

С. Р. РАФИКОВ и Б. В. СУВОРОВ

## О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАЛИНА И ДЕКАЛИНА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

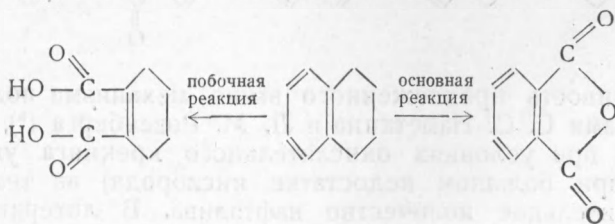
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 10 XI 1951)

Изучению реакции каталитического окисления гидроароматических углеводородов в паровой фазе посвящено очень небольшое число работ (1). В особенности слабо изучено окисление тетралина и декалина, которые изучались лишь с целью выяснения условий получения наибольших выходов фталевого ангидрида.

Так например, недавно было показано (2), что при окислении тетралина в паровой фазе на пятиокиси ванадия образуется фталевый ангидрид с выходом до 70% от теории. Среди продуктов окисления было обнаружено также присутствие небольших количеств  $\alpha$ -нафтохинона. Мэкстед (3), окисляя тетралин на ванадате олова, получил фталевый ангидрид с выходом до 53% от теории. Кроме того, он указывает на тот факт, что в продуктах окисления содержатся следы тетрагидрофталевой кислоты.

По каталитическому окислению декалина имеется лишь одна работа (4), в которой сообщается, что при окислении декалина на ванадате олова образуются фталевый и малеиновый ангидриды, муравьиная кислота, формальдегид, а также  $\alpha$ -нафтохинон.

Рассматривая механизм окисления тетралина, Мэкстед (3) высказывает предположение о сравнительной непрочности гидроароматического кольца, вследствие чего оно должно окисляться быстрее, чем ароматическое. Этому обстоятельству он приписывает факт образования большого количества фталевого ангидрида и лишь малых следов тетрагидрофталевой кислоты.



Однако необходимо указать, что такой механизм реакции не может удовлетворительно объяснить факт образования  $\alpha$ -нафтохинона из тетралина и совершенно неприложим для объяснения образования  $\alpha$ -нафтохинона и фталевого ангидрида из декалина.

С целью восполнения пробела в установлении отдельных стадий процесса окисления тетралина и декалина нами были проведены

опыты по их окислению кислородом воздуха в паровой фазе над пятиокисью ванадия. Опыты были проведены при различных температурах, времени контакта и соотношениях воздуха и углеводорода. Из продуктов реакции выделялись основные составные части в виде отдельных соединений или их производных.

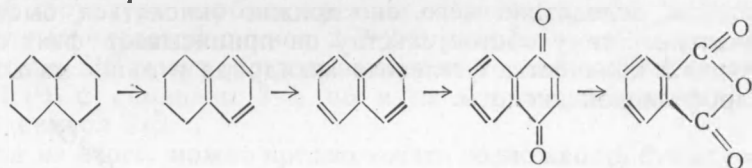
Было найдено, что при температурах реакции 310—430° основными продуктами окисления тетралина и декалина являются: фталевый ангидрид,  $\alpha$ -нафтохинон, нафталин, углекислый газ.  $\alpha$ -нафтохинон был выделен в виде семикарбазона с т. пл. 225—226° с разложением. Смешанная проба с семикарбазоном чистого  $\alpha$ -нафтохинона депрессии не давала. Нафталин выделялся в чистом виде, путем отделения его от фталевого ангидрида возгонкой при 70°. Выделенный таким путем нафталин плавился при 79—80°. Смешанная проба с чистым нафталином плавилась при 79—80°. Полученный из него пикрат плавился при 148—149° и также не показывал депрессии при плавлении в смеси с пикратом чистого нафталина.

Выход нафталина на окисленный тетралин и декалин достигал в отдельных опытах до 7% от теории. Было показано, что при более мягких условиях и меньшем времени контакта образуется большее количество нафталина и  $\alpha$ -нафтохинона. Следовательно, они являются продуктами начальных ступеней окисления. Действительно, при более жестких условиях выделить нафталин и  $\alpha$ -нафтохинон из продуктов окисления не удалось: их присутствие было доказано лишь качественными реакциями. Реакционная вода улавливалась в обратных холодильниках. Углекислота улавливалась концентрированным раствором едкого натра.

Кроме указанных соединений, в продуктах окисления было установлено наличие  $\beta$ -нафтохинона, формальдегида, бензальдегида и бензойной кислоты. Однако выделить количественно эти продукты не удалось, их присутствие было установлено лишь обычными качественными реакциями. Тетрагидрофталева кислота, указанная Мэкстедом, а также  $\alpha$ -нафтол нами обнаружены не были, несмотря на тщательно проведенные качественные реакции.

Полученные нами результаты показывают, что первой ступенью реакции является дегидрирование тетралина и декалина с образованием нафталина, который в дальнейшем окисляется до фталевого ангидрида, проходя обязательную стадию  $\alpha$ -нафтохинона.

Для декалина реакция может протекать также с промежуточным образованием тетралина:



Справедливость предложенного выше механизма подтверждается также работами С. С. Наметкина и Л. М. Розенберга<sup>(5)</sup>, которые показали, что при условиях окислительного крекинга углеводородов (500—600° при большом недостатке кислорода) из тетралина образуется значительное количество нафталина. В литературе имеются также указания о том, что пятиокись ванадия является довольно энергичным катализатором дегидрогенизации. Так например, А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова<sup>(6)</sup>, а также Г. Д. Любарский и М. Я. Каган<sup>(7)</sup> установили факт образования бензола при пропускании паров циклогексана над пятиокисью ванадия при температурах около 500°.

На основании вышеприведенных литературных данных и полученных нами результатов можно высказать предположение о том, что

предложенный механизм окисления тетралина и декалина является общим для моно- и бициклических гидроароматических и нафтеновых углеводородов.

Институт химических наук  
Академии наук Каз.ССР

Поступило  
8 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Я. Марголис, Усп. хим., **20**, 176 (1951). <sup>2</sup> R. V. Shreve and R. V. Welborn, Ind. Eng. Chem., **35**, 279 (1943). <sup>3</sup> E. V. Maxted, Journ. Soc. Chem. Ind., **47**, 101 T (1928). <sup>4</sup> J. K. Chowdhury and M. A. Saboor, *ibid.*, **14**, 633 (1937). <sup>5</sup> С. С. Наметкин и Л. М. Розенберг, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 11 (1942); № 11—12, 3 (1943); № 10—11, 709 (1944). <sup>6</sup> А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова, ЖОХ, **11**, 120 (1941). <sup>7</sup> Г. Д. Любарский и М. Я. Каган, ДАН, **29**, 574 (1941).