

Б. А. КАЗАНСКИЙ и С. Р. СЕРГИЕНКО

**ИЗМЕНЕНИЕ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ
КОНТАКТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЦИКЛО-
ПЕНТАНА В ПАРАФИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА***(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 15 X 1939)*

Зелинским, Казанским и Платэ (1, 2) показано, что циклопентан и его гомологи в присутствии платинированного угля гладко расщепляются с присоединением водорода и образованием парафиновых углеводородов. Казанский и Сергиенко (3) наблюдали, что такая же реакция может иметь место также в присутствии никеля на окиси алюминия, а Пучков и Николаева (4) констатировали размыкание пятичленного цикла в условиях деструктивной гидрогенизации с сернистым молибденом. Во всех этих случаях из гомологов циклопентана образовались преимущественно парафины изостроения.

При сравнительной легкости такого расщепления пятичленных углеводородных циклов в присутствии водорода и катализаторов можно ожидать, что оно происходит и при некоторых процессах переработки и получения жидких топлив, особенно протекающих под высоким давлением водорода. В связи с этим было интересно посмотреть, влияет ли размыкание пятичленных циклов на моторные свойства бензина, в котором они содержатся, иначе говоря, изменяется ли при гидрогенизации октановое число такого бензина и если изменяется, то в какую сторону. Заранее предсказать характер такого изменения на основании имеющихся литературных данных об октановых числах парафиновых и циклопентановых углеводородов довольно трудно, так как нельзя с полной определенностью предвидеть, какие именно гомологи циклопентана будут находиться в данном образце жидкого топлива и в какие именно парафиновые углеводороды они превратятся при расщеплении пятичленного цикла. Кроме того октановые числа определены далеко не для всех представителей этих двух классов углеводородов (5). Для циклопентана (октановое число 122) размыкание цикла и переход в *n*-пентаи (октановое число 64—66) даст отрицательный эффект, для метилциклопентана (октановое число 82)—то же (октановое число 2-метилпентана 69), но для этилциклопентана (октановое число 57) переход в 3-метилгексан будет связан с повышением октанового числа до 65, а пропилциклопентан (октановое число 27) при гидрогенизации дает довольно сложную смесь (1) углеводородов разного молекулярного веса, и предвидеть, какое получится при этом изменение октанового числа, довольно затруднительно.

Исходя из этих соображений, мы решили провести прямые измерения на определенном образце бензина. Для этой цели, взяв фракцию 90—122°

грозненского бензина, мы должны были в первую очередь изъять из нее все ароматические углеводороды и гомологи циклогексана, которые в условиях разбираемой реакции могли бы дать значительное увеличение ароматики и этим замаскировать влияние контактного размыкания циклов. Для этого мы подвергли бензиновую фракцию дегидрогенизации по Н. Д. Зелинскому и удалили образовавшуюся ароматику серной кислотой. Полученный «дезароматизированный остаток» содержал только парафины и гомологи циклопентана. Так как мы не могли отделить эти две группы углеводородов друг от друга, то мы подвергли циклопентановые углеводороды гидрогенизации в присутствии парафинов. В результате размыкания пятичленных циклов понизилась температура кипения фракции и появилась низкокипящая часть (35—65°), анилиновая точка также немного снизилась, очевидно, благодаря образованию одновременно с нижекипящими продуктами небольшого количества ароматики, октановое же число повысилось на 7 пунктов.

Не делая широких выводов из приведенных наблюдений, мы все же полагаем, что расщепление пятичленных циклов с присоединением водорода может изменять октановое число бензинов в положительном направлении.

Описание опытов. Фракция грозненского бензина 90—122° имела такие свойства: n_D^{20} 1.4087, d_4^{20} 0.7320, анилиновую точку 55.1. После удаления ароматики моногидратом (0.7 объема кислоты на 1 объем бензина) анилиновая точка повышалась до 59.6; при этом поглощалось 6.5% по объему бензина.

После дегидрогенизации по Зелинскому обработанной серной кислотой фракции и удаления ароматических углеводородов получился продукт с температурой кипения 65—120°, n_D^{20} 1.3965, d_4^{20} 0.7072, анилиновой точкой 65.8 и октановым числом 45 (1. Разгонка его дала такие результаты (перегонялось 211 мл):

65—75°	6 мл	2.86%	n_D^{20} 1.3796
75—95°	54 »	25.7%	» 1.3900
95—105°	92 »	43.8%	» 1.3969
105—115°	35 »	16.7%	» 1.4003
115—120°	23 »	10.95%	» 1.4029

Деароматизированная фракция пропускалась с большим избытком водорода над катализатором Ni—Al₂O₃ при 280—300° со скоростью 5—6 мл/час. Катализат перегонялся в пределах 35—122° и имел n_D^{20} 1.3960, d_4^{20} 0.7026, анилиновую точку 64.4, октановое число 52.

Разгонка катализата в тех же условиях, что и исходной фракции, дала следующие результаты (перегонялось 237 мл):

35—75°	10 мл	4.2%	n_D^{20} 1.3815
75—95°	75 »	31.2%	» 1.3913
95—105°	85 »	35.9%	» 1.3972
105—115°	35 »	14.6%	» 1.4020
115—120°	32 »	13.4%	» 1.4025

Отделение акад. Н. Д. Зелинского
Института органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
15 X 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Зелинский, Казанский и Плата, ЖОХ, IX, 168 (1934); Вер., 68, 1869 (1935). ² Зелинский, Контактные явления, изменяющие химическую природу углеводородов. Доклад на сессии Отд. технич. наук (1936). ³ Казанский и Сергиенко, ЖОХ, IX, 447 (1939). ⁴ Пучков и Николаева, ЖОХ, VIII, 1153, 1159 (1938). ⁵ А. Д. Петров, Усп. химии, VIII, 363—377 (1939).

(¹ Октановые числа определены т. Забрянским в лаборатории детонационных свойств топлива ЦИАТИМ.