

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 термопарой, 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

продуктах реакции при указанных и более высоких давлениях водорода могло быть определено на основании расчета состава выделенных фракций по коэффициентам преломления. Расчет содержания циклопентана во фракции 1 проводили для смеси циклопентан + пентаны (принимая n_D^{20} пентанов равным 1,3560 и считая n_D аддитивными); во фракции 2 — для смеси циклопентан + *n*-пентан; во фракциях 3 и 4 — для смеси циклопентан + изогексаны (со средним n_D^{20} 1,3750); расчет содержания

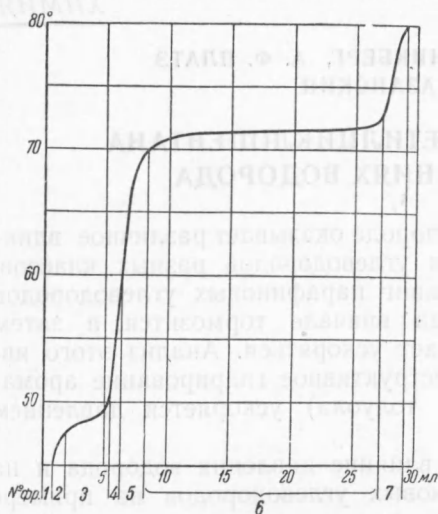


Рис. 1. Кривая разгонки продукта опыта № 16 при 753,5 мм (0°). Фракция 1 (до 45,0°) n_D^{20} 1,3860, 3,3% непредельных; фр. 2 (45,0—47,6°) n_D^{20} 1,3997, 1,8% непредельных; фр. 3 (47,6—51,3°) n_D^{20} 1,4046, 0,7% непредельных; фр. 4 (51,3—60,5°) n_D^{20} 1,4034, 0,7% непредельных; фр. 5 (60,5—70,2°) n_D^{20} 1,4066, 0,7% непредельных; фр. 6 (60,2—72,3°) n_D^{20} 1,4097, 1,0% непредельных; фр. 7 (70,3—80,0°) n_D^{20} 1,4158, 0,8% непредельных]

43—46° 16%, фракции 54—64° и 64—68° 6,5%, фракция 78—81° 11,5%, фракция 85—95° и 14,6%, фракция 120—130° 25%, фракция 160—180° 28%. В подобных опытах выходы циклопентана и метилциклопентана не могли быть точно определены; можно было установить лишь верхний предел этих выходов (без учета ненасыщенных углеводородов).

В табл. 1 приведены результаты опытов, показывающие влияние давления водорода на скорость термического распада метилциклопентана.

Из данных табл. 1 можно сделать следующие выводы:

1. Повышение давления водорода приводит к заметному уменьшению скорости распада метилциклопентана (к увеличению выхода жидких продуктов реакции и неизмененного метилциклопентана).

2. По мере повышения давления водорода возрастает доля циклопентана в продуктах превращения метилциклопентана (см. последний столбец табл. 1).

3. С увеличением давления водорода выход остатка с т. кип. выше 80° резко снижается (до 7—10%), после чего остается практически неизменным.

метилциклопентана во фракции 5 проводили для смеси метилциклопентан + изогексаны, а во фракции 7 — для смеси метилциклопентан + циклогексан; фракция 6 обычно представляла собой чистый метилциклопентан. Фракция 3 характеризовалась анилиновыми точками 16,4—18,5° (по литературным данным⁽⁸⁾ анилиновая точка циклопентана 15,8°). Полученные значения выходов циклопентана и неизмененного метилциклопентана уменьшались затем на 2% от их величины (для приближенного учета примеси ненасыщенных углеводородов).

На рис. 1 приведена типичная кривая разгонки продуктов реакции и указаны характеристики полученных фракций.

При недостаточно высоких давлениях водорода (опыты №№ 2, 9 и 1а) наблюдалось образование значительных количеств высококипящих продуктов (с т. кип. выше 80°); содержание ненасыщенных углеводородов в жидких продуктах реакции с уменьшением давления водорода резко возрастало. Так например, в отдельных фракциях продукта опыта № 9 (450, 420 атм., 5 час.) содержалось следующее количество ненасыщенных углеводородов: фракция

Таблица 1

Влияние давления водорода на распад метилциклопентана

№№ опытов	Т-ра в °C	Р раб., атм.	τ, час.	Выход жидких продуктов (в % к загрузке) *				 (%)
				всего			остаток с т. кип. выше 80°	
2	440	350—310	5	80,0	<6	<37	23,0	(0,095) **
4	440	500—470	5	87,2	8,8	55,9	9,1	0,200
16a	440	640—610	5,3	86,5	9,2	65,0	9,6	0,263
14	445	770—690	5	78,2	11,5	44,8	10,2	0,208
6	445	1010—950	5	87,0	10,3	57,8	7,9	0,240
9	450	440—400	5	67,1	<8	<20	30,2	(0,1) **
8	450	775—675	5	70,5	12,5	36,5	9,9	0,196
7	450	1130—1030	5	76,7	11,0	49,5	6,7	0,216

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

** Вычислено для верхнего предела выходов цикlopentана и метилциклопентана.

В табл. 2 приведены данные о влиянии температуры на распад метилциклопентана. Из данных этой таблицы видно, что повышение температуры весьма сильно ускоряет глубокий распад метилциклопентана.

Таблица 2

Влияние температуры на распад метилциклопентана под давлением водорода

№№ опытов	Т-ра в °C	Р раб., атм.	τ, час.	Выход жидких продуктов (в % к загрузке) *			
				всего			остаток с т. кип. выше 80°
6	445	1010—950	5	87,0	10,3	57,8	7,9
13	460	1040—850	5	37,7	ок. 11	ок. 9	7,8
9	450	440—400	5	67,1	<8	<20	30,2
4a	480	480—380	1,5	26,2	ок. 6	ок. 11	
1a	500	440—880 **	1,5	8,9 ***			

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

** Повышение давления обусловлено глубоким распадом метилциклопентана.

*** Темная густая жидкость; большой углистый остаток.

В табл. 3 представлены результаты исследования термического распада метилциклопентана при 450°, 700—750 атм. и различной продолжительности опытов. В последнем столбце таблицы приведены значения константы скорости исследованного процесса, вычисленные по уравнению для мономолекулярной реакции:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - x},$$

где 100 — x — содержание метилциклопентана в продуктах реакции (в % к исходному) к моменту τ. Как видно из табл. 3, значения константы K постоянны в пределах ошибок опыта.

Таблица 3

Распад метилциклопентана при 450° и давлении водорода
700—750 атм.

№№ опытов	τ, час.	Выход жидких продуктов (в % к загрузке) *				 (%)  (%) 100 -  (%)	K, час ⁻¹
		всего			остаток с. т. кип. выше 80°		
15	1,5	94,6	7,1	71,8	7,7	0,241	0,221
17	2,0	90,7	8,2	63,3	7,5	0,224	0,227
16	3,5	82,3	11,3	48,0	8,4	0,217	0,210
8	5,0	70,5	12,5	36,5	9,9	0,196	0,205
11	7,5	52,5	14,2	18,0	11,0	0,173	0,228
Средн.							0,218

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

С увеличением продолжительности опыта выход циклопентана возрастает, однако доля его в продуктах превращения метилциклопентана при этом постепенно уменьшается. Указанное явление, повидимому, обусловлено глубоким распадом самого циклопентана. Проведенные нами опыты показали, что при 440° и давлении 720 атм. за 3 часа циклопентан подвергается распаду на 20%. Сопоставление литературных данных (⁵, ⁹) о термическом распаде циклопентана и метилциклопентана приводит к заключению, что при 440—460° этот процесс должен идти с близкими скоростями для обоих углеводородов.

Нами были проведены опыты по выяснению влияния отношения поверхности реактора к объему на скорость распада метилциклопентана. Оказалось, что удвоение площади поверхности за счет добавления стружки из той же стали (при сохранении постоянного объема) не оказывает существенного влияния на скорость процесса. Это согласуется и с литературными данными о термическом распаде метилциклопентана и циклопентана (⁴, ⁹, ¹⁰).

В рамках настоящей статьи не представляется возможным детально проанализировать полученные экспериментальные результаты с точки зрения вероятного механизма термического распада метилциклопентана под высоким давлением водорода. Можно лишь отметить, что наиболее существенными результатами являются торможение исследованного процесса с повышением давления водорода, а также то обстоятельство, что скорость превращения метилциклопентана подчиняется кинетическому уравнению для мономолекулярных реакций.

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

Поступило
14 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова, Б. А. Казанский, ДАН, **89**, № 3 (1953). ² М. Г. Гоникберг, В. В. Воеводский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2 (1954). ³ R. M. Hill, H. G. Codet, U. S. Pat. 2403281, 1946; Chem. Abstr., **40**, 6253 (1946). ⁴ Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Уч. зап. МГУ, в. III, 213 (1934). ⁵ L. Küchler, Trans. Farad. Soc., **35**, 874 (1939). ⁶ F. O. Rice, M. T. Murphy, J. Am. Chem. Soc., **64**, 896 (1942). ⁷ A. Forziati, A. R. Glasgow, C. R. Willingham, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., **36**, 129 (1946). ⁸ Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 29 (1947). ⁹ L. Küchler, Zs. phys. Chem., **53**, 307 (1943). ¹⁰ D. W. Vanas, N. M. Lodge, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **74**, 451 (1952).