

Т. А. КУХАРЕНКО и А. С. САВЕЛЬЕВ

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НАД НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 11 XI 1950)

Ранее при исследовании большого числа гуминовых кислот ископаемых углей экспериментально было показано, что гуминовые кислоты различных стадий углеобразования значительно отличаются друг от друга как по содержанию функциональных групп, так и по степени сложности углеродистого скелета, степень конденсированности которого увеличивается с увеличением стадии углеобразования (1).

Последний вывод, сделанный на основании чисто химических данных, находит прекрасное подтверждение в рентгеновском исследовании гуминовых кислот, которое указывает на прогрессивное возрастание молекулярной упорядоченности вещества гуминовых кислот при переходе от низших к высшим стадиям углеобразования (2).

Для дальнейшего более углубленного изучения химической структуры гуминовых кислот различных стадий углеобразования нами был избран метод каталитической гидрогенизации их под давлением водорода. Каталитическая гидрогенизация была применена с этой целью Н. Н. Орловым, В. В. Тищенко и Е. М. Тарасенковой (3) для изучения гуминовых кислот торфа, однако авторы проводили реакцию при 410° над MoS, что приводило к значительной деструкции исходного вещества. Поэтому нами были подобраны другие условия гидрогенизации, которые приводили к наименьшим изменениям первоначальной структуры.

Предварительные опыты показали, что гуминовые кислоты в изолированном состоянии значительно более устойчивы по отношению к восстановительным агентам, чем ископаемые угли. Так, действие водорода в момент выделения в кислой и щелочной средах, а также под давлением при повышенной температуре над катализатором не приводило к заметному изменению их состава. Эффект был получен в результате многочасовых повторных гидрогенизаций при 290° в среде диоксана над никелевым катализатором — до полного прекращения поглощения водорода при добавлении свежих порций катализатора. Такой режим был принят для всех образцов гуминовых кислот. При этом в газе гидрогенизации не было обнаружено углекислоты, за исключением гуминовых кислот торфа, где количество ее в газе гидрогенизации составляло 9%.

При первой же обработке гуминовые кислоты, обладающие частичной растворимостью в диоксане, растворялись в нем полностью. Нелюминесцирующий вначале раствор начинал люминесцировать. Однако, даже после многократной гидрогенизации и прекращения поглощения водорода, после добавления свежей порции катализатора не удавалось получить совершенно светлых растворов.

В качестве объектов исследования были взяты образцы гуминовых кислот торфа «Электропередача», бабаевского землистого бурого угля и челябинского блестящего бурого угля*, а также искусственно приготовленные действием серной кислоты на сахар.

Таблица 1

Групповой состав продуктов гидрогенизации в среде диоксиана гуминовых кислот различных стадий углеобразования

Гуминовые кислоты	Нераствори- мые в эфире вещества, %	Вещества, растворимые в эфире, %				Летучие водно- растворимые кислоты мг-экв./100 г
		карбоновые кислоты	фенолы	основания	нейтраль- ные соеди- нения	
Торфа „Электропереда- ча“	34,71	1,34	4,11	1,05	7,59	35,54
Бабаевского землистого бурого угля	11,70	3,04	6,41	нет	21,51	13,33
Челябинского блестяще- го бурого угля	15,69	1,92	5,45	нет	12,70	14,49
Сахара	7,57	2,73	2,11	нет	38,80	48,74

Как показывает табл. 1, во всех случаях течение реакций имеет одинаковый характер, не исключая гуминовых кислот сахара. Продукты гидрогенизации представляют собой сложную смесь различных классов соединений: летучие и нелетучие карбоновые кислоты, фенолы, летучие и нелетучие нейтральные соединения, многие из них растворимы в воде и эфире. Не растворимые в эфире соединения имели нейтральный характер и содержали больше углерода и водорода, чем исходные кислоты. Гуминовые кислоты сахара, в отличие от других, имели более насыщенный характер и образовали наибольшее количество нейтральных соединений.

Не менее интересные результаты были получены при каталитической гидрогенизации гуминовых кислот в водном растворе щелочи, взятой по расчету для нейтрализации имеющихся в молекуле гуминовых кислот активных кислых групп в связи с указанием на то, что соли ароматических оксикарбоновых кислот гидрогенизуются значительно быстрее самих кислот. При этом были получены иные продукты гидрогенизации.

Как показывает табл. 2, растворимые в эфире соединения содержат те же классы веществ, за исключением фенолов, которых совершенно не было обнаружено. Кроме того, при подкислении щелочного раствора гидрогенизата выпадает твердое вещество, после сушки табачно-зеленого цвета, растворимое в ацетоне, диоксане, спирто-эфире, нерастворимое в бензоле, имеющее свойства фенолокарбоновых кислот и содержащее больше углерода и водорода, чем исходные гуминовые кислоты.

Из гуминовых кислот бабаевского землистого бурого угля были выделены твердые продукты ступенчатой гидрогенизации и сделан их анализ. Как показывает табл. 3, при первой обработке гуминовые кислоты разложились на растворимые соединения и твердый остаток, имеющий по сравнению с исходными гуминовыми кислотами более высокое содержание углерода, водорода и азота, меньший молекулярный вес, меньшее содержание функциональных групп.

Следующая обработка водородом в тех же условиях вновь расщепляет часть этого вещества на простые и растворимые продукты и

* Челябинский уголь был взят длительно хранившийся в лаборатории.

Таблица 2

Групповой состав продуктов гидрогенизации гуминовых кислот различных стадий углеобразования в щелочной среде

Гуминовые кислоты	Твердый остаток, %	Растворимые в эфире соединения			
		карбоновые кислоты		основания, %	нейтральные соединения, %
		летучие, мг-экв./100	нелетучие, %		
Торфа „Электропередача“	12,17	487,7	3,64	0,29	1,63
Бабаевского землистого бурого угля	22,9	232,3	2,33	Следы	3,16
Челябинского блестящего бурого угля	44,31	251,4	1,02	0,15	4,46

Таблица 3

Характеристика твердого остатка гидрогенизации гуминовых кислот землистого бурого угля в щелочной среде

Число обработок	Выход, %	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	ОСН ₂ , мг-экв./г	ОН, мг-экв./г	СООН, мг-экв./г	Летучие кислоты, мг-экв./100 г	Молекулярный вес в диоксиде
Исходные гуминовые кислоты	—	65,70	4,57	0,55	1,69	27,49	0,34	4,36	3,20	—	—
1	22,7	70,04	6,50	1,26	0,50	21,70	0,21	3,45	1,21	169,24	1212
2	12,8	72,47	6,86	0,87	0,71	19,09	0,11	3,15	1,20	14,52	1145
3	4,7	73,60	7,27	0,62	0,85	17,66	0,05	—	—	27,93	1246
4	1,7	75,06	7,25	1,71	0,35	15,65	0,05	—	—	14,50	—

твердое вещество, сопровождая это небольшим присоединением водорода, поскольку вновь полученный продукт содержит несколько больше углерода и водорода, обладая в то же время свойствами продукта первой обработки. То же происходит после третьей и четвертой обработок, в результате которых остается незначительное количество твердого вещества, содержащего на 10% больше углерода, на 2% больше водорода и на 1% больше азота, чем исходный. Интересно, что содержание азота не уменьшается при гидрогенизации, а возрастает, что указывает на значительную прочность его связи и приписывается нами его циклической природе. Содержание метоксильных групп и серы закономерно уменьшается с увеличением числа обработок.

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов о характере и местоположении функциональных групп в молекуле гуминовых кислот, а также о природе углеродистого ядра их. Сходство характера полученных продуктов гидрогенизации различных гуминовых кислот показывает, что они построены по одному принципу, а их многочисленность — на чрезвычайную сложность состава гуминовых кислот, как многофункциональных высокомолекулярных соединений. Искусственно полученные гуминовые кислоты сахара отличаются от естественных гуминовых кислот, главным образом, большей насыщенностью молекулы;

характер выделенных продуктов не показал заметной разницы в их поведении при гидрогенизации.

Различный характер течения гидрогенизации в среде диоксана и щелочи указывает на особую роль щелочной и водной сред при протекании реакций. В случае гуминовых кислот можно предполагать, что равновесие между кетонной и фенольной формами сдвигается в щелочной среде в сторону кето-формы, вследствие чего, наряду с гидрогенолизом, возможно течение реакции типа альдольной конденсации. Продукты конденсации имеют значительное сходство с исходными гуминовыми кислотами и распадаются далее на те же соединения.

Поступило
7 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Кухаренко, ДАН, 68, 317 (1943). ² В. И. Касаточкин, Т. А. Кухаренко, Э. Ю. Золотаревская и Л. Л. Разумова, ДАН, 74, № 4 (1950).
³ Н. Н. Орлов, В. В. Тищенко и Е. М. Тарасенкова, ЖПХ, 8, 501 (1935).