

Кадыркулов У.С.

## ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫХ Cu-Zn МИКРОПОРОШКАХ

УДК: 541.128+669.2/8 (04)

*В работе исследованы особенности жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты на электроэрозионных Cu-Zn микропорошках. Рассмотрены физико-химический, фазовый состав, морфология и микроструктура частиц микропорошков Cu-Zn сплавов полученных в средах гексан и этанол. Установлено, что аморфные Cu-Zn микропорошки, полученные в среде этанола наиболее каталитически активны.*

*In this work it was investigated the features of maleinic acid hydro processing on the electroerosive Cu-Zn micropowders.*

*It was studied physico-chemical and phase composition, morphology and particles microstructure of micropowders of Cu-Zn alloys, produced in hexane and ethanol media. It was approved; that amorphous Cu-Zn micropowders produced in ethanol is most catalytically active.*

**ВВЕДЕНИЕ.** В патенте [1], был предложен простой и эффективный электроэрозионный способ получения тонкодисперсных порошков Cu-Zn сплавов (латуней), пригодных для применения в качестве компонентов высоко-температурных припоев, применением в качестве жидкой реакционной среды различных спиртов и их смесей.

Особенность данных микропорошковых сплавов - высокая дисперсность с преобладанием частиц микронных и субмикронных размеров в сочетании с низким испарением цинка при высоких температурах, обусловленное образованием защитных пассивационных слоев окиси цинка на частицах сплава, что выгодно отличает их от порошков латуней получаемых другими известными способами, включая электроискровую обработку сплавов в углеводородах типа керосина, распыление расплавов дуговым разрядом или газами.

Особый интерес Cu-Zn сплавы представляют каталитические материалы для осуществления различных химических процессов, в том числе в форме тонкодисперсных порошков для проведения жидкофазных реакций. В работе [2] показано, что медь-цинковая пара проявляет исключительную селективность и удивительный синергетический каталитический эффект в процессе синтеза метанола из CO и H<sub>2</sub>, позволяющий проводить реакцию при низких температурах и давлении.

На основании выше изложенного несомненный практический интерес представляет исследование каталитических свойств электроэрозионных медно-цинковых микропорошков. Условия получения микропорошковых сплавов существенно влияют на физико-химические

характеристики частиц (распределение химических элементов по профилю отдельных частиц, внутреннее строение частиц - наличие полостей, пористости и т.п., структура - кристаллическая или аморфная, вид и плотность кристаллических дефектов, фазовый состав). Особый интерес вызывает сравнение каталитической активности медно-цинковых сплавов полученных электроэрозионной обработкой в различных средах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Для исследований были выбраны 2 серии электроэрозионных микропорошков Cu-Zn сплава, полученных в гексане (углеводород парафинового ряда) и этаноле. Они являются наиболее характерными для сравнения отличительных особенностей. При применении более высокомолекулярных или ароматических углеводородов и спиртов, металлические порошки начинают загрязняться примесью свободного углерода (сажи) в заметных количествах, а это искажает истинные каталитические свойства металлической пары.

Процесс получения аморфных порошков сплавов был разработан на лабораторной установке гранульного типа периодического действия генератором электрических импульсов на базе тиристора ТЧ-100, с частотой следования импульсов 50 Гц, ёмкостью разрядного контура 10 мкФ, питающем напряжением 220 В.

Используемые исходные материалы: латунь марки Л-62 с содержанием цинка 38% и примесью других металлов менее 0,5% в виде гранул габаритами 5 - 15мм; гексан марки "хч", 95% этиловый спирт марки ректификат. Токоподводящие электроды были изготовлены из той же марки латуни. Порошки синтезированных сплавов отделялись от жидкой среды центрифугированием и высушивались при комнатной температуре.

Исследование морфологии и микроструктуры порошковых частиц проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL SuperProbe 733 и оптического металлографического микроскопа МИМ-7В. Рентгенофазовый анализ по методу порошка проводился на рентгеновском аппарате ДРОН-3 (CuKα и CoKα излучение).

Для определения наличия каталитических свойств электроэрозионных Cu-Zn сплавов в качестве простой и надежной модельной реакции исследовался процесс жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты и малеината натрия. Для этого применялись 1% - их растворы в этаноле и воде. В качестве исходных реагентов

использовались малеиновая кислота марки "чда", малеинат натрия, приготовленного нейтрализацией кислоты по конго красному карбонатом натрия марки "хч", 95% - этиловый спирт ректификат, бидистиллированная вода. Процесс проводился в течение 2-х часов для каждой серии экспериментов однотипно в трехгорлой 100 мл колбе с обратным холодильником при комнатной температуре, при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой для достижения равновесия протекания реакции. Процесс гидрирования осуществлялся путем пропускания водорода, полученного разложением химически чистого цинка 20% серной кислотой ("хч") без избыточного давления со скоростью ~ 1 л/мин. Далее раствор фильтровали через фильтр Шотта и подвергали анализу методом тонкослойной хроматографии. Часть раствора выпаривали под вакуумом. Затем определялась форма и вид кристаллов и температура плавления сухого остатка под микроскопом марки "Боэтиус". Тонкослойная хроматография проводилась на пластинах Silufol, 200x200 мм, состав системы растворителя: бензол ÷ диоксан ÷ ледяная уксусная кислота (90÷25÷4) [4-6]. Проявление хроматограмм производилось водно-спиртовым раствором бромфенолового синего (дикарбоновые кислоты и их производные проявляются в виде желтых пятен на красно-фиолетовом фоне).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Электронно-микроскопические и металлографические исследования различных фракций сплава показали преимущественное содержание частиц субмикронных и микронных размеров от 0,4 мкм до 10 мкм сферической формы (Рис. 1). Отличительной особенностью сплавов является наличие полых и многослойных частиц (Рис.2). Частицы хрупкого разрушения отсутствуют.

Вывод: Установлена высокая каталитическая активность электроэрозионных Cu-Zn порошковых сплавов в процессах жидкофазного гидрирования, при этом показано влияние аморфной структуры на увеличение каталитической активности.

Фазовый состав микропорошков полученных в различных средах отличительны друг от друга. Рентгенофазовый анализ показал, что Cu-Zn микропорошок полученный в среде гексана представляет собой двухфазную  $\alpha$ - $\beta$  латунь быстрозакалённой модификации, с примесью свободного углерода и твердых растворов углерода в металле, в то время как исходная латунь представляет собой однофазную  $\alpha$ -латунь.

При рентгеноструктурном исследовании, Cu-Zn микропорошки полученные в среде этанола, оказались абсолютно рентгеноаморфны.

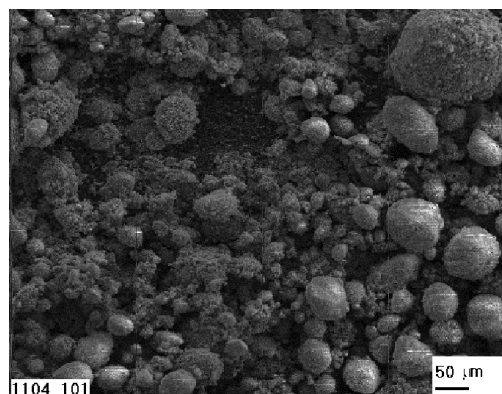


Рис.1 Конгломераты тонкодисперсных частиц продукта эрозии латуни в этаноле. (Сканирующая электронная микроскопия).

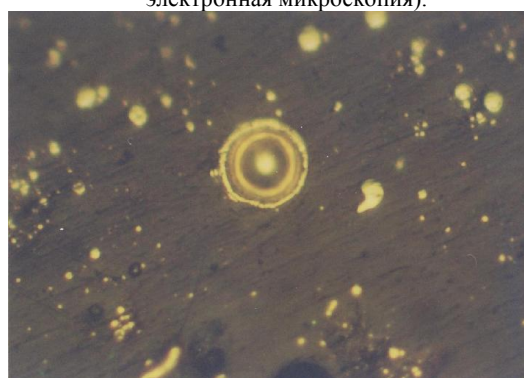


Рис.2 Микрошлиф частицы эрозии латуни в этаноле. (Оптическая микроскопия, увеличение x500).

При термообработке микропорошки кристаллизуются с образованием  $\alpha$ - $\beta$  (Cu-Zn) фазу, с небольшим количеством окиси цинка.

Полученные экспериментальные данные показали высокую каталитическую активность Cu-Zn сплавов, полученных электроэрозией металла в различных средах. Они способны применяться при гидрировании малеиновой кислоты для получения янтарной кислоты, значительно ускорять этерификацию малеиновой кислоты в среде этанола (Рис.3).

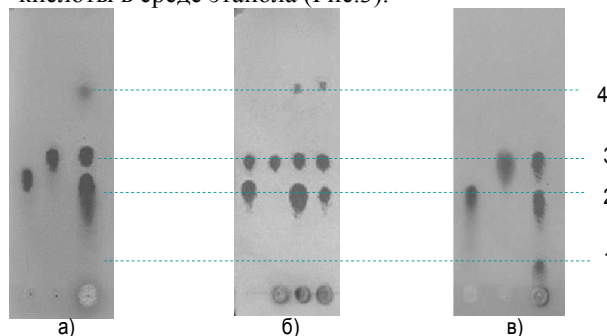


Рис. 3 Тонкослойная хроматография продуктов гидрирования малеиновой кислоты на Cu-Zn микропорошках полученных электроэрозией.

Порядок увеличения Rf: 1-яблочная кислота, 2-малеиновая кислота, 3-янтарная кислота, 4-эфир малеиновой кислоты.

а) Эталон и продукт гидрирования малеиновой кислоты Cu-Zn микропорошком электроэрозионно обработанного в этаноле.

б) Эталон и продукты гидрирования малеината натрия Cu-Zn микропорошками полученных в различных жидких средах.

в) Эталон и малеинат натрия механически перемешанная на воздухе Cu-Zn микропорошком электроэрозионно обработанного в этаноле.

Установлено, что порошок Cu-Zn сплава, полученный электроэрозией в этаноле, способен гидрировать малеиновую кислоту в этаноле при пропускании водорода с высокой селективностью и выходом до янтарной кислоты без образования сложных эфиров этанола и малеиновой кислоты.

Кроме того, он способен проводить гидрирование без подачи водорода при простом интенсивном механическом перемешивании растворов малеиновой кислоты в этаноле и воде, причем в последнем случае наряду с гидрированием происходит и процесс гидратации с образованием яблочной кислоты.

Такая высокая каталитическая активность данного сплава, несомненно, является следствием его аморфной структуры, обеспечивающей

высокую удельную плотность дефектов, которая является каталитически активными центрами.

#### Литература:

1. Пат. №785 (KG) Способ получения порошков латуни / Дильдаев Н.С., Кадыркулов У.С.– Заявка № 20030151.1.–08.10.03; Зарегистрирована 31.05.05. – 12 с.
2. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО.– М.: Мир, 1987.–248 с.
3. Hassan S.A., Rizk S.S. Catalytic and surface characteristics of freshly prepared and sintered samples of Cu/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst used in decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and hydrogenation of maleic acid // Egypt. J. Chem.– 1979. – No 6.–p. 467-478.
4. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1954.–с. 71-72.
5. Хроматография на бумаге. /Под ред. И.М.Хайна и К.Мацека.-М.: Изд-во иностр. лит.-ры.- с.244-246.
6. Кибардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии. - М.:Химия, 1978.-с.55-56.
7. Кильдибекова Г.А., Завьялов С.А., Михайленко С.Д. Влияние жидкой фазы на спилlover водорода // Кинетика и катализ.–1995.– №2.–с. 280-284.

Рецензент: член-корр. НАН КР, д.хим.н., профессор *Пищугин Ф.В.*