1969, стр. 427. [3] *И. В. Калечиц,* Химия гидрогенизационных процессов в нефтепереработке топлив, М., «Химия», 1973, стр. 333. [4] *В. В. Лунин, В. И. Дейнека и др.,* Нефтехимия, т. 15, № 6, 1012 (1975). [5] *J. H. Sinfelt,* Adv. Catal., v. 23, 91 (1973). [6] *E. Crawford, C. Kemball,* Trans. Farad. Soc., v. 58, 2452 (1962). [7] *R. J. Harper, S. Siegel, C. Kemball,* J. Catal., v. 6, 72 (1966). [8] *С. Хоррекс, Р. Б. Мойес, Р. С. Сквайр,* Сб.: Основы предвидения каталитического действия (Тр. IV Международн. конгр. по катализу, т. 1), М., «Наука», 1970, стр. 277. [9] *Дж. Л. Гарнетт, В. А. Солич-Баумгартнер,* Сб.: Катализ, Стереохимия и механизмы органических реакций, М., «Мир», 1968, стр. 108. [10] *G. Lietz, J. Völter,* Mechanisms of Hydrocarbon Reactions, Acad. Kiadó, Bulapest., 1975, p. 151. [11] *J. R. Anderson, N. R. Avery,* J. Catal., v. 5, 446 (1966).