

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН, А. Ф. ПЛАТЭ,
М. И. РОЗЕНГАРТ и О. Д. СТЕРЛИГОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ СПОСОБ БЫСТРОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В 1933—34 гг. Н. Д. Зелинский с сотрудниками (1) предложил для гидрирования кетонов при атмосферном давлении активировать платинированный уголь небольшими количествами хлористого палладия или платинохлористоводородной кислоты. Активированные таким образом катализаторы обладали способностью гидрировать кетоны с весьма большой скоростью, причем карбонильная группа в ряде случаев восстанавливалась сразу до CH_2 -группы.

Нам казалось интересным выяснить, не представляют ли такие катализаторы каких-либо преимуществ по сравнению с платиновой чернью при гидрировании непредельных углеводородов, тем более что, как мы убедились, даже прибавление всего лишь нескольких капель раствора платинохлористоводородной кислоты или хлористого палладия к платиновой черни уже заметно увеличивает скорость гидрирования олефинов.

Опыт показал, что активированный таким образом платинированный уголь действительно во многом превосходит обычно применяемую для гидрирования платиновую и палладиевую чернь. Платинированный уголь, активированный, как сказано выше, дает возможность гидрировать олефины в присутствии очень незначительных количеств платины с необычно большой скоростью и при этом не только в растворе, но, что особенно важно, также и совсем без какого-либо растворителя. Так, уже в первых опытах нам удавалось гидрировать приблизительно по 50 г олефина (2,2-диметил-3-гексена и каприлена) в один прием за 3—4 часа при комнатной температуре в присутствии 0,25 г платинированного угля (20% Pt), активированного добавлением 1 мл водного раствора платинохлористоводородной кислоты, содержащего 0,03 г платины. Таким образом, все количество платины составляло 0,08 г, или 0,16% от веса углеводорода. При таком же соотношении платины с углеводородом 214,5 г каприлена было прогидрировано за 6,5 час.

При употреблении в качестве активирующей добавки хлористого палладия в эквимолекулярном к платинохлористоводородной кислоте отношении были получены практически такие же результаты; количество благородного металла (в процентах по весу) было еще меньше, но гидрирование протекало несколько медленнее.

Недавно В. В. Патрикеев и А. Л. Либерман (2) показали, что при приготовлении таких катализаторов платина, первоначально содержащаяся в исходном платинированном угле, играет роль катализатора реакции восстановления платинохлористоводородной кислоты водородом. В отсутствие металлической платины восстановление платинохлористоводородной кислоты газообразным водородом при комнатной температуре идет крайне медленно, ускоряясь по мере появления металлической

№№ опы- тов	Углеводород	Вес угле- водорода в г	Платинированный уголь		
			содержание Pt в %	нанеска в г	вес Pt в г
1	Каприлен	52,1	20	0,25	0,05
2	"	52,0	20	0,25	0,05
3	"	214,5	20	1,05	0,21
4	2,2-диметил-3-гексен	51,9	20	0,25	0,05
5	" "	48,6	3	1,0	0,03
6	" "	50,0	1	1,0	0,01
7	" "	49,1	1	3,0	0,03
8	" "	98,8	Pt-чернь*	0,1	0,1

* Неактивированная

платины, т. е. протекает автокаталитически. Это навело нас на мысль испытать в качестве исходного платинированного угля препараты с малым содержанием платины (1—3%), так как можно было думать, что содержащейся в таких препаратах платины должно быть достаточно для каталитического восстановления платинохлористоводородной кислоты. Это казалось тем более вероятным, что, по данным А. М. Рубинштейна, Х. М. Миначева и Н. И. Шуйкина (3), платина при таком содержании в угле сохраняет в полной мере свою каталитическую активность в отношении гидрогенизации бензола при 170°.

Наше предположение полностью подтвердилось. Действительно, в присутствии 3 г платинированного угля, содержащего 1% платины, и 1 мл раствора H_2PtCl_6 (0,03 г платины) нам удалось полностью прогидрировать 49 г 2,2-диметил-3-гексена всего за 1,5 часа. Как можно видеть, платина при этом составляла всего 0,12% от веса углеводорода. В то же время гидрирование 99 г того же углеводорода с платиновой чернью, взятой в таком же соотношении, заняло 3 рабочих дня (около 30 час.). При распределении того же количества платины на меньшей поверхности угля скорость реакции уменьшается: для гидрирования 49 г того же углеводорода с 1 г платинированного угля, содержащего 3% платины, и с 1 мл раствора H_2PtCl_6 потребовалось 3,5 часа. Уменьшение количества платины против указанного выше также ведет к быстрому уменьшению скорости реакции: 50 г того же углеводорода с 1 г платинированного угля, содержащего 1% платины, и с 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты пришлось гидрировать 8,5 час.

Изложенный здесь способ гидрирования непредельных углеводородов с успехом применялся нами в целом ряде случаев для препаративных целей с небольшими видоизменениями, не имевшими существенного значения. Так, кроме уже перечисленных выше, нами был прогидрирован ряд других олефинов — изогексенов, изогептенов и изооктенов.

Таким образом, разработанная нами техника гидрирования олефинов может иметь широкое применение в лабораторной практике для гидрирования при комнатной температуре и атмосферном давлении больших порций олефинов со значительной скоростью. Возможность проведения гидрирования без растворителя позволяет упростить выделение гидрированного продукта и уменьшить связанные с этим потери, а кроме того освобождает от необходимости излишне увеличивать объем аппаратуры для гидрирования.

Экспериментальная часть

Условия гидрирования. Гидрирование производилось в утке обычного типа емкостью 150 мл для загрузок по 50 г и емкостью 300 мл

Таблица 1

Активирующая добавка			Длительность гидрирования	Выход предельн. углеводорода в %
добавка	объем раствора в мл	вес металла в г		
H ₂ PtCl ₆	1,08	0,033	3 ч. 10 мин	97,0
PdCl ₂	1,0	0,018	3 " 42 "	97,3
H ₂ PtCl ₆	2,85	0,086	6 " 35 "	97,6
H ₂ PtCl ₆	1,0	0,03	3 " 40 "	96,0
H ₂ PtCl ₆	1,0	0,03	3 " 30 "	96,8
H ₂ PtCl ₆	1,0	0,03	8 " 55 "	92,1
H ₂ PtCl ₆	1,0	0,03	1 " 30 "	88,8
—	—	—	около 30 час.	94,3

для загрузок по 100—200 г. Водород (электролитический) подавался из газометра под давлением 20—40 см вод. ст. сверх атмосферного. Утка укреплялась на качалке, дающей 300—320 качаний в минуту. В утку помещался платинированный уголь, приготовленный по Н. Д. Зелинскому (4), наливался свежеперегнанный углеводород* и вводился водный раствор платинохлористоводородной кислоты (0,03 г плагини в 1 мл раствора) или хлористого палладия (0,018 г палладия в 1 мл раствора). После продувания утки водородом качалка пускалась в ход.

В первых опытах углеводород по окончании гидрирования просто отфильтровывался от катализатора, промывался водой и раствором соды, сушился и перегонялся. Однако в опытах, где брались сравнительно большие количества угля, на выходе уже сказывалось поглощение углеводорода катализатором. Это наглядно видно на примере опыта № 6 и особенно опыта № 7 (см. табл. 1). В связи с этим была выработана следующая процедура выделения углеводорода после гидрирования, дающая хороший результат, как показывает опыт № 5. Согласно этой процедуре, углеводород вместе с катализатором переносился в колбу для перегонки, туда же добавлялся двойной объем воды, и углеводород отгонялся с паром. Выход углеводорода после сушки составлял при этом около 97%, как и в опытах с небольшими количествами платинированного угля.

Углеводороды. Углеводороды были получены из соответствующих спиртов: 2,2-диметил-3-гексен — пиролизом ацетата 2,2-диметил-3-гексанола, каприлен — дегидратацией 2-октанола над окисью алюминия. Они имели следующие свойства: 2,2-диметил-3-гексен: т. кип. 99,8—101,3° при 759 мм; $n_D^{20} = 1,4073$; $d_4^{20} = 0,7049$. Каприлен: т. кип. 122—124° при 760 мм; $n_D^{20} = 1,4137$; $d_4^{20} = 0,7177$.

Полученные гидрированием углеводороды имели после перегонки на колонке свойства: 2,2-диметилгексан: т. кип. 106,7—106,9° при 753 мм; $n_D^{20} = 1,3934$; $d_4^{20} = 0,6955$. Октан: т. кип. 125,6—125,8° при 760 мм; $n_D^{20} = 1,3980$; $d_4^{20} = 0,7028$.

Зависимость скорости гидрирования от состава катализатора и его количества. Эта зависимость выяснялась нами на примере двух названных выше октенов. Полученные результаты сведены в табл. 1. Выводы из этих данных были уже обсуждены выше.

Выводы

1. Показано, что платинированный уголь, активированный платинохлористоводородной кислотой или хлористым палладием, является хоро-

* В одном из опытов при попытке гидрировать каприлен, хранившийся несколько месяцев в склянке, реакция вначале пошла достаточно хорошо, но катализатор быстро потерял активность и реакция почти совсем прекратилась. Этот же каприлен после перегонки над металлическим натрием гидрировался без затруднения.

шим катализатором для гидрирования углеводов в лабораторных условиях с большой скоростью при атмосферном давлении и комнатной температуре.

2. Показано, что гидрирование в этом случае можно производить без каких-либо растворителей.

Поступило
19 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Зелинский с сотр., Избр. труды Н. Д. Зелинского, изд. АН СССР, 1941, 2, стр. 173; К. G. Raschendorff, Ber., 67, 905 (1934). ² В. В. Патрикеев и А. Л. Либерман, ДАН, 62, 87 (1948). ³ А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, 42, 497 (1948); 47, 287 (1949). ⁴ Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Избр. труды Н. Д. Зелинского, изд. АН СССР, 1941, 2, стр. 150, 224.