Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ХИМИЯ

М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. Е. НИКИТЕНКОВ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ ГОМОГЕННОГО ДЕСТРУКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 I 1955)

Как известно, скорость и направление гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов существенно зависят от давления водорода. Повышение давления водорода при гомогенном деструктивном гидрировании этилбензола приводит к увеличению содержания бензола и уменьшению содержания толуола в продуктах реакции (1). Этот факт и другие аналогичные данные интерпретируются иногда как уменьшение относительной прочности связи $C_{алиф} - C_{аром}$ в алкилбензолах под давлением водорода. Однако очевидно, что давление водорода (порядка сотен атмосфер) не может сколько-нибудь заметно изменить соотношения прочности тех или иных химических связей (как и абсолютных величин энергий связи). Речь здесь по существу идет о различии механизмов термического распада и гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов.

В проведенном нами ранее исследовании гомогенного деструктивного гидрирования толуола под высоким давлением водорода (2) (так же как и в работе (1)) было показано значительное ускорение деметилирования толуола с повышением давления водорода. В статье (2) была предложена цепная схема механизма изученного процесса. В основе этой схемы лежит взаимодействие радикалов, образующихся при термическом распаде толуола, с молекулярным водородом (а также с молекулами толуола и продуктов реакции). Взаимодействие с молекулами H_2 приводит к образованию атомарного водорода; последний, в свою очередь, атакует молекулу толуола (3,4) с образованием метана и фенильного радикала или бензола и метильного радикала (возможно, также и толильного радикала) и тем самым продолжает цепь. Именно указанное взаимодействие атомарного водорода с молекулами алкилбензолов, повидимому, ответственно за изменение состава продуктов гомогенного деструктивного гидрирования с повышением давления водорода. Так, для этилбензола можно ожидать, в частности, следующих реакций *:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3. \qquad (1)$$

Реакция (1) является первым актом термического распада этилбензола (см. (5)).

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + \dot{H}, \qquad (2)$$

$$\dot{C}H_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + \dot{H}, \qquad (3)$$

* Мы пишем здесь только реакцию зарождения цепей и некоторые реакции продолжения цепей с участием водорода.

$$\dot{H} + C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow \dot{C}_6H_5 + C_2H_6, \quad (4')$$

$$\text{и (или) } C_6H_6 + \dot{C}_2H_5, \quad (4'')$$

$$\dot{C}_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + \dot{H}, \quad (5)$$

$$\dot{C}_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + \dot{H}. \quad (6)$$

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, *н*-пропилбензол, стирол, α-метилстирол и др.) [6–10].

Как было показано в работе [10], первым актом термического распада изопропилбензола является реакция

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H + \dot{C}H_3. \quad (7)$$
$$\quad\quad\quad

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.

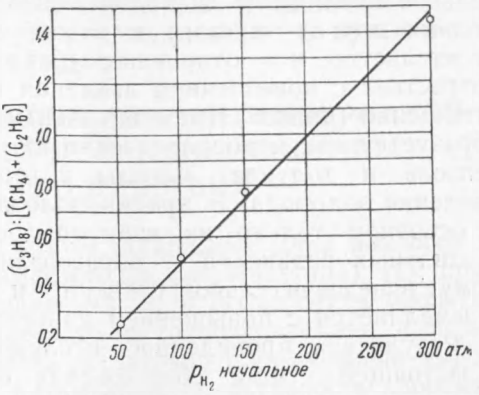


Рис. 1. Влияние начального давления водорода на отношение $(C_3H_8):[(CH_4)+(C_2H_6)]$ при 475° ($t = 3$ часа)

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).

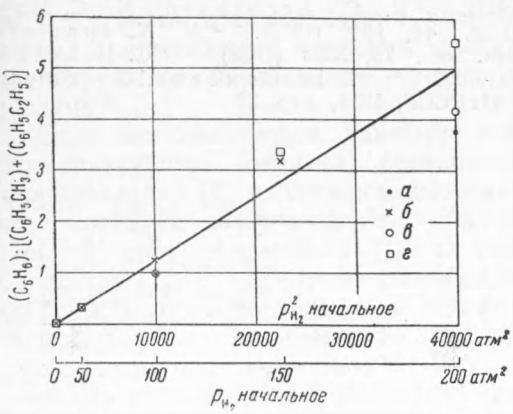


Рис. 2. Влияние начального давления водорода на отношение (бензол) : [(толуол) + (этилбензол)] при 475°. *а* — 2 часа, *б* — 3 часа, *в* — 4 часа, *г* — 5 час.

Очевидно, что в последнем случае в газообразных продуктах реакции при любых давлениях водорода содержался бы преимущественно метан, в то время как протекание реакции по уравнениям (7)—(10) должно приводить к увеличению содержания пропана и уменьшению содержания метана в газообразных продуктах реакции с повышением давления водорода. Анализ газообразных продуктов реакции действительно показал значительное увеличение содержания в них пропана. На рис. 1 изображено изменение отношения $(C_3H_8):[(CH_4)+(C_2H_6)]$ ** 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 мольные концентрации.

На рис. 2 показана зависимость отношения выхода бензола (в мольных процентах) к суммарному выходу толуола и этилбензола от начальной концентрации водорода при 475° и различной продолжительности опытов. Оказалось, что это отношение при $t = 2, 3, 4$ и 5 час. в интервале начальных давлений водорода 0—200 атм. возрастает приблизительно пропорционально квадрату давления.

Таким образом, повышение давления водорода при гомогенном деструктивном гидрировании изопропилбензола обусловливает значительное увеличение выходов бензола и пропана по сравнению с выходами других жидких и газообразных продуктов реакции. То обстоятельство, что отношение (бензол) : (толуол + этилбензол) (рис. 2) возрастает с повышением давления водорода в большей степени, чем отношение (пропан) : (метан + этан) (рис. 1), легко объяснимо. Бензол образуется как непосредственно из изопропилбензола, так и из этилбензола и толуола, выходы которых уменьшаются с повышением давления водорода. В противоположность бензолу, пропан образуется в основном только из изопропилбензола; рекомбинация метильных и этильных радикалов с образованием пропана происходит, повидимому, в незначительной степени * и во всяком случае не ускоряется, а замедляется с повышением концентрации водорода.

Результаты проведенного исследования подтверждают изложенные в настоящей статье соображения о механизме гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. С. Немцов, Усп. хим., **7**, 1617 (1938). [2] М. Г. Гоникберг, В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, ОХН, 936 (1954). [3] M. Szwarc, J. Chem. Phys., **16**, 128 (1948). [4] B. de B. Darwent, Disc. Farad. Soc., № 14, 129 (1953). [5] M. Szwarc, J. Chem. Phys., **17**, 431 (1949). [6] А. Ф. Добрянский, Э. К. Канэп, С. В. Кацман, Тр. завода «Химгаз», **3**, 1 (1936). [7] W. Jost, L. Müffling, Zs. Elektrochem., **47**, 766 (1941). [8] R. C. Archibald, N. C. May, B. S. Greensfelder, Ind. Eng. Chem., **44**, 1811 (1952). [9] V. N. Ipatieff, B. Kventinska et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3323 (1953). [10] C. H. Leigh, M. Szwarc, J. Chem. Phys., **20**, 844 (1952). [11] Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики, Изд. АН СССР, 1954, стр. 27.

* При термическом распаде изопропилбензола в газообразных продуктах содержатся метан и этан, но почти нет пропана.