

А. Е. ГАВРИЛОВА, М. Г. ГОНИКБЕРГ, А. Ф. ПЛАТЭ
и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

Известно, что высокое давление водорода оказывает различное влияние на скорость термического распада углеводородов разных классов. Установлено (1), что термический крекинг парафиновых углеводородов по мере повышения давления водорода вначале тормозится, а затем (при более высоких давлениях) начинает ускоряться. Анализ этого явления дан в работе (2). Гомогенное деструктивное гидрирование ароматических углеводородов (в частности, толуола) ускоряется давлением водорода.

Представляло интерес исследовать влияние давления водорода и на распад алкилзамещенных циклопентановых углеводородов на примере метилциклопентана. В патентной литературе имеется указание на возможность частичного деметилирования метилциклопентана при высоком давлении водорода с одновременным образованием значительного количества газообразных продуктов (3). Термический распад метилциклопентана при атмосферном давлении и в вакууме при высоких температурах изучался некоторыми авторами (см. 4-6). Однако влияние водорода на термический распад этого углеводорода до настоящего времени не являлось объектом исследования.

Исследование проводилось в качающемся реакторе из нержавеющей стали емкостью около 150 мл. После загрузки метилциклопентана (30—35 г) в реактор подавался водород из баллона или через мультипликатор (при начальных давлениях выше 150 атм.), после чего включался электрообогрев реактора. Заданная температура контролировалась термомпарой, помещенной внутри реактора, и поддерживалась постоянной с точностью $\pm 2^\circ$. По истечении заданной продолжительности опыта реактор охлаждали. Потери при разгрузке реактора были установлены контрольными опытами при невысоких температурах и не превышали 2 г.

Примененный метилциклопентан характеризовался следующими константами: т. кип. $71,6^\circ$ (757 мм); d_4^{20} 0,7485; n_D^{20} 1,4098 (по литературным данным (7): т. кип. $71,81^\circ$ (760 мм); d_4^{20} 0,74860; n_D^{20} 1,40969).

После разгрузки реактора жидкие продукты реакции подвергались разгонке на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок. При этом обычно отбирались следующие фракции: до 45° (фракция 1), $45-48^\circ$ (фракция 2), $48-51^\circ$ (фракция 3), $51-60^\circ$ (фракция 4), $60-70,2^\circ$ (фракция 5), $70,2-72^\circ$ (фракция 6) и $72-80^\circ$ (фракция 7).

При достаточно высоких давлениях водорода (не ниже 500 атм. при 440° , не ниже 700 атм. при 450°) в отогнанных фракциях содержалось всего от 1 до 3% ненасыщенных углеводородов. В этих условиях небольшой остаток после перегонки (n_D^{20} 1,4250—1,4290) представлял собой, по видимому, преимущественно циклогексан (продукт изомеризации метилциклопентана). Содержание циклопентана и метилциклопентана в