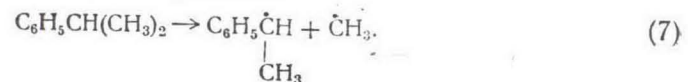


Образовавшиеся молекулы толуола претерпевают дальнейшее превращение в бензол и метан⁽²⁾.

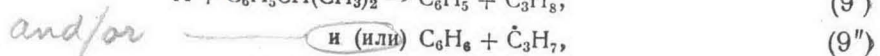
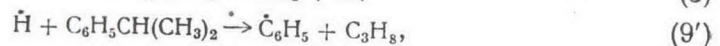
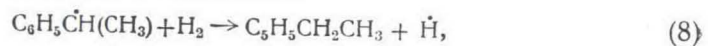
Обрыв цепей происходит, очевидно, главным образом, путем рекомбинации радикалов. Рассмотрение уравнений (1)—(6) приводит к выводу о том, что с повышением концентрации, а следовательно, и давления водорода образование бензола должно ускоряться; образование же толуола в значительной степени лимитируется скоростью реакции (1)*; к тому же деметилирование толуола также ускоряется давлением водорода. Таким образом, находит объяснение влияние давления водорода на скорость и направление гомогенного деструктивного гидрирования этилбензола.

Представлялось интересным исследовать влияние давления водорода на протекание процесса гомогенного деструктивного гидрирования изопропилбензола, термический распад которого приводит к образованию разнообразных продуктов (водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутаны, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, *n*-пропилбензол, стирол, α -метилстирол и др.)⁽⁶⁻¹⁰⁾.

Как было показано в работе⁽¹⁰⁾, первым актом термического распада изопропилбензола является реакция



При гомогенном деструктивном гидрировании далее протекают реакции с участием водорода, в частности:



Образовавшийся этилбензол подвергается дальнейшему деструктивному гидрированию.

Как выше было указано экспериментальные исследования пиролиза этилбензола и изопропилбензола приводят к выводу о разрыве связи C—C в боковой цепи (а не связи C_{аром}—C_{алиф}) как первой стадии процесса термического распада этих углеводородов. Это подтверждается и данными об энергиях разрыва связей. По расчетам Н. Н. Семенова⁽¹¹⁾, энергия разрыва C—C-связи C₆H₅—CH₃ равна 87,5 ккал/моль, а связи C₆H₅—CH₂CH₂CH₃ 84,6 ккал/моль. Энергия разрыва связей C—C в боковой цепи алкилбензолов значительно меньше и составляет 57,5—65,0 ккал/моль.

Переходим к изложению полученных нами экспериментальных данных.

Проведенное нами исследование в автоклавных условиях при 475° и рабочих давлениях до 680 атм. (начальные давления водорода

* Не исключена возможность образования толуола и в результате протекания реакции $\dot{H} + C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + CH_3$, однако относительная вероятность такой реакции мала⁽⁶⁾.

50—300 атм.) показало ускорение суммарного превращения изопропилбензола с повышением давления водорода. Так за 3 часа это превращение составляло при рабочем давлении 300 атм. около 71%, при 390 атм. — около 80% и при 670 атм. — около 90%. Весьма существенные изменения претерпевает состав жидких продуктов реакции. При продолжительности опытов, равной 3 час., и рабочих давлениях 180—220 атм. содержание бензола в продуктах реакции составляло 8—9 вес. % от загруженного изопропилбензола, при 300 атм. 20—22%, при 670 атм. 46—49%. Содержание толуола при тех же давлениях составляло соответственно 11—13, 7—8 и 2—3%, содержание этилбензола 19—20, 14—15 и 2—5%*. Таким образом, повышение давления водорода резко увеличивает выход бензола и снижает выходы толуола и этилбензола.

Однако данных о составе жидких продуктов недостаточно для того, чтобы подтвердить изложенную выше общую схему механизма гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов. Аналогичные изменения в составе жидких продуктов реакции с повышением давления водорода могли бы в принципе быть получены, если допустить, что давление водорода ускоряет распад изопропилбензола до этилбензола, этилбензола — до толуола и толуола — до бензола, но исключить возможность образования бензола из этилбензола по реакциям (4)—(5) и из изопропилбензола по реакциям (9) и (5).

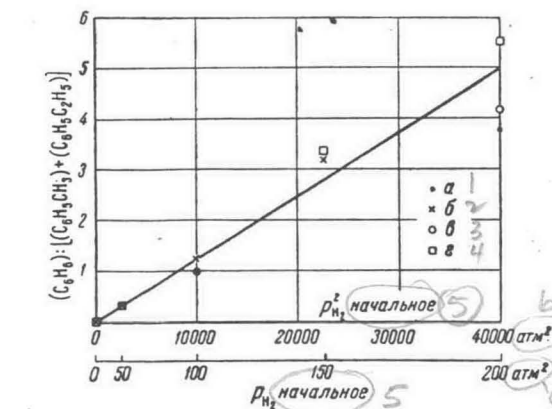


Рис. 2. Влияние начального давления водорода на отношение (бензол) : [(толуол) + (этилбензол)] при 475°. а—2 часа, б—3 часа, в—4 часа, г—5 час.

с повышением давления при 475° и продолжительности опытов 3 часа. Оказалось, что в указанных условиях это отношение возрастает с давлением (приблизительно пропорционально начальному давлению водорода).

* В жидких продуктах с т. кип. ниже 160° суммарное содержание парафиновых, нафтеновых и олефиновых углеводородов не превышало 1%.

** Круглые скобки означают молярные концентрации.

Рис. 1. Влияние начального давления водорода на отношение $(C_3H_8) : [(CH_4) + (C_2H_6)]$ при 475° ($t = 3$ часа)

