

УДК 66.094.12 : 547.314

С. ПЕТРОВА, Э. СИЙМЕР, О. ЭЙЗЕН

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ *n*-АЛКИНОВ

2. СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ *n*-ДОДЕЦИНОВ ДО *цис*-ДОДЕЦЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО БОРОНИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

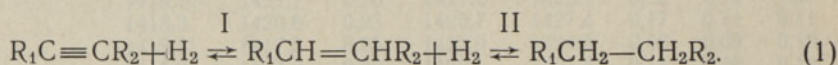
S. PETROVA, E. SIIMER, O. EISEN. *n*-ALKÜUNIDE KATALÜÜTILINE HDROGEENIMINE. 2. *n*-DODETSCÜUNIDE SELEKTIVNE HDROGEENIMINE *cis*-DODETSEENIDEKS MODIFITSEERITUD BOORNIKKELKATALÜSAATORI MANULUSEL

S. PETROVA, E. SIIMER, O. EISEN. CATALYTICAL HYDROGENATION OF *n*-ALKYNES. 2. SELECTIVE HYDROGENATION OF *n*-DODECYNES TO *cis*-DODECENES AT THE PRESENCE OF THE MODIFIED BORON-NICKEL CATALYST

(Представил О. Куррет)

Поиск оптимального катализатора для селективного гидрирования нормальных алкинов остается одной из важнейших проблем гидрогенизационного катализа [1].

Процесс гидрогенизации *n*-алкинов можно представить как последовательную двухстадийную реакцию



Особенность данного процесса состоит в том, что продукт, образующийся из первой стадии, способен в тех же условиях подвергаться дальнейшему превращению в той же реакционной системе. Следовательно, для достижения селективности необходимо остановить процесс на первой стадии, т.е. на стадии образования алкенов. Поэтому при селективном гидрировании ацетиленовых углеводородов до алкенов необходимо модифицировать катализатор так, чтобы двойные связи восстанавливались над ним существенно медленнее, чем тройные.

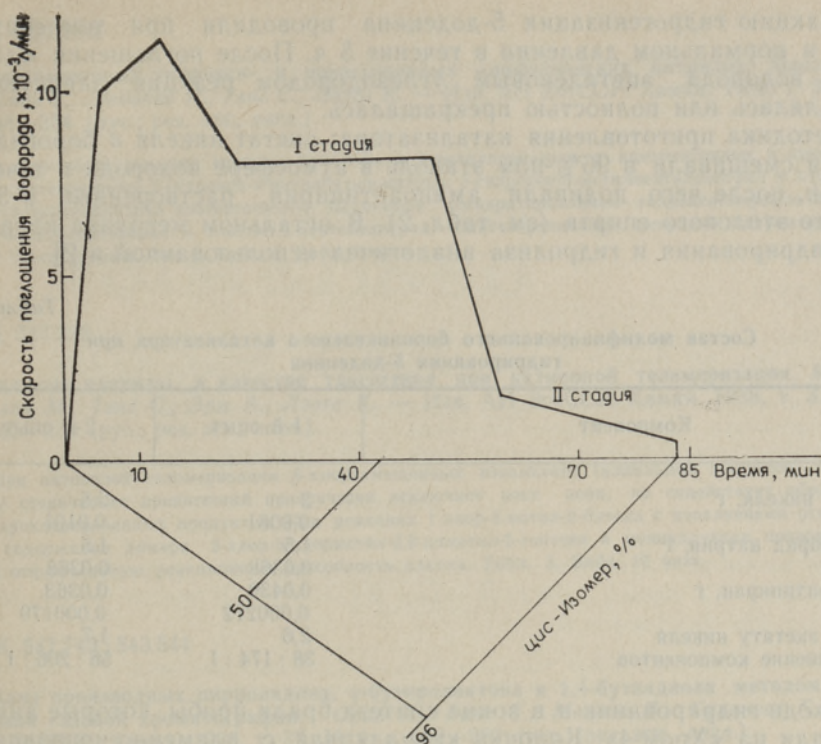
Обзор литературы, касающейся данного вопроса, показал, что этому требованию отвечает, например, катализатор Линдлара, частично дезактивированный добавкой амина [2], а также палладиевая чернь с добавкой хинолина и ацетата свинца при гидрировании терминальных алкинов [3].

Использованный нами ранее бороникелевый катализатор и мягкие условия проведения гидрирования [1] представляют интерес в плане решения вышеизложенной проблемы.

Цель настоящего сообщения — найти модифицированный бороникелевый катализатор для гидрирования *n*-додецинов до *цис*-додеценов.

Результаты и обсуждение. Нами предложен и практически синтезирован бороникелевый катализатор следующего состава: смесь ацетата никеля и гидроборида натрия (мольное соотношение 1 : 4), модифицированная аминоантипирином из расчета около 2% от количества ацетата никеля.

Ранее использованные бороникелевые катализаторы [1], прогидрировав до первой стадии (уравнение (1)), резко увеличивали скорость реакции, что приводило к образованию большого количества алкана. Кроме того, возникали трудности с фиксацией завершения реакции до образования алкенов с помощью ГЖХ.



Скорость поглощения водорода и содержание *цис*-изомера в ходе реакции гидрирования 5-додецина.

При использовании же нового катализатора гидрогенизация *n*-алкина протекала с большой скоростью на первой стадии, а на второй замедлялась настолько, что можно говорить об остановке процесса до перехода в алкан (см. рисунок). Как видно из данных табл. 1, бороникелевый катализатор с добавкой аминоантипирина проявляет при гидрогенизации *n*-додецинов до *цис*-додеценов высокую селективность.

Таблица 1

Состав продуктов гидрирования 5-додецина по данным ГЖХ

Номер опыта	Алкин	Алкан	<i>транс</i> -Алкен	<i>цис</i> -Алкен	Соотношение <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров
1	0,3	2,0	1,7	96,0	56,5
2	0,2	2,4	3,2	94,0	29,4

Селективность гидрирования по *цис*-изомеру алкена, выраженная как выход в молях *цис*-алкена на один моль исходного алкина, составила для первого опыта 0,95, для второго 0,93.

Экспериментальная часть. Исходный 5-додецин имел следующие физико-химические характеристики: плотность 780,9 кг/см³; показатель преломления при температуре 293,2 К 1,43962; нормальная темп. кип. 490,82 К (по данным [4]) и чистота 99%. Для гидрирования брали около 3 г (в первом опыте — 2,9 г, во втором — 3,1 г).

Реакцию гидрогенизации 5-додецина проводили при температуре 10 °С и нормальном давлении в течение 5 ч. После поглощения одного моля водорода ацетиленовым углеводородом реакция значительно замедлялась или полностью прекращалась.

Методика приготовления катализатора: ацетат никеля и борогидрид натрия смешивали в 96%-ном этаноле в атмосфере водорода в течение 10 мин, после чего доливали аминоантипирин, растворенный в 5 мл чистого этилового спирта (см. табл. 2). В остальном методика проведения гидрирования и гидролиза аналогична использованной в [1].

Таблица 2

Состав модифицированного бороникелевого катализатора при гидрировании 5-додецина

Компонент	1-й опыт	2-й опыт
Ацетат никеля, г	2	2,5
моль	0,0081	0,0101
Гидроборид натрия, г	1,5	1,5
моль	0,0368	0,0368
Аминоантипирин, г	0,0430	0,0363
моль	0,000212	0,000179
% к ацетату никеля	2,6	1,7
Соотношение компонентов	38 : 174 : 1	56 : 206 : 1

В ходе гидрирования и в конце синтеза брали пробы, которые анализировали на «Хром-4». Колонка капиллярная с пламенно-ионизационным детектором, стационарная жидкая фаза 1,2,3-трис-(2-цианэтокси)-пропан. Колонка из нержавеющей стали длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Рабочая температура 80—85 °С, температура испарителя 250 °С, избыточное давление газа-носителя (гелия) 70 кПа.

Аппаратура для гидрирования ацетиленовых углеводородов будет описана отдельно.

ЛИТЕРАТУРА

- Петрова С., Сиймер Э., Эйзен О. Каталитическое гидрирование *n*-алкинов. 1. Селективное гидрирование *n*-децинов в *цис*-децени в присутствии бороникелевых катализаторов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 3, 180—185.
- Бочков А. Ф., Смит В. А. Органический синтез. М., 1987.
- Кауп Ю. Ю. Исследование селективности и стереоспецифичности гидрирования ацетиленовых соединений (C₅—C₇) на металлических катализаторах. Канд. дис. М., 1963.
- Основные физико-химические свойства индивидуальных изомеров нормальных алкенов и алкинов, алкилцикленов, алканолов и алкенолов. Таллин, 1986.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/VI 1988

УДК 553.983.002.61 : 543.82

Влияние пирита на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев. 1. Диктioneмoвый сланец ЭССР. *Высоцкая В., Уров К.* — Изв. АН ЭстССР. Химия, 1988, т. 37, № 4, с. 241—247 (рус.; рез. эст., англ.)

На основе данных о выходе и составе продуктов термической деструкции при полукоксовании смесей концентрата керогена диктioneмoвого сланца ЭССР и пиритного концентрата установлено, что пирит подавляет смолообразование и подвергается при этом обессериванию с образованием сероводорода. Высказано предположение, что накопление свободной серы на участках отвалов диктioneмoвого сланца, смежных с очагами его самовозгорания, является результатом окисления сероводорода, образующегося при взаимодействии содержащегося в сланце пирита с продуктами термического разложения керогена. Рис. 3. Табл. 4. Библ. 11 назв.