

ХИМИЯ

УДК 621.9.048.4+631.15+669.2/.8(04)

Кадыркулов Уланбек Субанкулович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Кадыркулов Уланбек Субанкулович

химия илимдеринин кандидаты, улуу илимий кызматкер

Kadyrkulov Ulanbek Subankulovich

candidate of chemical sciences, senior researcher

Виноградов Виктор Владимирович

кандидат химических наук

Виноградов Виктор Владимирович

химия илимдеринин кандидаты

Vinogradov Viktor Vladimirovich

candidate of chemical sciences

*Институт Химии и Фитотехнологии Национальной Академии Наук Кыргызской
Кыргыз Республикасынын Улуттук Илимдер Академиясынын Химия жана
Фитотехнологиялар Институту
Institute of Chemistry and Phytotechnology of National Academy of Scienc*

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА НА CU-ZN-AL СПЛАВЕ

КОРИЧТҮҮ АЛЬДЕГИДДИ CU-ZN-AL КУЙМАСЫНДА СУЮК ЧӨЙРӨДӨ СУУТЕКТӨӨ

LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF CINNAMON ALDEHYDE ON CU-ZN-AL ALLOY

Аннотация. Проведено исследование каталитической активности и селективности Cu-Zn-Al сплава жидкофазным гидрированием коричневого альдегида.

Ключевые слова: Cu-Zn-Al сплав, коричневый альдегид, катализат.

Аннотация. Cu-Zn-Al куймасынын каталитикалык активдүүлүгү жана селективдүүлүгүн коричнтүү альдегидди суюк чөйрөдө суутектөө (гидрлөө) менен изилдөө жүргүзүлдү.

Негизги сөздөр: Cu-Zn-Al куйма, коричнтүү альдегид, катализат.

Abstract. The investigation of catalytic activity and selectivity of Cu-Zn-Al alloy was carried out on the example of liquid-phase hydrogenation of cinnamon aldehyde.

Keywords: Cu-Zn-Al alloy, cinnamon aldehyde, catalyzate.

Введение

В настоящее время актуальность получения катализаторов с точки зрения экологии особенно велика для применения в промышленных проточных и мембранных каталитических реакторах, генераторах водорода и топливных элементах, в особенности для обеспечения высокой механической прочности и уменьшения

сопротивления жидким потокам при получении катализаторов в виде покрытий на пластинчатых рабочих элементах и электродах.

Ранее [1] электроискровым легированием были получены Cu-Zn-Al сплавы. Исследованы фазовый состав, морфология

и микроструктура поверхности, распределение элементов, для применения их в качестве катализатора синтеза метанола и в процессах селективного гидрирования органических соединений. Установлено, что в модифицированном поверхностном слое покрытия имеют высокую однородность, равномерное распределение элементов по слою поверхности и низкое содержание кислорода на уровне микропримеси. По данным рентгенофазового анализа, в сплаве обнаружены образования двойных фаз $\alpha\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ и $\beta\text{-Cu}_{0,6}\text{AlZn}_{0,39}$ и тройного алюминида $\text{Al}_{14,2}\text{Cu}_{3,2}\text{Zn}_{0,7}$.

Целью настоящей работы являлось исследование каталитических свойств Cu-Zn-Al сплава, полученного электроискровым легированием, на примере жидкофазного гидрирования коричневого альдегида, который является согласно работам [2] удобным объектом для определения селективности катализаторов вследствие наличия альдегидной группы, сопряженной двойной связи и ароматического кольца.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов для гидрирования использовались: коричный альдегид марки «ч», диметилформамид «ч». Процесс жидкофазного гидрирования проводился в 2 – 5% растворе альдегида в диметилформамиде (содержание катализатора ~3% весовых) при интенсивном перемешивании для достижения кинетической области протекания процесса и при атмосферном давлении с подачей водорода на проскок со скоростью 2 л/мин. Эксперименты проводились в течение 2-х часов для каждой серии опытов.

Продукты реакции и остаточный раствор анализировались качественным капельным анализом на функциональные группы, методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet модели Impact 420 и тонкослойной хроматографией на пластинах Silufol (200×200 мм, УФ-чувствительные) при применении элюента бензол ÷ капли эфира. Проявление хроматограмм производилось 10%-ным спиртовым раствором фосфорномолибденовой кислоты [3].

Количественный анализ на содержание остаточного количества альдегидов проводился методом оксимирования согласно методике [4], а на содержание непредельных соединений (т.е. определение селективности) – бромид-броматным методом [5].

Исследование влияния температуры на процесс гидрирования коричневого альдегида на Cu-Zn-Al сплаве показало следующее (рис. 1). Выход коричневого спирта (кривая 1) в диапазоне от комнатной температуры до 40°C при атмосферном давлении и подаче водорода на проскок быстро увеличивается, далее в диапазоне температур от 50°C до 100°C изменяется плавно. Селективность гидрирования альдегидной группы (кривая 2), не затрагивающей двойную связь, сохраняется стопроцентной при температурах от 40°C до 70°C. Далее в диапазоне 80°C-100°C селективность резко падает с образованием примесей сложного неустановленного состава, вероятно образующихся в результате деструктивного разложения коричневого альдегида и продуктов его гидрирования, склонных к полимеризации, и их взаимодействия с растворителем – диметилформамидом.

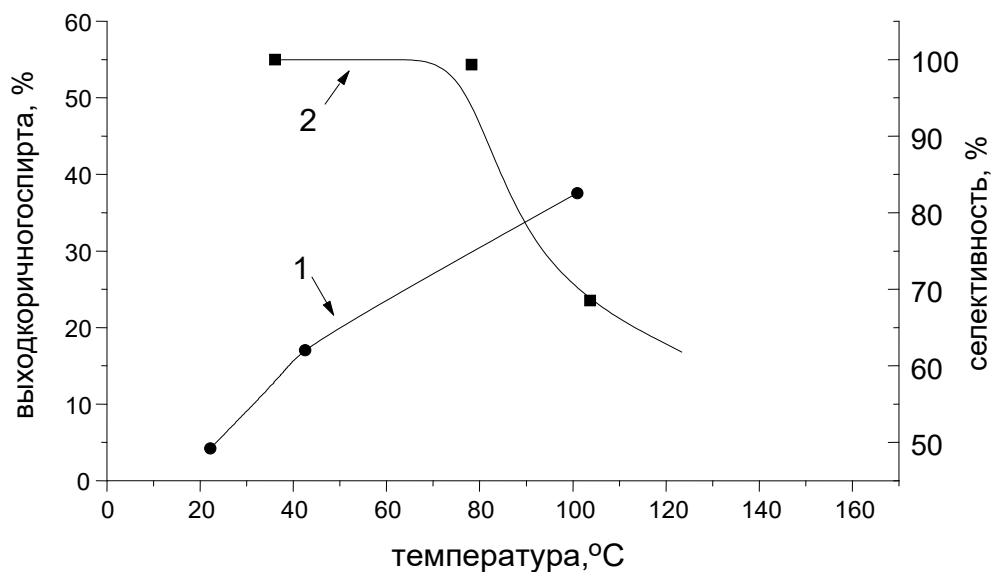


Рис 1. Влияние температуры на процесс гидрирования альдегида.

1 – Выход коричного спирта при гидрировании коричного альдегида;

2 – Селективность при гидрировании коричного альдегида на Cu-Zn-Al сплаве;

ИК-спектр продукта гидрирования коричного альдегида на Cu-Zn-Al сплаве по-

казал образование спиртовой группы – на спектрограмме обнаруживается полоса поглощения в области 3500 см^{-1} (рис. 2).

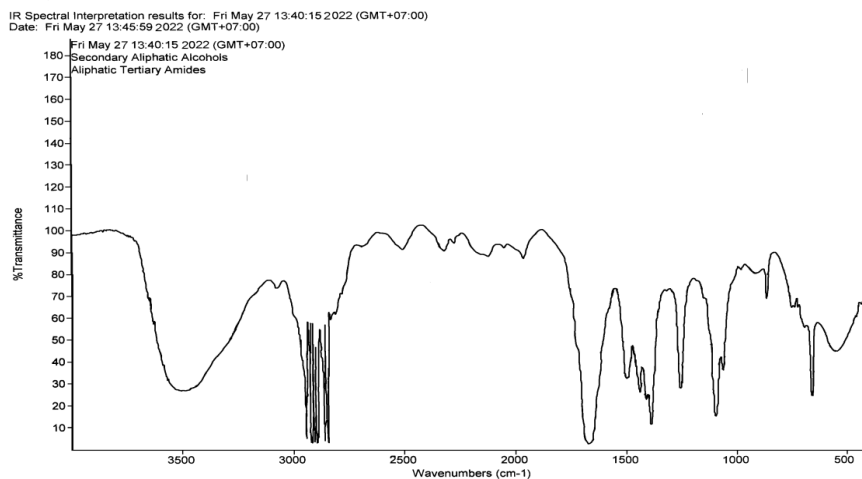


Рис 2. Инфракрасный спектр продукта гидрирования коричного альдегида на Cu-Zn-Al сплаве, полученном электроискровым легированием.

Кроме того, селективное образование коричного спирта после гидрирования коричного альдегида на Cu-Zn-Al сплаве, полученном электроискровым легированием, однозначно подтверждается тонкослойной хроматографией (рис. 3).

При сравнении данных анализа коричного и гидрокоричного альдегида методом тонкослойной хроматографии установлено, что в продуктах гидрирования коричного альдегида нет гидрокоричного спирта и гидрокоричного альдегида.

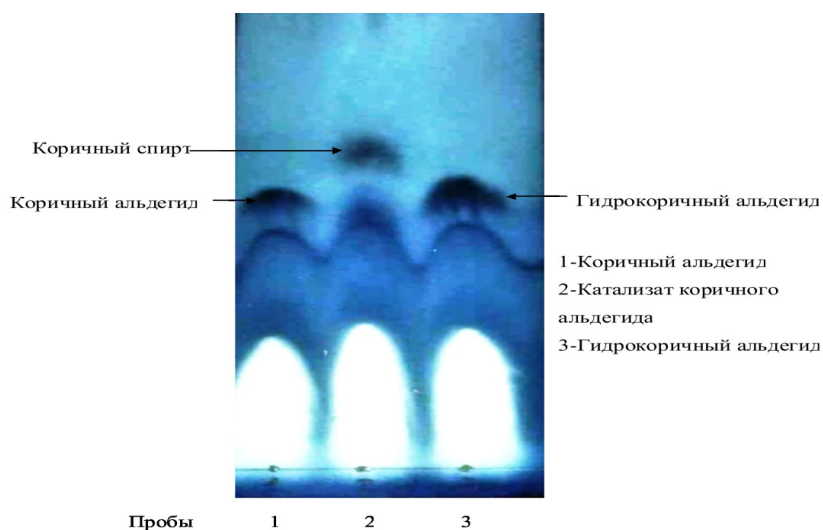


Рис 3. Тонкослойная хроматография коричневого и гидрокоричного альдегидов, а также катализата коричневого альдегида.

Выводы

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Cu-Zn-Al сплав, полученный электроискровым легированием, обладает высокой каталитической активностью и селективностью в процессах гидрирования непредельных карбонильных соединений, сопоставимой со скелетными катализаторами, что объясняется наличием двойных фаз α -Cu₅Zn₈ и β -Cu_{0,6}¹Zn_{0,39} и тройного алюминида Al_{4,2}Cu_{3,2}Zn_{0,7}

2. Оптимальный температурный диапазон жидкофазного гидрирования коричне-

ного альдегида лежит в области 80-100°C.

3. Селективность восстановления альдегидной группы составила 100%, и по каталитической селективности Cu-Zn-Al сплав аналогичен микропорошковым Cu-Zn сплавам с быстрозакаленной структурой, полученным электроэрозионным методом в этаноле.

4. Cu-Zn-Al сплавы, полученные электроискровым легированием, выгодно отличаются от скелетных катализаторов простотой получения, применения и хранения, а также непирофорностью.

Литература

1. Кадыркулов У.С. Получение каталитически активных покрытий на основе медь-цинк-алюминиевых сплавов // Сборник материалов международной научно-теоретической конференции «Современные проблемы естественных наук и междисциплинарные исследования», – Атырау, 2021. – с.82-85. ISBN 978-601-262-430-4.
2. А.М.Пак, Д.В. Сокольский. Селективное гидрирование непредельных оксосоединений. – Алма-Ата: Наука, 1983. – С. 157.
3. А.А. Ахрем., А.И. Кузнецова. Тонкослойная хроматография. – М.: Наука, 1964. – С. 60.
4. Препаративная органическая химия / Под общ. ред. д.х.н. Н.С. Вульфсона. – М., Л.: Химия, 1964. – С. 860.
5. С. Сиггва., Дж.Г. Хана. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – С. 300.