

УДК 547.568.1

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г.И. Зорина, Г.М. Курунина, Г.М. Бутов

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, г. Волжский,

✉ butov@volpi.ru; galina1@mail.ru

В работе представлены результаты по гидрированию бензальдегида, масляного, изомасляного альдегидов в этаноле на скелетном никелевом катализаторе. Реакция протекает с уменьшающейся во времени скоростью. По скорости гидрирования вещества можно расположить в ряд:

бензальдегид > масляный альдегид > изомасляный альдегид.

Ключевые слова: гидрирование, альдегиды, катализатор, скорость.

LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF ALDEHYDES ON THE SKELETAL NICKEL CATALYST

G. I. Zorina, G. M. Kurunina, G.M. Butov

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) of Volgograd State Technical University,

✉ butov@volpi.ru; galina1@mail.ru

Results are presented in work on hydrogenation benzaldehyd, oil and isoil aldehydes in ethanol on skeleton nickel catalyst. The reaction runs with reducing with at time velocity. On velocities hydrogenation material possible to dispose in row:

benzaldehyd > oil aldehyd > isoil aldehyd.

Keywords: hydrogenation, aldehydes, the catalyst, velocity.

Интенсификация процесса получения спиртов, как важнейшего сырья в промышленности органического синтеза, способствует разработке эффективных и селективных катализаторов гидрирования альдегидов. Скелетные никелевые катализаторы используются в реакциях жидкофазного гидрирования нитрилов [1], получения аминов для получения лекарственных препаратов [2] и 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола [3].

В данной работе представлены результаты по гидрированию бензальдегида, мас-

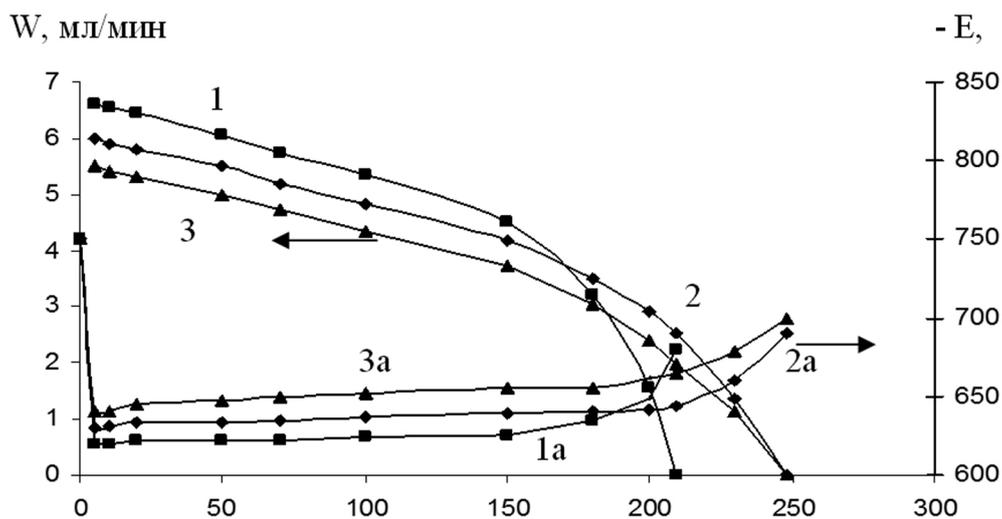
ляного, изомасляного альдегидов в этаноле на скелетном никелевом катализаторе.

Реакцию гидрирования альдегидов изучали потенциометрическим методом в стеклянном термостатированном сосуде «утка», с одновременным контролем потенциала катализатора на лабораторной установке, схема которой представлена в работе [4]. Скорость гидрирования оценивали по количеству водорода, поглощенного в минуту в расчете на 1,0 г сплава. Для каждого опыта брали 1,0 г катализатора, 1,0 мл альдегида и 25,0 мл этилового спирта. Реакцию

проводили при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ и нормальном давлении водорода.

Для изучения скорости гидрирования бензальдегида, масляного, изомаляного альдегидов был приготовлен скелетный никелевый катализатор. Методика активации скелетного катализатора заключается в выщелачивании 1,0 г катализатора в 80 мл 20% раствора едкого натра при $95-100^\circ\text{C}$ с последующей отмывкой выщелоченного порошка до нейтральной среды. Поверхность катализаторов определяли по хемосорбции водорода.

На рисунке представлены типичные кинетические и потенциметрические кривые гидрирования бензальдегида, масляного, изомаляного альдегидов на скелетном никелевом катализаторе. По одной оси отложена скорость гидрирования вышеуказанных веществ (W), а по другой — потенциал гидрирования (E); по оси абсцисс указан объем поглощенного водорода (V). Для всех альдегидов объем поглощенного водорода практически соответствует теоретическому, что предполагает количественное гидрирование изучаемых альдегидов.



Гидрирование альдегидов: бензальдегида (1), масляного (2), изомаляного (3) в этаноле при 20°C на Ni-ск катализаторе

Из представленных на рисунке данных видно, что гидрирование альдегидов протекает с постоянно уменьшающейся скоростью на протяжении всего процесса. Регулярное уменьшение скорости гидрирования может быть объяснено тем, что на активных центрах скелетного никелевого катализатора происходит конкурентное взаимодействие

исходных молекул (бензальдегида, масляного, изомаляного альдегида) и продуктов реакции (бензилового, бутилового и изобутилового спиртов). Кроме того, на поверхности катализатора происходит адсорбция не только участников реакции, но и этилового спирта, являющегося средой, что также способствует затормаживанию процесса

гидрирования. По скорости гидрирования вещества можно расположить в ряд:

бензальдегид > масляный альдегид > изо-
масляный альдегид.

Полученные результаты по исследованию скорости гидрирования изучаемых альдегидов подтверждаются потенциалом насыщения катализатора водородом, который для скелетного никелевого катализатора в начальный момент времени составляет 750 мВ. При введении в зону реакции гидрируемых веществ происходит смещение потенциала, что свидетельствует о конкурентной адсорбции молекул водорода и гидрируемых альдегидов. При этом падение потенциала при гидрировании бензальдегида, масляного и изомаляного альдегидов составляет соответственно 130, 120 и 110 мВ. Во всех случаях при завершении процесса гидрирования потенциал катализаторов не достигает значения обратимого водородного из-за необратимой адсорбции продуктов гидрирования альдегидов (бензилового, бутилового и изобутилового спиртов) и этилового спирта, находящихся в реакционной

среде, что, по-видимому, объясняет причину падения скорости гидрирования вышеуказанных альдегидов.

Список литературы

1. Гёбёлёш Шандор (HU), Фаши Андраш (HU), Марштфальви Йожеф (HU), Миллиан Ласлоне (HU). Способ получения первичных аминов гидрированием нитрилов // Патент № 2292333 РФ. 2007.

2. Щелкунов А. В. (KZ), Бекенова У.Б. (KZ), До С. В. (KZ), Щелкунов С.А. (RU). Способ получения аминов//Патент № 2218325 РФ. 2003.

3. Лефедова О.В. (RU), Немцева М.П. (RU), Улитин М. В. (RU) Гостикин В.П.(RU), Беляев В. Л.(UA), Гончаренко Л.К. (RU). Способ получения 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола // Патент № 2107684 РФ. 1998.

4. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Каблов В.Ф., Попов Н.И., Курунина Г.М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов// Нефтехимия и нефтепереработка. — 2003. — № 5. — С. 29–32.